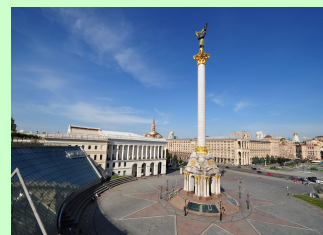
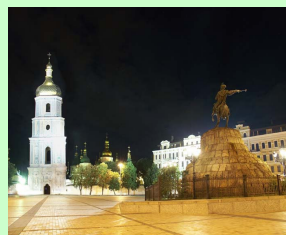
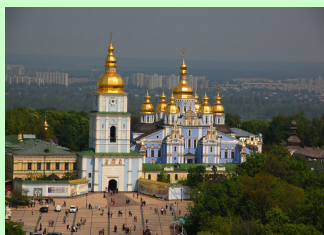




ХІІ УКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ З ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПЛУК

18 – 21 жовтня 2010, Київ

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ



Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України



XII UKRAINIAN CONFERENCE ON MACROMOLECULES

**October 18 – 21, 2010
Kyiv**

BOOK OF ABSTRACTS

Організатори Organizers



**Національна академія наук України
National Academy of Sciences of Ukraine**

вул. Володимирська, 54
01601 Київ, Україна
Ел. адреса: prez@nas.gov.ua
Інтернет-сторінка: <http://www.nas.gov.ua/>



**Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine**

Харківське шосе, 48
02160 Київ, Україна
Ел. адреса: ihvsnas@i.com.ua
Інтернет-сторінка: <http://www.macromol.kiev.ua/>



**Українське хімічне товариство ім. Д.І. Менделєєва
D.I. Mendeleev Ukrainian Chemical Society**

вул. Генерала Наумова 17
03164 Київ, України

**Наукова рада НАН України з проблеми «Хімія і
модифікація полімерів»
NASU Scientific Board on Polymer Chemistry and
Modification**

Програмний комітет / Program Committee

Голова	академік НАН України, проф. Є.В. Лебедєв (Київ)
Члени Програмного комітету	чл.-кор. НАН України, проф. Ю.Ю. Керча (Київ)
	чл.-кор. НАН України, проф. В.В. Шевченко (Київ)
	проф. М.М. Братичак (Львів)
	проф. М.В. Бурмістр (Дніпропетровськ)
	проф. Ю.П. Гетьманчук (Київ)
	проф. Ю.Ф. Забашта (Київ)
	проф. А.М. Каратєєв (Харків)
	проф. Б.С. Колупаєв (Рівне)
	проф. В.О. Пахаренко (Київ)
	проф. В.Г. Сиромятников (Київ)
	проф. М.М. Солтис (Львів)
	проф. О.В. Суберляк (Львів)
	проф. Ф.Г. Фабуляк (Київ)
	проф. В.В. Шибанов (Львів)
	проф. М.І. Шут (Київ)

Організаційний комітет / Organizing Committee

Голова	академік НАН України, проф. Є.В. Лебедєв (Київ)
Заступники голови	д.х.н. Ю.В. Савельєв (Київ)
	д.ф.-м.н. В.В. Клепо (Київ)
Секретар	к.х.н. О.Л. Толстов (Київ)
Члени Організаційного комітету	чл.-кор. НАН України, проф. М.С. Слободяник (Київ)
	проф. В.Л. Авраменко (Харків)
	проф. С.А. Воронов (Львів)
	проф. І.С. Волошановський (Одеса)
	проф. О.Ю. Колендо (Київ)
	проф. В.М. Михальчук (Донецьк)
	д.х.н. О.О. Бровко (Київ)
	д.х.н. С.В. Рябов (Київ)
	к.х.н. В.Д. Мишак (Київ)
	В.В. Вишневецька (Київ)

Локальний організаційний комітет / Local Organizing Committee

к.х.н. О.Л. Толстов	к.б.н. Д.В. Кулєш
к.х.н. І.М. Бей	к.х.н. А.М. Дьякова
м.н.с. А.С. Бубнова	к.х.н. М.А. Гуменна



2010

XII УКРАЇНЬСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ З ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПЛУК «ВМС-2010»

18 – 21 жовтня 2010

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

НАУКОВА ПРОГРАМА

День 1: 18 жовтня 2010

09:00 – 17:00	Реєстрація учасників
13:00	Екскурсія

День 2: 19 жовтня 2010

09:00 – 10:00	Реєстрація учасників	
10:00 – 10:10	Відкриття конференції. Вступне слово Голови організаційного комітету Лебедєва Є.В.	
10:10 – 10:35	Савельєв Ю.В. Полімерні матеріали як фактор захисту навколишнього середовища [с. 1]	
10:35 – 11:00	Клепко В.В. Полімерні наноккомпозити: теорія і експеримент [с. 2]	
11:00 – 11:20	Перерва	
	Хімія, технологія і застосування полімерів (Конференц-зал 1; 3 поверх)	Фізика і фізико-хімія полімерів (Конференц-зал 2; 1 поверх)
11:20 – 11:40	Голова – Шевченко В.В. Сиром'ятніков В.Г. , Савченко І.О., Синюгіна А.Т., Колендо О.Ю., Линець Л.П. Полімерні комплекси з літєвим зв'язком [с. 3]	Голова – Солтис М.М. Мамуня Є.П. , Левченко В.В., Лебедєв Є.В., Voiteux G. Структура і електричні властивості полімерних сумішей, які вміщують електропровідний наповнювач [с. 29]
11:40 – 12:00	Суберляк О.В. , Семенюк Н.Б., Скорохода В.И. Вплив природи ініціуювальних систем на закономірності суспензійної матричної полімеризації метакрилатів [с. 4]	Стухляк П.Д. , Добровір І.Г., Букетов А.В. Дослідження міжфазової взаємодії при структуроутворенні епоксикомпозитних матеріалів [с. 30]
12:00 – 12:20	Грищенко В.К. , Бусько Н.А., Баранцова А.В., Гудзенко Н.В., Сільченко Ю.О., Кочетова Я.В. Синтез та дослідження властивостей функціоналізованих моно- і поліазоініціаторів, реакційноздатних олігомерів та блоккополімерів [с. 5]	Будішевська О.Г. , Кудіна О.О., Хоменко О.І., Воронов С.А. Гребінчаті амфіфільні кополімери та їх самоорганізація у нанореактори синтезу наночастинок срібла [с. 31]
12:20 – 12:40	Швед Е.М. , Синельникова М.А., Беспалько Ю.Н., Колодина Л.А., Затурка А.Н., Олейник Н.М. Влияние природы ангидридов и комплексов аминов с трифторидом бора на свойства эпоксидных композиций [с. 6]	Barabanova A.I. , Shevnnin P.L., Askadskii A.A., Priakhina T.A., Zavin B.G., Vygodskii Ya.S., Philippova O.E., Khokhlov A.R. Preparation of nanomaterials based on traditional polymers [с. 32]
12:40 – 13:00	Карабанова Л.В. , Берштейн В.А., Lloyd A.W., Mikhalovsky S.V. Наноккомпозиты на основе многокомпонентной полиуретан/поли(2-гидроксиэтилметакрилатной) полимерной матрицы и синтетических наноалмазов [с. 7]	Штомпель В.І. , Саса Б.С., Керча Ю.Ю. Структурна організація поліелектролітичних комплексів на основі Na-карбоксиметилцелюлози та поліетиленіміну або поліетиленімінохлориду [с. 33]
13:00 – 14:00	Перерва (обід)	
14:00 – 14:20	Голова – Сиром'ятніков В.Г. Шевченко В.В. , Kharlampieva E., Kozlovskaya V., Tsukruk V.V. Наноккомпозитные мембраны на основе шелка, наполненные олигосилсесквиоксанами и монтмориллонитом [с. 8]	Голова – Мамуня Є.П. Солтис М.М. , Петришин Р.С., Яремко З.М. Вплив поліметакрилової кислоти на електроповерхневі властивості суспензій діоксиду титану [с. 34]

14:20 – 14:40	Розенцвіт В.А., Зиганшина Э.Ф., Козлов В.Г., Борейко Н.П. Катионная полимеризация изопрена под действием галогенидов цинка [с. 9]	Желтоножська Т.Б., Парцевська С.В., Федорчук С.В., Пермякова Н.М., Гомза Ю.П., Клепко В.В. Міцелярні наноконтейнери для токсичних лікарських препаратів на основі гетерополімерних систем [с. 35]
14:40 – 15:00	Токарев В.С., Шевчук О.М., Воронов С.А. Міжфазні реакції функціональних олігомерів, як метод створення nanoшарів і композитних матеріалів [с. 10]	Хижняк С.Д., Пахомов П.М., Комаров П.В., Овчинников М.М. Супрамолекулярные полимерные гидрогели на основе L-цистеина и AgNO ₃ для медицинских целей [с. 36]
15:00 – 15:20	Fainleib A. Polycyanurate based nanocomposites [с. 11]	Гомза Ю.П., Клепко В.В. Рентгенографічні методи діагностики органо-неорганічних нанокompозитів [с. 37]
15:20 – 15:40	Мишак В.Д. До проблеми рециклінгу полимерних відходів в Україні [с. 12]	Олійник В.В., Кондратов С.О. Узагальнена модель рівноважної поліконденсації [с. 38]
15:40 – 16:00	Грекова А.В., Иванченко П.А., Сейфуллина И.И., Хитрич Н.В. Влияние N,N-диэтилдитиокарбаматов 3d-металлов на инициирование полимеризации стирола третичными гидропероксидами [с. 13]	Пискарев М.С., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Шмакова Н.А., Кузнецов А.А. Изменение свойств поверхности пленок полифторолефинов в разряде постоянного тока [с. 39]
16:00 – 17:00	Стенова сесія I	
18:00	Банкет	

День 3: 20 жовтня 2010

09:00 – 09:30	Реєстрація учасників	
	Хімія, технологія і застосування полімерів (Конференц-зал 1; 3 поверх)	Фізика і фізико-хімія полімерів (Конференц-зал 2; 1 поверх)
09:30 – 09:50	Голова – Савельєв Ю.В., Братичак М.М. Нові реакційноздатні олігомери на основі епоксидних смол [с. 14]	Голова – Клепко В.В., Возняковский А.П. Особенности расчета физико-химических параметров наногетерогенных полимерных систем (метод ОГХ) [с. 40]
09:50 – 10:10	Makuska R., Krivorotova T., Visnevskij C. Synthesis of charge-containing polymeric brushes by living radical polymerization techniques [с. 15]	Бровко О.О., Сергеева Т.А. Аналітичні тест-системи на основі молекулярно-імпринтованих полімерів [с. 41]
10:10 – 10:30	Рожнова Р.А. Біологічно активні полімерні матеріали в медицині [с. 16]	Цебренько М.В., Резанова Н.М., Мельник І.А., Готфрід А.О. Фізико-хімічні закономірності одержання нанопоповнених поліпропіленових мікроволокон [с. 42]
10:30 – 10:50	Белов Г.П. Синтез и свойства чередующихся соолигомеров и сополимеров монооксида углерода с олефинами или диенами [с. 17]	Парцевська С.В., Желтоножська Т.Б., Пермякова Н.М. Диблоккополімери за участю метоксиполіетиленоксиду і полі(ε-капролактону) та наноконтейнери на їх основі для лікарських препаратів [с. 43]
10:50 – 11:10	Лугова Г.О., Михальчук В.М., Гуртовий Д.В., Карат Л.Д., Білошенко В.О. Епоксидно-полісилоксанові композити ангідридного твердіння, одержані з використанням ацетилацетонатів металів [с. 18]	Колупасєв Б.С., Гудь В.М., Малиновський Є.В. Дослідження сорбційних властивостей гнучколанцюгових аморфних полімерів опромінених ²²⁶ Ra [с. 44]
11:10 – 11:30	Перерва	
11:30 – 11:50	Голова – Братичак М.М., Каратєєв А.М., Літвінов Д.О., Пантелєєва Л.В. Синтез полімерів з поновлювальної сировини [с. 19]	Голова – Бровко О.О., Iwan A., Palewicz M., Hreniak A., Sikora A. Thermal and opto(electrical) properties of poly(azomethine)s with aliphatic chains [с. 45]
11:50 – 12:10	Shurygina M.P., Arsen'ev M.V., Markina O.V., Druzhkov N.O., Kulikova T.I., Dolgonosova A.Yu., Bubnov M.P., Chesnokov S.A., Chercasov V.K. Synthesis of new benzoquinone-methacrylates [с.20]	Малєжик П.М., Шут М.І., Січкап Т.Г., Зазимко Н.М. Ефекти анізотропії структури та фізико-механічних характеристик епоксидних полімерів, затверджених у постійному магнітному полі [с. 46]

12:10 – 12:30	Жильцова С.В., Михальчук В.М., Гомза Ю.П., Клепо В.В., Бабкіна Н.В., Григоренко Т.І., Білошенко В.О. Синтез, структура і властивості епоксидно-силоксанових нанокомпозитів ангідридного твердіння [с. 21]	Лисенков Е.А., Гомза Ю.П., Клепо В.В. Вплив органо модифікованого монтморилоніту на структуру та властивості систем на основі полі етиленгліколю та LiClO ₄ [с. 47]
12:30 – 12:50	Бойко В.П., Грищенко В.К. Интенсификация процесса полимеризации и регулирование функциональности олигодиенов с концевыми функциональными группами смесями растворителей и инициаторов [с. 22]	Матковська О.К., Мамуня Є.П., Давиденко В.В., Шандрюк М.І., Зінченко О.В. Теплофізичні характеристики полімерів основи епоксидіанової смоли та гетерополікислот [с. 48]
12:50 – 13:10	Кузнецов А.А., Семенова Г.К. Перспективные термостойкие полимерные связующие для композиционных материалов [с. 23]	Лукашев В.К., Старикова Т.Н., Онда В.И. Исследование структурно-плотностных характеристик нитратов целлюлозы, гранулируемых лаковым способом [с. 49]
13:00 – 14:00	Перерва (обід)	
14:00 – 14:20	Голова – Каратеев А.М., Григорьева О.П. О влиянии функционализации компонентов термопластичных псевдо-ВПС на состав смешанных микрофаз и кажущуюся энергию активации релаксационных процессов [с. 24]	Голова – Михальчук В.М., Актан О.Ю. В'язкопружність, обумовлена структурними переходами в полімерних системах [с. 50]
14:20 – 14:40	Мищук Е.А., Травинская Т.В., Савельев Ю.В. Изучение деструкции полимерных материалов под влиянием микрофлоры грунта [с. 25]	Фоменко А.О., Клепо В.В., Гуменна М.А., Шевченко В.В. Вплив функціоналізації ПОСС на структуру гібридних матеріалів [с. 51]
14:40 – 15:00	Зайцева В.В., Тюріна Т.Г., Штонда А.В. Мультикомпонентна кополімеризація систем на основі N-вінілпіролідону [с. 26]	Хавунко О., Медведевських Ю. Градієнтна залежність в'язкості розплавів полістиролу [с. 52]
15:00 – 15:20	Шевчук А.В. Синтез и свойства аминоксодержащих олигоэфиров [с. 27]	Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Бровко О.О., Давиденко В.В., Мишак В.Д., Левченко В.В., Сировець А.П. Теплофізичні дослідження та аналіз центру колективного користування науковими приладами IXBC НАН України [с. 53]
15:20 – 15:40	Глоба А.И., Крутько Э.Т. Синтез и исследование физико-механических и термических свойств полиимидов, модифицированных гидроксилсодержащими олигомерами [с. 28]	Тхоренко С.С. Оборудование для физико-химических исследований полимерных материалов и композитов на макро- и наноуровне, компания Интертек Корпорэйшн (Intertech Corporation) [с. 54]
15:40 – 17:00	Стендова сесія II	
17:00	Закриття конференції	

День 4: 21 жовтня 2010**Від'їзд учасників**

Стендова сесія I (19 жовтня 2010)

	Стор.
1. Скакун Ю.В., Іщенко С.С. Властивості органо-неорганічних композицій на основі модифікованого яблучною кислотою силікату натрію	55
2. Косянчук Л.Ф., Ігнатова Т.Д., Антоненко О.І. Кінетика утворення компонентів при формуванні <i>in situ</i> наповнених сумішей лінійних поліуретану і полістиролу	56
3. Будішевська О.Г., Соломко Н.Ю., Попадюк А.І., Штомпель В.І., Воронов С.А. рН-Залежні гідрогелі на основі кополімерів хітозану і полівінілпіролідону для транспортування ліків	57
4. Малишева Т.Л., Головань С.В. Наноструктуровані термоеластопласти на основі полімерних сумішей	58
5. Малишева Т.Л., Головань С.В. Полімер-полімерні нанокомпозити	59
6. Ігнатова Т.Д., Косянчук Л.Ф., Маслак Ю.В. Фазове розділення при формуванні <i>in situ</i> наповнених сумішей лінійних поліуретану і полістиролу	60
7. Гуменная М.А., Стрюцкий А.В., Фоменко А.А., Золотарев А.Р., Клименко Н.С., Шевченко В.В. Сегментированные полиэфируретаны на основе смеси олигосилсесквиоксанов, содержащей гидроксильные группы и четвертичные атомы азота	61
8. Чорна В.М., Тодосійчук Т.Т., Менжерес Г.Я. Вплив молекулярної маси на кінетику адсорбції з розчинів сумішей полімерів різної термодинамічної гнучкості	62
9. Сироватка Л.О., Бортницький В.І., Комлякова О.М. Змашувальні властивості і термостабільність ріпакової олії за наявності добавки комплексної металвмісної сполуки	63
10. Ярова Н.В., Алексеева Т.Т. Залежність теплофізичних властивостей послідовних напів-ВПС від густини зшивки поліуретанової сітки	64
11. Будзінська В.Л., Іщенко С.С., Лебедєв Є.В. Композиційні матеріали на основі неорганічних та органічних олігомерів	65
12. Косянчук Л.Ф., Яровая Н.В., Бабкина Н.В., Антоненко О.И., Киндрась Ю.В. Особенности релаксационных свойств сформированных <i>in situ</i> наполненных смесей линейных полиметилметакрилата и полиуретана разной химической природы	66
13. Николайчик А.В., Прокопчук Н.Р., Николайчик И.В. Углеродные нанотрубки – эффективный модификатор поликонденсационных лакокрасочных материалов	67
14. Ткаченко И.М., Шекера О.В., Шевченко В.В. Синтез фторсодержащего аминотетраметилметилметакрилата и полимеров на его основе	68
15. Сидоренко А.В., Ткаченко И.М., Шекера О.В., Шевченко В.В. Новые фторсодержащие азобисфенолы: синтез и характеристика	69
16. Starostenko O.M., Grigoryeva O.P., Fainleib O.M., Youssef B., Saiter J.-M., Grande D. Structure-properties relationships for polycyanurate/epoxy-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites	70
17. Старостенко О.М., Григор'єва О.П., Файнлейб О.М. Синтез та дослідження напів-ВПС на основі радіаційно активованого вторинного поліпропілену та регенованої вторинної гуми	71
18. Бодюл Н.С., Брей В.В. Олигомеризация тетрагидрофурана на твердых кислотных катализаторах	72
19. Бабкина Н.В., Алексеева Т.Т., Киндрась Ю.В. Использование компатибилизаторов для регулирования демпфирующих свойств взаимопроникающих полимерных сеток	73

20.	Волошановський І.С., Шевченко О.В., Буренкова К.В. Деякі аспекти використання вініл- β -дикетонів та їх металокомплексів в процесах радикальної полімеризації	74
21.	Шевченко О.В., Гомза Ю.П., Буренкова К.В., Волошановський І.С. Дослідження структури макрохелатів з β -дикарбонільними фрагментами	75
22.	Андрющенко Л.А., Тарасов В.О., Бедрик О.І., Власова І.Д., Зеня І.М., Непокупна Т.О., Шпилінська О.Л. Сцинтиляційні композиційні матеріали на основі епоксидної матриці	76
23.	Волошина Л.І., Андрющенко Л.А., Власова І.Д., Тарасов В.О. Композиційні сцинтиляційні матеріали на основі полімерних матриць	77
24.	Андрюшина О.С., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А. Синтез поліуретансечовин на основі макродізоціаната, діамінів різної хімічної будови та фолієвої кислоти, фізико-хімічні та фізико-механічні дослідження	78
25.	Шило А.Е., Гаєрилова В.С., Григоренко Т.И., Остапюк С.Н., Ткач В.Н. Изменение структуры переходного слоя между полимерным покрытием и титановым сплавом в процессе холодного пластического деформирования	79
26.	Горбунова Н.О., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А. Розробка поліуретан-епоксидних композиційних матеріалів, що містять в своєму складі стрептоміцин	80
27.	Галатенко Н.А., Бондаренко П.О. Эпоксидно-кремнийорганическая матрица для имплантатов с ферроценом	81
28.	Кондратов С.О., Шийчук О.В., Сиротінська І.Д. Розподіл продуктів заміщення у дендрімерах	82
29.	Горбачова Т.Є., Андрющенко Л.А., Бедрик О.І., Тарасов В.О. Кремнійорганічні сцинтиляційні матеріали для детектуючих пристроїв	83
30.	Прокопенко В.М., Галаган Р.Л., Мінаєв Б.П., Дрижак А.С. Полімеризація тіоціан-похідних гідрохінону	84
31.	Семенов И.В., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А. Плазмохимический синтез полимера из 1-нафтиламина	85
32.	Свидченко Е.А., Сурин Н.М., Кузнецов А.А., Чмутин И.А. Методика ускоренных испытаний полипропиленовых пленок, деградирующих в окружающей среде	86
33.	Янович І.В., Ахранович О.Р., Савельєв Ю.В. Модельні системи на основі природних вуглеводів	87
34.	Батуашвили М.Р., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Шмакова Н.А., Кузнецов А.А. Модифицирование свойств поверхности пленок сополимера тетрафторэтилена с этиленом в разряде постоянного тока	88
35.	Пінчук-Ругаль Т.М., Дмитренко О.П., Куліш М.П., Грабовський Ю.Є., Стрельчук В.В., Ругаль О.Г., Стефурак М.В., Лазаренко М.М., Заболотний М.А., Шлапацька В.В., Шут М.І. Радіаційна модифікація фізико-механічних властивостей композитів полівінілхлориду з багатостінними вуглецевими нанотрубками	89
36.	Шуляк И.В., Грушова Е.И., Семенченко А.М. Термодинамические характеристики разбавленных растворов полимерных поверхностно активных веществ	90
37.	Стрюцкий А.В., Гуменная М.А., Лысенков Э.А., Золотарев А.Р., Клименко Н.С., Шевченко В.В. Органо-неорганические протонпроводящие мембраны для топливных элементов, полученные золь-гель методом	91
38.	Стрюцкий А.В., Лысенков Э.А., Золотарев А.Р., Гуменная М.А., Рудаков В.М., Клименко Н.С., Шевченко В.В. Органо-неорганические мембраны полученные золь-гель методом со свойствами литийпроводящих электролитов	92
39.	Лобко Є.В., Лисенков Е.А., Клепко В.В., Козак Н.В. Релаксаційні властивості епоксидних олігомерів з прищепленою мультипротонною мінеральною кислотою	93

40.	Филипович А.Ю., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Агеева В.В. Эпоксидные связующие для полимерных композиционных материалов	94
41.	Баранцова А.В., Шевченко В.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А., Фальченко З.В., Бубнова А.С. Реакційноздатні олігомери та полімери на основі рослинних олій	95
42.	Кулеш Д.В., Галатенко Н.А. Изучение биодеструкции полиуретановых композиций с противотуберкулёзным препаратом	96
43.	Шкавро З.Н., Кочкодан В.М., Березин А.С., Скорик Ю.А. Комплексообразование N-(2-карбоксиэтил)хитозана с ибупрофеном в очистке воды методом нанофльтрации	97
44.	Брыкова А.Н., Литвяков В.И., Савельев Ю.В. Создание стойких анионоактивных полиуретановых дисперсий	98
45.	Юрженко М.В., Мамуня Є.П., Паращенко І.М., Гладкий Е.П. Теплофізичні дослідження гібридних органо-неорганічних полімерних систем наповнених оксидами і дисперсними металами	99
46.	Агеева В.В., Остапюк С.Н. Относительная иницирующая эффективность олигомерных фотоинициаторов на основе бензофенона	100
47.	Гончар О.М., Савельев Ю.В. Композити на основі олігоуретанаакрилатів і модифікованого у різний спосіб монтморилоніту	101
48.	Борон Г.Ю., Берников Д.В., Серов В.Г., Робота Л.П., Савельев Ю.В. Композиты на базе органо-неорганических уретанмочевиносилсеквиоксановых полимеров и низкомолекулярных веществ органической и неорганической природы	102
49.	Вортман М.Я., Лемешко В.М., Вакулюк П.В., Фуртат І.М., Шевченко В.В. Гуанідинвісні олігомери як отверджувачі епоксидних смол	103
50.	Вортман М.Я., Тригуб С.О., Лемешко В.М., Вакулюк П.В., Фуртат І.М., Шевченко В.В. Модельна реакція між бутилгліцидиловим етером та гуанідинхлоридом	104

Стендова сесія II (20 жовтня 2010)

		Стор.
51.	Чуенко А.И., Суббота А.Г., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Жданова Н.Н. Защита резинотехнических изделий, изготовленных на основе вторичного сырья, от воздействия микроскопических грибов	105
52.	Мишак В.Д., Токар О.М., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Лебедев Є.В. Функціоналізація кополімеру етилену з вінілацетатом методом амінолізу	106
53.	Гресь О.В., Лебедев Є.В., Матюшов В.Ф. Відновлення йонів срібла аміногрупами полімера і одержання композитів	107
54.	Рябов С.В., Бойко В.В., Дмитрієва Т.В., Бортницький В.І., Комлякова О.М., Осташко В.В., Керча Ю.Ю. Дослідження методом піролітичної мас-спектрометрії комплексів включення між β-циклодекстрином та його похідними з органічними сполуками	108
55.	Дмитриева Т.В., Бортницкий В.И., Логвиненко П.Н., Сироватка Л.А. Некоторые механохимические процессы в гетерогенных системах полимер – поверхность твердого тела	109
56.	Сергеева Л.М., Гончарова Л.А., Бровко О.О., Матюшов В.Ф., Сергеева Т.А. Вплив хімічної структури сітки-матриці на селективність молекулярно-імпринтованих полімерів	110
57.	Алексеев О.М., Ткачов С.Ю. Дослідження властивостей водних розчинів натрію хлориду з моно- та полімерними домішками	111

58.	Робота Л.П., Кузьмак Н.А., Чумикова Г.Н., Марковская Л.А., Пархоменко Н.И., Савельев Ю.В. Особенности свойств и структуры медьсодержащих карбоксилатных полиуретанов	112
59.	Робота Л.П., Пархоменко Н.И., Литвяков В.И., Серов В.Г., Кузьмак Н.А., Савельев Ю.В. Свойства и структура полиуретанов, содержащих три(гидрокси)модифицированный монтмориллонит	113
60.	Робота Л.П. Получение, структура-свойства микробиологически активных полиуретанов	114
61.	Червінський Т.І., Яцишин О.І., Братичак М.М. Одержання епоксидно-олігомерних плівок у присутності пероксидної похідної ціанурової епоксидної смоли	115
62.	Жмурич П.Н., Коваленко В.В., Тицкая В.Д. Поведение флуоресцирующих комплексов Eu(III) в полимеризующейся среде стирола	116
63.	Червінський Т.І., Шуст О.В., Братичак М.М. Одержання на основі рідких продуктів піролізу вуглеводнів нафтополімерних смол з флуоресцентними групами	117
64.	Головань С.В., Матюшов В.Ф. Наноккомпозиты на основе полималеимидов и диоксида титана	118
65.	Гудзенко Н.В., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Бусько Н.А. Синтез и исследование функционализированных олигомеров	119
66.	Ласковенко Н.М., Лемешко В.М., Мишак В.Д., Семіног В.В., Гомза Ю.П., Лебедєв Є.В. Органо-неорганічні термостійкі олігомери та модифіковані полімерні наноккомпозити	120
67.	Несін С.Д., Міненко М.М., Гомза Ю.П., Клепко В.В. Резистивні сенсори вологості на основі йонпровідних наноккомпозитів	121
68.	Корсканов В.В., Мамуня Є.П., Карпова І.Л., Лобок С.І. Тепло- та електропровідність наноккомпозитів на основі епоксидного полімеру та карбонатотрубок	122
69.	Бабич І.В., Рябов С.В., Керча Ю.Ю. Комплексоутворення у системі кверцетин-полівінілпіролідон-гідроксипропілциклодекстрин	123
70.	Шанталій Т.А., Козак Н.В., Драган К.С., Клепко В.В. Дослідження молекулярної динаміки поліімідовмісних наноккомпозитів методом нітросильних зондів	124
71.	Шанталій Т.А., Драган К.С., Фоменко А.О., Клепко В.В. Наноккомпозити на основі полііміду та карбонатотрубок	125
72.	Колупаєв Б.Б., Лисенков Е.А., Волошин М.О., Клепко В.В. Вплив карбонатотрубок на в'язкопружні властивості наповненого поліетиленгліколю	126
73.	Бардаш Л.В., Файнлейб О.М., Буато Ж., Сейтр Ж. Синтез, структура та властивості полімерних наноккомпозитів на основі гетероциклічних олігомерів та вуглецевих нанотрубок	127
74.	Fainleib A., Gusakova K., Bardash L., Purikova O., Menner A., Bismarck A. Novel thermostable foams synthesized by polymerization of high internal phase emulsions	128
75.	Колесник Д.Ю., Сахно В.І., Файнлейб А.М. Органосилоксаны при радиационно-химической санации бетона	129
76.	Бровко О.О., Сергеева Л.М. Структурні особливості і властивості напів-ВПС, синтезованих на основі уретандієнових олігомерів і диметакрилатів	130
77.	Горбач Л.А., Бровко О.О., Слінченко О.А., Сергеева Л.М., Сергеева Т.А. Колориметричні тест-системи медичного призначення на основі молекулярно-імпринтованих полімерів для визначення малих біорганічних молекул	131
78.	Горбач Л.А., Бровко А.А., Слінченко Е.А., Сергеева Л.М., Сергеева Т.А. Молекулярно-імпринтовані мембрани як основа аналітичних колориметричних тест-систем для визначення фенолів в реальному водному середовищі	132

79.	Мишак В.Д., Семиног В.В., Грищенко В.К., Лебедєв Є.В. Термомеханохімічна модифікація вторинного поліетилену та композити на його основі	133
80.	Семиног В.В., Мишак В.Д. Модифіковані композити на основі термопластичних та еластомерних відходів	134
81.	Старокадомский Д.Л., Головань С.В. Влияние дисперсности пирогенного кремнезема на структуру и прочностные свойства полиэпоксидных композитов	135
82.	Бабич О.В., Гетманчук И.П., Антоненко О.И., Косянчук Л.Ф., Шумский В.Ф. Формирование <i>in situ</i> смеси ПММА/ПУ: реокинетика, морфология	136
83.	Гладиш С.І., Вретік Л.О., Загній В.В., Сиромятніков В.Г. Фотоактивні матеріали на основі полігідрокситирола	137
84.	Левченко В.В., Мамуня Є.П., Буато Ж., Давиденко В.В., Лебедєв Є.В. Електричні властивості та морфологія нанокомпозитів на основі суміші полімерів та вуглецевих нанотрубок	138
85.	Фабуляк Ф.Г., Остроград А.Ю. Особливості хімічних взаємодій в суміші поліізопрен-поліакриламід при вулканізації	139
86.	Давиденко В.В., Сировець Г.П., Пинчук В.В. Теплофізичні властивості системи поліуретан – сульфат кальцію	140
87.	Зоолшоев З.Ф., Боброва Н.В., Смирнов М.А. Влияние концентрации мономера на кинетику образования гидрогелей на основе акриловой кислоты	141
88.	Рябов С.В., Кобилінський С.М., Осташко В.В., Керча Ю.Ю. Сорбційні властивості карбоксилвмісних полімерів на основі циклодекстрину	142
89.	Лобко Є.В., Козак Н.В., Клепко В.В. Комплекси β-дикетонатів металів, введених в поліуретанову матрицю, за даними електронної спектроскопії	143
90.	Бубнова А.С., Сисюк В.Г., Грищенко В.К., Гранчак В.М., Давискиба П.М. Дослідження процесу формування модифікованих блоккополімерів для лакофарбових матеріалів	144
91.	Клепко В.В., Жигір О.М., Міненко М.М. Особливості механізму іонної провідності полімерних електролітів на основі ПЕО-ППО-ПЕО блоккополімеру	145
92.	Жмурич П.Н., Вельможная Е.С., Тицкая В.Д., Бедрик А.И. Флуоресцирующие дифенилсодержащие мономеры как основы пластмассовых сцинтилляторов	146
93.	Gusakova K., Grigoryeva O., Fainleib A. Effect of porogens of different chemical structure on kinetics of formation of precursors for generation of porous polycyanurates	147
94.	Гусакова К.Г., Файнлейб А.М., Григорьева О.П., Grande D. Изучение пористой структуры пленочных материалов на основе сетчатых полициануратов	148
95.	Актан О.Ю., Дорошенко О.М., Свечнікова О.С. Вплив розрідженої атмосфери на пружні властивості сітчатих полімерів	149
96.	Леонова Н.Г., Михальчук В.М., Белошенко В.А. Эпоксидно-полисилоксановые композиты катионной полимеризации	150
97.	Сухой К.М., Гомза Ю.П., Овчаров В.И., Несин С.Д., Сухая И.В., Бурмистр М.В. Моделирование свойств нанокомпозитов на основе термопластов и органомодифицированных слоистых силикатов	151
98.	Сухой К.М., Бурмистр М.В., Козлов Я.Н., Сухой М.П. Осажденные силикагели для создания теплоаккумулирующих материалов с фазовым переходом	152
99.	Сухой К.М., Гомза Ю.П., Шилова О.А., Клепко В.В., Миненко Н.Н., Бурмистр М.В., Козлов Я.Н. Особенности структуры и протонной проводимости силикофосфатных ионенсодержащих нанокомпозитов	153

100.	Сулим І.Я., Борисенко Н.В., Паляница Б.Б. Масс-спектрометрия продуктов термостимулированных химических превращений полидиметилсилоксана на поверхности SiO_2 и $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$	154
101.	Киця А.Р., Базиляк Л.І., Медведевських Ю.Г. Створення нанорозмірних полімерних шарів на поверхні неорганічних субстратів полімеризацією «від поверхні», ініційованої β -дикетонатами перехідних металів	155
102.	Кузьменко Н.Я., Кузьменко С.Н., Тополя Е.П. Синтез олигомерных продуктов блокирования борной кислоты тетраалкоксититанатами	156
103.	Кузьменко Н.Я., Бугрим М.В., Костина И.В. Борсодержащие олигоэфироспирты в качестве компоненты полиуретановых двухупаковочных клеев	157
104.	Бурка О.А., Федущинська Л.Б., Яремко З.М., Солтис М.М. Асоціативні взаємодії у бінарних розчинах поліметакрилова кислота – поверхнево-активні речовини різної хімічної природи	158
105.	Сачко А., Закордонський В. Реологія і фазова структура змішаних розчинів поліметакрилової кислоти і поверхнево-активних речовин	159
106.	Знак З.О., Яворський В.Т., Оленич Р.Р. Одержання полімерної сірки плазмолізом сірководню	160
107.	Мішуров Д.О. Вплив біодеградації на молекулярну організацію пливків на основі полівінілового спирту та крохмалю	161
108.	Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н. Окислительная полимеризация феноксазина. Синтез, структура и свойства	162
109.	Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н. Поликонденсация олигомеров дифениламина с образованием наночастиц меди	163
110.	Садакбаева Ж.К., Кудайбергенов С.Е. Адсорбция ПАК и ПВПД на поверхности керновых материалов	164
111.	Садакбаева Ж.К., Берилло Д.А., Галаев И.Ю., Кудайбергенов С.Е. Синтез и свойства новых амфотерных криогелей	165
112.	Смоляков В.М., Соколов Д.В., Нилов Д.Ю., Гребешков В.В., Федин Д.М. Октадентатный D_2 –лиганд $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_8\text{Me}$: перечисление и генерация изомеров замещения	166
113.	Смоляков В.М., Нилов Д.Ю., Гребешков В.В., Соколов Д.В., Федин Д.М. Полимерный хелат $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Me}$: перечисление и генерация изомеров замещения	167
114.	Пыльнов Д.В., Агаева В.Б., Нистратов А.В., Новаков И.А. Закономерности влияния отверждающих систем с различными функциональными группами на структуру и свойства полидиенуретанов на основе форполимеров марок Krasol NN	168
115.	Мельник Ю.Я., Галишин О.З., Скорохода В.Й., Суберляк О.В. Гідрогелеві композитні мембрани високої сорбційної ємності з контрольованою швидкістю вивільнення речовин	169
116.	Суберляк О.В., Гриценко О.М., Гіщак Х.Я., Фещур Х.І. Дослідження взаємодії в системі полівінілпіролідон-метакрилат за участю металевої поверхні	170
117.	Шевчук О.М., Букартик Н.М., Чобіт М.Р., Монцібович Р.О., Токарев В.С. Полімерні мікрокапсули з мінеральним ядром та функціоналізованою оболонкою	171
118.	Рибкіна С.П., Шостак Т.С., Пахаренко В.А. Фотоокиснювальне старіння поліетиленових композиційних плівок прискореного розкладу	172
119.	Шекета М.Л., Суберляк О.В., Кузь Н.І. Вплив комплексоутворення в системах 2-гідроксіетилметакрилат-полівінілпіролідон-солі металів на кінетику їх фотополімеризації	173

120.	Хром'як У.В., Наконечна Н.М., Левицький В.Є. Гетерофазні процеси полімеризації вінілових мономерів в присутності активної полімерної матриці	174
121.	Белошенко В.А., Возняк А.В., Возняк Ю.В. Структурная модификация аморфно-кристаллических полимеров с использованием комбинированных методов твердофазной экструзии	175
122.	Мізюк В.Л., Шибанов В.В. Взаємозв'язок між фотоініціювальною активністю заміщених у фенільне кільце 2,2-діізопропоксиацетофенонів та хімічним зсувом їх ядер вуглецю карбонільної групи	176
123.	Кічура Д.Б., Піх З.Г. Вплив кількості та дозування пероксидного ініціатора на синтез реакційноздатних олігомерів	177
124.	Kichura D.B., Himchak Y.V., Doroshenko H.S. The technological aspects of the esterification process of dicarbonic acids with alcohols	178
125.	Оробчук О.М., Харів І.О., Курташ Ю.А., Субтельний Р.О. Дисперсійна коолігомеризація фракції C_9 з використанням ди-трет-бутилпероксиду	179
126.	Демчина О.І., Євчук І.Ю., Голдак О.С., Хованець Г.І., Медведевських Ю.Г. Золь-гель перехід в системах на основі тетраетоксисилану	180
127.	Хованець Г.І., Євчук І.Ю., Медведевських Ю.Г. Кінетика кополімеризації біфункційних (мет)акрилатів до глибоких конверсій. Співставлення експериментальних і розрахункових даних	181
128.	Гугина С.Ю., Титова Е.Н., Пильнов Д.В., Нистратов А.В., Новаков І.А. Особенности влияния поверхностно-активных веществ на структуру и свойства полидиенуретанов на основе наполненных олигодиендиоловых композиций	182
129.	Штонда Г.В., Тюріна Т.Г., Зайцева В.В. Вплив умов кополімеризації на взаємодію n-вінілпіролідону з малеїновим ангідридом	183
130.	Гриценко В.В. Модифікація поліціануратів каучуками з ацилгідрозонними групами	184
131.	Саутина Н.В., Богданова С.А., Барабанов В.П. Гидрофилизация поверхности полимеров водными растворами неионных ПАВ	185
132.	Литвинова Л.С., Бельникевич Н.Г. Изучение закономерностей хроматографии полиметилметакрилатов в бинарных подвижных фазах методом ТСХ: переход от адсорбции к эксклюзии	186
133.	Леднев С.Н., Соловьева О.Ю., Юровский А.М. Влияние типа ускорителя серной вулканизации на эффект химической модификации смесей и резин на основе БНК и кремнекислотного наполнителя	187
134.	Маршалок О.І., Волошинець В.А. Модифікація блочного поліметилметакрилату метил- α -алкілзаміщеними акрилатами	188
135.	Яцишин М.М., Ковальчук Є.П. Морфологія поліанілінових шарів на поверхні різних субстратів	189
136.	Ніколаснко Т.Ю., Булавін Л.А., Говорун Д.М. Кореляції торсійних кутів ДНК не обумовлені властивостями її структурних ланок	190
137.	Пермякова Н.М., Желтоножська Т.Б., Погуляй Ю.В., Гриценко Л.М. Водні розчини диблок-кополімерів на основі метоксиполіетиленоксиду та поліакрилової кислоти як матриці для формування наночастинок срібла	191
138.	Куницкая Л.Р., Желтоножская Т.Б., Алейниченко В.А. Внутримолекулярные взаимодействия в процессах блок- и привитой сополимеризации	192
139.	Ковальчук Є.П., Решетняк О.В. Електрохімічна конденсація арендіазоній тетрафторборидів	193
140.	Євчук О.М., Аксіментьєва О.І., Конопельник О.І., Українець А.М. Термомеханічні властивості і мікротвердість композитів полібутилметакрилату і поліаніліну	194

141.	<i>Ковбуз М.О., Герцик О.М., Міміна Н.Є., Беднарська Л.М., Сеньків Н.П.</i> Кінетика формування макромолекулярних пероксидних шарів на твердих поверхнях	195
142.	<i>Mikhailidi A.M., Gensh K.V., Kotelnikova N.E., Novoselov N.P.</i> Study on the sorption capacity of the hydrate cellulose foil	196
143.	<i>Шевченко В.С., Зубар Г.П., Нескорожена Г.Д., Крамаренко В.Ю.</i> Наповнення водних дисперсій плівкотвірних та властивості покриттів на їх основі	197
144.	<i>Кацева Г.Н., Дорошенко О.О., Панов Д.А., Толстов А.Л.</i> Получение наночастиц серебра в водных растворах яблочного пектина	198
145.	<i>Sherbakova T.P., Kotelnikova N.E., Bichovtsova Yu.V.</i> New data on dissolution of cellulose and some properties of samples regenerated from solutions in DMAc/LiCl	199
146.	<i>Опайнич І.Є., Аксіментьєва О.І., Загордонський В.П., Демченко П.Ю., Дзяконов В.П., Пехота С.</i> Дослідження властивостей гібридних нанокомпозитів полімер-магнетит	200
147.	<i>Скорохода Т.В., Ізюмова Л.А., Стадник В.В., Гевусь О.І., Заїченко О.С.</i> (Мет)акрилові телехелатні (ко)олігомери як носії у системах зв'язування та доставки нуклеїнових кислот	201
148.	<i>Бурмістр О.М., Свердліковська О.С., Бурмістр М.В., Шапка В.Х.</i> Полііонени на основі гексаметилендіаміну та оксиранових сполук як добавки у композиції на основі триацетату целюлози	202
149.	<i>Мельниченко В.И., Бовкуненко О.П., Шлема С.Ю.</i> Межмолекулярные взаимодействия в смесях акрилатов и их влияние на кинетику сополимеризации	203
150.	<i>Комарова Г.А., Старобудцев С.Г., Хохлов А.Р.</i> Получение пористых полимерных гелей внутри монолитов силикагелей	204
151.	<i>Egorova I.S., Chechet Yu.V., Chesnokov S.A., Abakumov G.A.</i> The effect of temperature on the kinetics of photopolymerization of polyethyleneglycol dimethacrylates	205
152.	<i>Павленко А.А., Миронович Л.М.</i> Модификация полимерной композиции на основе полиэтилентерефталата и поликапроамида соединениями, имеющими активные комплексообразующие ионы металлов	206
153.	<i>Смирнова О.В., Галибеев С.С., Гагиева С.Ч., Тускаев В.А., Булычев Б.М.</i> Исследование полимеризации высших α -олефинов на бис[N-(3,5-ди-трет-бутилсалицилиден)-2,3,5,6-тетрафтор-фениланилинато] дихлоридах титана и циркония	207
154.	<i>Memanishvili T., Kupatadze N., Tugushi D., Torchilin V.P., Katsarava R.</i> Biodegradable arginine-based polymers as potential carriers for gene therapy	208
155.	<i>Ochkhikidze N., Jokhadze G., Gomurashvili Z., Katsarava R.</i> AABBB-poly(depsipeptide)s a new class of biodegradable polymers for biomedical applications	209
156.	<i>Kobauri S., Zavrashvili N., Tabidze V., Katsarava R.</i> Synthesis of biodegradable poly(ester amide)s on the basis of 2,2'-p-phenylene-bis-(4-oxazoline-5-on)s, active sebacate and bis-(l-leucine)-1,12-dodecylene diester	210
157.	<i>Алексеев О.М., Лазаренко М.М., Стефурак М.В., Грабовський Ю.Є., Пінчук-Ругаль Т.М.</i> Вплив вуглецевих нанотрубок на структуру та діелектричні властивості полімерних композитів	211
158.	<i>Нестерова Е.Ю., Косицина Е.С., Цыганок Л.П., Вишникин А.Б.</i> Полимерные металлохелаты на основе дигидразида 2,6-диметил-3,5-пиридиндикарбоновой кислоты и солей меди (II) и кобальта (II)	212
159.	<i>Дутка В.С., Сіховська Н.М.</i> Конформації йоногенних полімерів в водно-органічних середовищах	213

160.	Дутка В.С., Ковальський Я.П., Дутка Ю.В. Полімеризація вінілових мономерів в присутності високодисперсних оксидів	214
161.	Курташ Ю.А., Субтельний Р.О., Кічура Д.Б., Дзіняк Б.О. Використання ініціюючої системи для коолігомеризації суміші ненасичених вуглеводнів	215
162.	Левицький В.Є., Моравський В.С., Ганчо А.В., Суберляк О.В. Модифікація термопластів функційноактивними добавками у в'язкотекучому стані	216
163.	Тарнавський А.Б. Використання модифікованих поліамідів у процесах очищення промислових газових викидів	217
164.	Kozlovskii A.A., Gordon D.A., Volodina V.A., Bol'shakov A.I., Mikhaylov A.I. Low-temperature polymerization of acetylenic and vinylic monomers initiated by molecular chlorine	218
165.	Аксіментьєва О.І., Бойко В.В., Гавенко С.Ф., Євчук О.М. Темплатний синтез електропровідних нанодисперсій на основі полімерних електролітів і поліаніліну	219
166.	Пересторонина З.А., Булкина А.К., Петрова Г.П., Баранец І.В., Хвостик Г.М., Курлянд С.К. Влияние добавки компатибилизатора на физико-механические свойства смеси полиолефин – полярный каучук	220
167.	Бараков Р.Ю., Демченко В.Л., Унрод В.І., Бененко С.П. Модель впливу постійного електричного поля систем на основі епоксидного полімеру і одного з оксидів металів	221
168.	Коровина Н.А., Розенцвет В.А., Козлов В.Г. Катионная полимеризация 1,3-пентадиена в присутствии бромида цинка	222
169.	Nikolaeva M.N., Aleksandrova G.P. The correlation between electrification and molecular mobility of gold nanocomposites based on polysaccharide arabinogalactan	223
170.	Лебедев В.В., Авраменко В.Л., Бланк Т.А., Експериандова Л.П., Мишуров Д.А., Тицкая В.Д. Протоно-акцепторное связывание свободной воды при получении высокопрозрачных меламино-альдегидных полимеров	224
171.	Анісімов Ю.А., Даниленко М.О., Анісімов Ю.М. Дослідження прищепної кополімеризації олігоестеракрилатів до олігомерних каучуків та властивостей кополімерів	225
172.	Солодовнік Т.В., Куриленко Ю.М., Бараков Р.Ю. Перспективи застосування поживних сумішей на основі хітину та хітозану в сільському господарстві	226
173.	Сайфиева Л.Б., Мухамеджанова М.Ю., Тураев А.С. Метод СВЧ для интенсификации процесса выделения пектиновых веществ из отходов пищевой промышленности	227
174.	Barbakadze V., Gogilashvili L., Amiranashvili L., Merlani M., Mulkijanyan K., Churadze M., Salgado A., Chankvetadze B. Poly[3-(3,4-dihydroxyphenyl)glyceric acid] from <i>Anchusa italica</i> Retz. Roots	228
175.	Полушин С.Г., Рюмцев Е.И., Егоров В.М. Эффект фазовой бистабильности как проявление нового типа фазовых превращений в расплавах ЖК полимеров	229
176.	Бей І.М., Іщенко С.С., Лебедев Є.В. Хімічна модифікація і властивості органо-неорганічних композитів на основі водних розчинів силікату натрію	230
177.	Tolstov A., Matyushov V. Modern applications of titanium dioxide as high-performance material for multiple advanced uses	231
178.	Каратєєв А.М., Гуріна Г.І., Літвінов Д.О., Бутко Д.О., Чешко А.О., Шмалько В.М., Зеленський О.І. Вуглецеві наноструктури – функціональні домішки до складу органорозчинних матеріалів	232
	Авторський покажчик / Author index	233

ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ ЯК ФАКТОР ЗАХИСТУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Савельєв Ю.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Київ, Харківське шосе, 48

Зниження навантаження на біосферу - актуальна проблема сьогодення. Основою вирішення проблеми **захисту навколишнього середовища** повинно бути не стільки усунення шкідливих наслідків недосконалих хімічних технологій, що є предметом **екології**, скільки створення матеріалів і технологій їх застосування, які виключають ці виклики довкілля, що є предметом **«зеленої хімії»** - **основи нової філософії дослідників**, сформульованої десять років тому Полом Анастасом, одним із керівників Агенції захисту навколишнього середовища США. Яка ж роль **полімерів як фактора захисту навколишнього середовища** в цій системі цінностей? На що повинні бути спрямовані зусилля дослідників?

Основні напрями розвитку науки, що сприяють захисту людини, тваринного та рослинного світу. • Методи синтезу нових матеріалів, повинні бути спрямовані на створення сполук з максимально низькою токсичністю щодо людини та довкілля при їх тривалій експлуатації та після її закінчення. При цьому функціональні характеристики створюваних матеріалів не повинні погіршуватися задля зниження їх токсичної активності. • Матеріали, що розробляються, та технології їх застосування повинні сприяти стабільному розвитку різних сфер діяльності людини. Енергетичні затрати на виробництво цих матеріалів, як і при їх використанні у різних сферах людської діяльності, повинні бути виправдані задекларованою метою їх створення. • Матеріали, що розробляються, не повинні накопичуватися в навколишньому середовищі після закінчення терміну їх використання та мають піддаватися деградації під впливом біотичних та абіотичних факторів довкілля.

Виходячи з цього, основними принципами створення полімерів, що сприятиме сталому розвитку суспільства є такі. ♦ Екологічно безпечні хімічні технології, що виключають (або мінімізують) використання допоміжних сполук (розчинників, ПАР та ін.) і продукти, отримані на їх основі. ♦ Матеріали, що руйнуються в умовах навколишнього середовища після закінчення їх використання, отримані на основі поновлюваної сировини. ♦ Матеріали та ресурсозберігаючі технології сталого сільськогосподарського виробництва як джерела безпечних продуктів харчування та енергетично цінної сировини для виробництва біопалива. ♦ Матеріали біомедичного призначення, здатні до руйнування в специфічних умовах людського організму, продукти розкладу яких є безпечними для організму). ♦ Рециклінг полімерів.

ПОЛІМЕРНІ НАНОКОМПОЗИТИ: ТЕОРІЯ І ЕКСПЕРИМЕНТ

Клепко В.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ, *klepko@ukrpack.net*

Створення нових матеріалів з прогнозованими характеристиками є одною з ключових задач сучасної науки і техніки. На сьогодні найбільш перспективним напрямком одержання якісно нових матеріалів з підсиленими регулюємими характеристиками є нанотехнології. За своїм визначенням до нанотехнологій відносять сукупність процесів і методів, що дозволяють створювати матеріали, функціональні властивості яких визначаються нанорівнем їх структури та пристрої, функціонування яких визначається в першу чергу наноструктурою. На даний час існує два принципово різні підходи створення наноматеріалів наноматеріалів - "зверху-вниз" і "знизу-вгору". Підхід "зверху-вниз" ґрунтується на зменшенні розмірів компонентів механічною чи іншою обробкою, аж до отримання об'єктів з нанометровими параметрами. Принцип технології "знизу-вгору" заключається в тому, що збірка необхідної «наноконструкції» здійснюється безпосередньо з атомів, молекул або наночасток з розміщення їх у певному порядку або диспергуванні в матриці. До останніх, напр відноситься метод створення реакційноздатних наночасток, здатних хімічно зв'язуватися з полімерною матрицею, та золь-гель технологія. При золь-гель процесі органічні та неорганічні компоненти реакційної суміші можуть бути об'єднані на молекулярному рівні у різних співвідношеннях, що призводить до формування гібридних наноматеріалів з різними властивостями. Специфіка наноструктурованих систем заключається в різноманітності форм їх структурної організації навіть при постійному складі. Так окремі наночастки часто можна класифікувати як "нульвимірні" об'єкти. При формуванні ж структури в гібридних системах, характер структурування наночасток може змінюватись від одновимірного до дво- або тривимірного. Ефективним методом для охарактеризування структурної організації наносистем такого типу є фрактальний підхід.

Розроблено підхід до діагностики структури наносистем різного рівня топологічної складності, що базується на використанні фрактального формалізму для дослідження морфології та різних рівнів структурної організації гетерогенних наноструктурованих систем. Проведено дослідження структури та функціональних властивостей неорганічних та органо-неорганічних наносистем різного типу: наноструктурованих, нанонаповнених та нанопористих.

ПОЛИМЕРНІ КОМПЛЕКСИ З ЛІТІЄВИМ ЗВ'ЯЗКОМ

Сиромятніков В.Г., Савченко І.О., Синюгіна А.Т., Колендо О.Ю., Линець Л.П.

Кафедра хімії високомолекулярних сполук, хімічний факультет, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул.Володимирська 60, 01033 Київ, Україна
svg@univ.kiev.ua

Про літєвий зв'язок $X\text{-Li}\dots Y$ відомо значно менше, ніж про водневий, хоч у них є багато спільних рис [1]. Він реалізується в комплексах між йонами Li і атомами N та O в деяких органічних сполуках. З таких полімерних комплексів найбільш відомі, наприклад, комплекси поліетиленоксиду з солями літію [2]. Для цих комплексів характерна висока йонна провідність, яка здійснюється за рахунок міграції йонів літію вздовж полімерного ланцюга при його сегментальних рухах. Історично такий полімерний нанокомпозит виявився першою вдало вибраною матрицею для твердих полімерних електролітів в літєвих хімічних джерелах струму [3]. В подальшому коло таких полімерних комплексів значно розширилось [4]. На даному етапі нами було синтезовано кополімери акрилонітрилу з гексил-, октил-, ноніл- і децилметакрилатом та досліджено їх композити з солями літію. Наведено результати досліджень спектральних і діелектричних властивостей цих нанокомпозитів. Обговорюються прояви літєвого зв'язку в утворених ними комплексах.

[1] Qingzhong Li, Tin Hu, Xiulin An, Wenzuo Li, Jianbo Cheng, Baoan Gong, Jiazhong Sun. *ChemPhysChem*. 2009, **10(18)**: 3310-3315

[2] P.V.Wright. *J.Macromolecular.Sci.-Chem*. 1989, **A26**: 519-550

[3] В.Г.Сиромятніков, Л.П.Паскаль, О.А.Машкин. *Успехи химии*. 1995, **64(3)**: 265-274

[4] L.Paskal, L.Linets, V.Syromyatnikov, V.Dusheiko. *Solid State Ionics*. 2002, **147**: 383-390

ВПЛИВ ПРИРОДИ ІНІЦІЮВАЛЬНИХ СИСТЕМ НА ЗАКОНОМІРНОСТІ СУСПЕНЗІЙНОЇ МАТРИЧНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МЕТАКРИЛАТІВ

Суберляк О.В., Семенюк Н.Б., Скорохода В.Й.

Національний університет „Львівська політехніка”
Львів, 79013, вул. С.Бандери, 12, vskorohoda@yahoo.com

Сучасна медицина та інші галузі, пов'язані зі здоров'ям людини, ефективно використовують полімерні матеріали як носії для систем пролонгованого вивільнення ліків. У разі гранульних полімерних носіїв оптимальним методом їх одержання є суспензійна полімеризація, яка у випадку водорозчинних мономерів потребує використання додаткових речовин, які запобігають розчиненню композиції у воді.

Подаються результати досліджень закономірностей суспензійної матричної кополімеризації гідрофільних (2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА) і гідрофобних (гліцидилметакрилат (ГМА)) метакрилових естерів з полівінілпіролідом (ПВП) з мм $10...28 \cdot 10^3$. Свіжо приготований тонкодисперсний колоїд магнію гідроксиду та ПВП К 90 з мм $360 \cdot 10^3$ були використані для стабілізації суспензії. Суспензійна полімеризація таких композицій, ініційована пероксидними або азоініціаторами, є порівняно тривалою (6...8 год). Використання нових ініціювальних систем – комплексів ПВП з йонами металів змінного ступеня окиснення – дає змогу за температури 338...348 К досягнути граничних перетворень мономера у межах 90...95 % уже через 2...2,5 год.

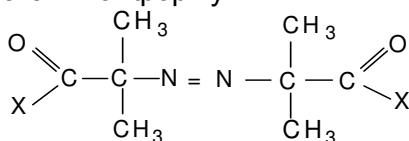
Виявлено вплив природи йона металу і його потенціалу йонізації на швидкість полімеризації композицій. Серед досліджених об'єктів (феруму, мангану, кобальту та нікелю сульфатів) найменшим потенціалом йонізації (30,64 eV) і найвищою каталітичною здатністю у реакції полімеризації відзначається Fe^{2+} . Окрім безпосередньої ініціювальної здатності, йони металів впливають на полімеризацію через зміну конформації ПВП, про що свідчать розраховані константи K і α з рівняння Марка – Куна – Хаувінка. Запропоновано хімізм реакції матричної полімеризації, методами ТГ та ДТА, ІЧ спектроскопії, елементного аналізу підтверджено перебіг прищепленої кополімеризації ГЕМА та ГМА до ПВП. Природа ініціювальної системи впливає також на гранулометричний склад та сорбційні властивості (ко)полімерів. Найоднорідніші гранульні (ко)полімери одержано, використовуючи як ініціювальну систему полімеризації комплекси ПВП з Co^{2+} (показник полідисперсності 1,07), найменшого діаметра (0,4 мм) – ПВП з Ni^{2+} . Одержані гранули характеризуються розвинутою поверхнею, внаслідок чого за однакових розмірів відзначаються на 25...30% вищою сорбційною здатністю порівняно з кополімерами, які одержані під дією пероксидних та азоініціаторів, що підтверджено дослідженнями сорбції-десорбції метиленового синього та антибіотика гентаміцину сульфату.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ МОНО- І ПОЛІАЗОІНІЦАТОРІВ, РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ОЛІГОМЕРІВ ТА БЛОККОПОЛІМЕРІВ.

Грищенко В.К., Бусько Н.А., Баранцова А.В., Гудзенко Н.В.,
Сільченко Ю.О., Кочетова Я.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Україна, 02160, Київ-160. Харківське шосе, 48, oligomer8@bigmir.net

Досліджено синтез функціоналізованих азоініціаторів радикальної полімеризації. При взаємодії азоестерів з гідрaziном, моноетаноламіном, діаміном, пероксидом водню у лужному середовищі в присутності ненасичених сполук, гліцидилових етерів фенолу та спиртів C_{12} - C_{14} синтезовані азоініціатори з функціональними групами загальної формули:



де $\text{X} = -\text{NH}_2$, $-\text{NHNH}_2$, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{NHNHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OR}$ (R – арил, алкіл), $-\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OR}$ (R – арил, алкіл). Обробкою 2,2'-азо-біс-ізобутирогідразида різними кетонами у спиртовому середовищі при надлишку карбонільної сполуки одержані азо-біс-ізобутирогідразони ацетона, метилетилкетона, циклогексанона. Будову синтезованих ініціаторів досліджено методами ІЧ-, УФ- та ЯМР-спектроскопії та елементного аналізу.

На основі синтезованих азоініціаторів одержані карболанцюгові олігомери з відповідними кінцевими функціональними групами, які можуть бути використані для виробництва герметиків, зв'язуючих клеїв та покриттів.

Розроблено методи синтезу поліазоініціаторів на основі функціоналізованих азоініціаторів та макродіізоціанатів: бутадієн-ізопренового каучуку (м. м. 4400 ± 200), олігооксипропіленгліколів (лапролів) молекулярної маси 1000 (Л-1000) і 2000 (Л-2000), біс- γ -амінопропілполісилоксану (м.м. 850) та біс- γ -гідроксипропілполісилоксану (м.м. 2500), та епоксидних смол. Будову макроазоініціаторів задавали мольним співвідношенням компонентів та підтверджували методами ІЧ- і УФ-спектроскопії.

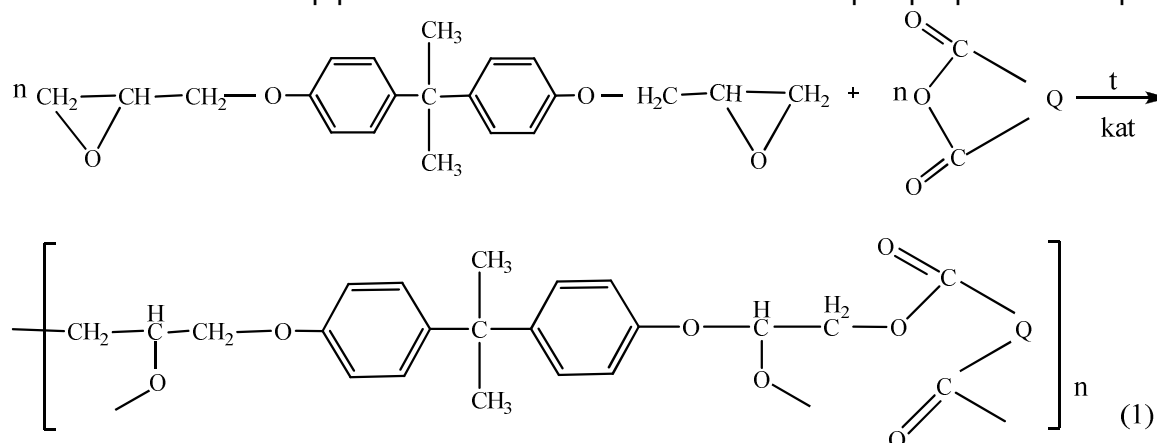
На основі синтезованих поліазоініціаторів та вінілових мономерів (стирол, бутілметакрилат та інш.) методом термо- і фотоініційованої радикальної полімеризації синтезовано триблочні та поліблочні кополімери. Досліджено молекулярно-масові характеристики, структура, морфологія та фізико-хімічні властивості синтезованих блоккополімерів.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНГИДРИДОВ И КОМПЛЕКСОВ АМИНОВ С ТРИФТОРИДОМ БОРА НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Швед Е.М., Синельникова М.А., Беспалько Ю.Н., Колодина Л.А.,
Затирка А.Н., Олейник Н.М.

Донецкий национальный университет
ул. Университетская 24, г. Донецк 83000, org-chem.dep@donnu.edu.ua

Эпоксидные композиции, полученные с использованием ангидридных отвердителей, обладают высокой жизнеспособностью, хорошими электрическими свойствами, теплостойкостью и рядом других ценных характеристик. Поэтому вопрос о реакционной способности ангидридов карбоновых кислот при раскрытии оксиранового цикла и связанная с ним проблема механизма реакции отверждения эпоксидных смол являются весьма актуальными. Варьирование природы отвердителя позволяет получать полимерные композиции с заданным комплексом свойств. Для ускорения отверждения эпоксидных смол ангидридами карбоновых кислот наиболее эффективны комплексы аминов с трехфтористым бором:



Целью данной работы изучение влияния структуры композитов на процесс каталитического ангидридного отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 в присутствии комплекса амина с трифторидом бора с использованием кинетических и квантово – химических методов.

Проведены кинетические исследования и квантово – химические расчеты реакции ангидридного отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 в присутствии комплексов аминов с трифторидом бора в интервале температур 343-373 К. Оценено влияние структуры ангидридов и аминов, температуры и соотношения исходных реагентов на скорость протекания процесса. На основе квантово-химических расчетов проведено моделирование механизма реакции. Предложены пути оптимизации процесса ангидридного отверждения ЭД – 20.

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ПОЛИУРЕТАН/ПОЛИ(2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТНОЙ) ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ И СИНТЕТИЧЕСКИХ НАНОАЛМАЗОВ

Карабанова Л.В.¹, Берштейн В.А.², Lloyd A.W.³, Mikhalovsky S.V.³

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 02160, Харьковское шоссе 48, Киев-160, Украина; lyudmyla_karaban@ukr.net

²Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

³University of Brighton, Moulsecoomb Brighton, BN2 4GJ, United Kingdom

Наноккомпозиты получены на основе многокомпонентной полимерной матрицы, состоящей из полиуретана (ПУ) и поли(2-гидроксиэтилметакрилата) (ПГЭМА), и включающие 0.25-20 вес.% ультрадисперсных синтетических алмазов с размерами от 2 до 50 нм¹. Исследованы термодинамическая совместимость, морфология, сегментальная динамика и физико-механические свойства материалов. Путем исследования сорбции паров растворителей образцами наноккомпозитов проведена оценка термодинамического сродства полимерных компонентов, составляющих матрицу, к наполнителю. Показано, что свободная энергия взаимодействия полимерных компонентов и наполнителя является отрицательной (Рис.1), причем термодинамическое сродство ПУ сетки к наполнителю является более сильным по сравнению с ПГЭМА. Это позволило предположительно рассматривать наноалмазы как усиливающий наполнитель для исследованной системы.

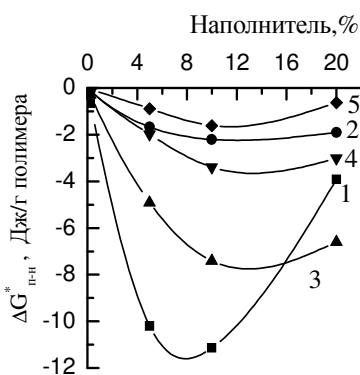


Рис.1. Свободная энергия смешения индивидуальных сеток и полу-ВПС с синтетическими наноалмазами: ПУ (1), ПГЭМА (2), полу-ВПС с 17% ПГЭМА (3), с 28% ПГЭМА (4) и с 37% ПГЭМА (5).

Изучены сегментальная динамика и упругие характеристики исследуемых материалов в температурном диапазоне от -140 до 180°C. Обнаружен эффект двойной гибридизации в наноккомпозитах, приводящий к аномальным изменениям в области стеклования ПГЭМА и резкому ограничению сегментальной подвижности при введении всего 0.25 вес.% наноалмазов. Показано, что введение малых количеств наноалмазов приводит также к значительному росту разрывной прочности и модуля Юнга наноккомпозитов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке FP7-PEOPLE-IRSES-230790 COMPOSITUM гранта.

¹ Karabanova, L.; Bershtein, V.; Sukhanova, T.; Yakushev, P.; Egorova, L.; Lutsyk, E.; Svyatyna, A.; Vylegzhanina, M. J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. **2008**, 46, 1696.

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ШЕЛКА, НАПОЛНЕННЫЕ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНАМИ И МОНТМОРИЛЛОНИТОМ

Шевченко В.В.¹, Kharlampieva E.², Kozlovskaya V.², Tsukruk V.V.²

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Киев, Украина, valshevchenko@yandex.ru

²School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA

Сочетание особенностей свойств биологической и неорганической составляющих в бионанокompозитах, приводящих к проявлению синергетического эффекта, обеспечивает им огромный потенциал использования в качестве биомедицинских материалов и биомолекулярных устройств.

Фиброин шелка представляет интерес в качестве одного из ключевых биоматериалов для гибридных бионанокompозитов. Он обладает уникальными физическими свойствами, в частности, практически полной прозрачностью в видимой области, высоким модулем эластичности, удлинением при разрыве и ударной вязкостью. Однако шелку присуща недостаточная механическая выносливость и поэтому часто требуется введение неорганических наполнителей для упрочнения нанокompозитов на его основе. Несмотря на достигнутый прогресс получение мультифункциональных материалов на основе шелка с хорошо организованной структурой, гомогенным составом и наномасштабным контролем по всей толщине пленки все еще остается значительной проблемой.

Нами разработан новый метод получения нанокompозитных мембран на основе шелка со значительно улучшенными механическими свойствами. Данные мембраны были получены по технологии «снизу вверх» сочетанием силсесквиоксановых наноразмерных ядер (POSS-M) и монтмориллонитовых нанопластинок с матрицей фиброина шелка, в которую предварительно вводился сшивающий агент. При этом предложен новый односторонний метод, который включает чередующуюся послойную (“layer by layer”) сборку трехкомпонентной смеси шелка, сшивающего агента и нанонаполнителя.

Исследованы структура и свойства полученных мембран. Предложенный метод позволяет достичь 6-ти и 8-и кратного увеличения модуля эластичности и ударной вязкости, соответственно, против 3-х кратного их увеличения при использовании традиционной двухсторонней технологии. Пленки, полученные обоими методами, проявляют хороший уровень оптической прозрачности в видимой области спектра, причем более высокий уровень прозрачности достигнут при замене монтмориллонитовых нанопластинок на олиго-силсесквиоксанные наночастицы.

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАЛОГЕНИДОВ ЦИНКА

Розенцвет В.А., Зиганшина Э.Ф., Козлов В.Г., Борейко Н.П.

Учреждение РАН Институт экологии Волжского бассейна РАН
ул. Комзина, 10, г. Тольятти 445003, Россия, rozentsvet@mail.ru

Полиизопрен, получаемый методом катионной полимеризации, является перспективным пластификатором резиновых смесей и пленкообразующих полимеров.

Целью настоящей работы является изучение особенностей катионной полимеризации изопрена под действием каталитических систем на основе ZnCl_2 и ZnBr_2 .

Полимеризация изопрена в присутствии галогенидов цинка протекает с низкой скоростью. Добавка протонодонорного соединения (трихлоруксусной кислоты) в катализатор, позволяет резко активировать процесс полимеризации. С ростом соотношения кислоты к галогениду цинка скорость полимеризации возрастает линейно до соотношения компонентов, равному 10:1 (моль). Скорость полимеризации изопрена пропорциональна концентрации каталитической системы, возрастает с ростом температуры процесса и имеет экстремальную зависимость от исходной концентрации мономера. Синтезируемый полиизопрен характеризуется невысоким уровнем средних молекулярных масс и имеет мономодальное молекулярно-массовое распределение (ММР). В составе полиизопрена не обнаружены разветвленная и нерастворимая фракции полимера. Это в значительной мере отличает изучаемые каталитические системы от катализаторов на основе TiCl_4 , VOCl_3 и BF_3 . Методом ЯМР-спектроскопии найдено, что доминирующей структурой ненасыщенной части цепи полиизопрена является 1,4-*транс*- звено регулярного присоединения по типу «голова-хвост». Кроме того, в составе полимера обнаружены минорные количества 1,4-*транс*-структур с инверсным присоединением звеньев по типу «хвост-хвост» и «голова-голова», а также 1,2- и 3,4- структуры.

Таким образом, каталитические системы на основе галогенидов цинка позволяют синтезировать катионный полиизопрен с мономодальным ММР, который не содержит в своем составе разветвленную и нерастворимую фракции.

МІЖФАЗНІ РЕАКЦІЇ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ОЛІГОМЕРІВ, ЯК МЕТОД СТВОРЕННЯ НАНОШАРІВ І КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

Токарев В.С., Шевчук О.М., Воронов С.А.

Кафедра органічної хімії, Інститут хімії і хімічних технологій
Національний університет "Львівська політехніка" вул. С. Бандери, 12, 79013 м. Львів,
vtokarev@polynet.lviv.ua

В роботі розглянуто теоретичні засади і шляхи практичної реалізації контрольованого синтезу прищеплених полімерних наношарів на різних мінеральних та органічних поверхнях.

Синтез здійснюється у дві стадії і ґрунтується на міжфазних реакціях функціональних олігомерів (ФО). На першій стадії досягається іммобілізація реакційно-здатного олігомеру на дисперсній чи планарній поверхні в результаті його фізичної чи хімічної адсорбції. У подальшому, використовуючи реакції функціональних груп іммобілізованого ФО, до нього прищеплюють полімерні ланцюги заданої хімічної будови, формуючи в такий спосіб структури типу "полімерні щітки".

Виявлено кінетичні і термодинамічні чинники, що контролюють процеси іммобілізації ФО на різних субстратах, і запропоновані відповідні моделі, які адекватно описують ці процеси. Незалежно від того, яким чином досягалась іммобілізація ФО, вона має наступні важливі переваги: i) інкапсуляція частинок пігментів і наповнювачів; ii) зміна фізико-хімічних властивостей поверхні частинок; iii) активація поверхні частинок за рахунок фіксації реакційних груп.

ФО, іммобілізовані на різних субстратах, являють інтерес насамперед для одержання прищеплених до поверхні полімерних наношарів із бажаною будовою і структурою. В залежності від типу функціональних груп, що введені на модифіковану ФО поверхню, використовуються відповідні міжфазні реакції, які дозволяють реалізувати ті чи інші методи конструювання поверхневих полімерних шарів: "прищеплення від" або "прищеплення до". Так локалізація пероксидних груп була використана для формування на поверхнях наношарів шляхом радикальної прищепленої полімеризації вінільних мономерів, а ангідридних – для прищеплення макромолекул ПЕГ і олігоестерів.

Надзвичайні можливості розроблених методів адсорбційно-полімеризаційної модифікації проілюстровано при рішенні широкого кола різних прикладних задач, у тому числі для створення високонаповнених і полімеризаційно-наповнених полімерів, електро- і теплопровідних композитних матеріалів, композитів з підвищеною ударною міцністю; синтезу латексів типу "ядро-оболонка" і порожнистих полімерних нано- і мікросфер; створення "розумних" полімерних покриттів, полімерних темплатів для синтезу наночастинок та інших.

POLYCYANURATE BASED NANOCOMPOSITES

Fainleib A.

Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkivske shose 48, Kyiv 02160, Ukraine, *fainleib@i.kiev.ua*

Recent decades scientists pay serious attention to polycyanurates, which are produced by high temperature polycyclotrimerization of Cyanate Ester Resins. The technology of producing polymers and composites from Cyanate Ester Resins is very similar to one applied for epoxy materials, but polycyanurates are characterized by unique combination of properties: high glass transition temperature, high thermal stability, high fire-, chemical and radiation resistance, low water adsorption, low dielectric loss. Polycyanurates are currently applied as polymer matrices in structural composites in aerospace industry and they win the competition with epoxy matrices especially on properties at high temperature. The only drawback of polycyanurates is their brittleness inherent to all the thermosets of high crosslink density. To solve this problem serious attempts are made on modification of polycyanurate networks. Polycyanurates are modified by reactive oligomers, by synthesis of semi- and full IPNs, by preparing microcomposites with carbon, glass and organic fibers and some dispersed fillers [1]. Recent years first papers were published on synthesis and characterization of polycyanurate based nanocomposites. The effect of nanofiller on polymer properties is usually increasing modulus and thermal stability. It was interesting to study what the influence of the nanofillers will be on polycyanurates, which are thermostable and are characterized by high modulus. Nanocomposites of Cyanate Ester Resins with organically modified montmorillonite, carbon nanotubes, epoxy-functionalized POSS have been synthesized and their structure-properties relationships have been studied. It has been established that all the nanofillers used additionally increase the modulus of polycyanurate and the temperature of thermal degradation. The functionalization of surface of the nanofillers provides chemical grafting of the fillers to the polymer matrix leading to improvement of their effect.

1. Thermostable Polycyanurates. Synthesis, Modification, Structure and Properties. Alexander Fainleib, editor. NOVA SCIENCE PUBLISHERS Inc., NY, USA, 2010.

ДО ПРОБЛЕМИ РЕЦИКЛІНГУ ПОЛІМЕРНИХ ВІДХОДІВ В УКРАЇНІ

Мишак В.Д.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
02160, Харківське шосе, 48, Київ, Тел.: (044) 2928041, факс: 292-40-64, ihvsnas@i.com.ua

Збереження і поліпшення стану навколишнього середовища є актуальною завданням нинішнього покоління. Ця проблема стала однією з найважливіших у наш час, тому що близько 85-90% сировини, що видобувається з надр Землі йде в так звані відходи, забруднюючи біосферу.

Структура промислового виробництва України характеризується високою питомою вагою ресурсо- і енергоємних технологій, що сприяє утворенню значних обсягів відходів виробництва, ще більші об'єми відходів утворюються у сфері побуту, які стають джерелом екологічної і соціальної напруженості, створюють негативний імідж міст і цілих регіонів. Сьогодні на сміттєзвалищах України знаходиться близько 45 млрд. т відходів (за даними Держдепартаменту екологічної безпеки Мінекобезпеки). Щорічно на муніципальні полігони вивозиться близько 40 млн.м³ твердих відходів, у тому числі 4,8 млн.м³ - **полімерних відходів**. З них близько 80% утилізуються на полігонах, інші 20% спалюється на заводах. На одного міського жителя утворюється 1,4 м³ відходів у рік. Вага одного м³ відходів значно вища середньоєвропейського і складає 65 кг (проти 25 кг у Європі). Захоронення 1м³ відходів обходиться скарбниці 15 грн., а спалювання 1 тони відходів - 65 грн. (за даними Департаменту екології). Поки що, захоронення є основним способом боротьби з полімерними відходами.

До основних проблем розвитку галузі рециклінгу полімерних відходів в Україні можна віднести наступні: - організація роздільного збору; - моніторинг полімерних відходів, що утворюються; - відсутність єдиного центру, що реально здійснює державну політику в області утилізації відходів; - відсутність інвестицій для освоєння новітніх технологій переробки й організації всього комплексу переробки. Для вирішення цих проблем і прискорення розвитку галузі рециклінгу необхідно вирішити комплекс заходів на рівні законодавчої і виконавчої влади: - прискорення розвитку галузі, що диктується екологічною обстановкою; - створення моніторингової мережі по полімерним відходам; - створення мережі малих підприємств, що охоплюють усі джерела сировини; - вкладення інвестицій у створення великих переробних підприємств; - розвиток наукових досліджень та залучення новітніх технологій у сферу рециклінгу полімерних відходів

Для удосконалення системи рециклінгу й утилізації відходів у загальнодержавному масштабі необхідно вирішувати комплекс питань інформаційного, організаційно-правового, науково-технічного й економічного характеру.

ВЛИЯНИЕ N,N-ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ НА ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ТРЕТИЧНЫМИ ГИДРОПЕРОКСИДАМИ

Грекова А.В., Иванченко П.А., Сейфуллина И.Й., Хитрич Н.В.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
г. Одесса, ул. Дворянская, 2, alla785@ukr.net

Поиск новых иницирующих систем является одним из перспективных направлений полимерной химии. С целью его развития реализована идея использования в качестве инициаторов полимеризации стирола системы на основе двух компонентов – хелатных комплексов 3d-металлов с органическими молекулами и третичных гидропероксидов.

В качестве объектов исследования были выбраны гидропероксиды кумила/ГПК/ и третбутила/ГПТБ/ и - N,N-диэтилдитиокарбаматы(L) 3d-металлов – Cu(II), Ni(II), Co(III), Cr(III), Fe(III), Mn(III) /ML_n/. Мономером служил стирол. Опыты проводили в диапазоне 333-363 K.

Методом дилатометрии в сравнении изучена кинетика полимеризации стирола, иницированной ГПК, ГПТБ, а также системами на основе третичных гидропероксидов и хелатов указанных металлов.

Показано, что при использовании этих систем полимеризация протекает в более мягких условиях со скоростью в несколько раз выше, чем в случае ГПК и ГПТБ. Методом вискозиметрии определены молекулярные массы полимеров/ММ/, полученных в зависимости от конверсии при полимеризации с использованием ГПК-CuL₂. Закономерное увеличение ММ полимера во времени в отличие от ее постоянства в случае иницирования индивидуальным ГПК свидетельствует о полимеризации в режиме «живых» цепей. Дробные значения порядков по компонентам иницирующей системы, оказались для ГПК и ГПТБ = 0,4, для ML_n = 0.1-0.4, что указывает на цепной механизм радикалообразования.

Эффективность этих систем обусловлена предварительным комплексообразованием ГПК и ГПТБ с ML_n, ускоряющим их распад на свободные радикалы. Последнее было подтверждено при изучении разложения ГПК и ГПТБ в модельной системе (этилбензоле) с применением ML_n при мольном соотношении инициатор: катализатор=100:1.

Целесообразно было проверить, не являются ли сами ML_n источниками радикалов в условиях полимеризации стирола, поскольку прочность связей C-N и C-S в их молекулах невелика. Оказалось, что подобно пероксидам скорость полимеризации стирола в присутствии ML_n увеличивается с повышением концентрации и температуры, порядок по инициатору равен 0,4.

Интересно отметить, что уже на малой глубине полимеризации (10%) происходит образование полимеров с высокими ММ: в случае NiL₂ ММ=5·10⁵, а в случае CuL₂ ММ=2,7·10⁶ (при T= 353K), что согласуется с выводом о протекании полимеризации с участием живых цепей.

НОВІ РЕАКЦІЙНОЗДАТНІ ОЛІГОМЕРИ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

Братичак М.М.

Національний університет «Львівська політехніка»
вул. Ст. Бандери, 12, 79013, м. Львів, *mbratych@polynet.lviv.ua*

Раніше була показана можливість модифікації діанових епоксидних смол гідропероксидами. Отримані, таким чином, пероксидні олігомери були запропоновані як ініціатори радикальної полімеризації та як активні добавки до епокси-олігоестерних сумішей. У роботі вивчена можливість одержання пероксидних олігомерів на основі ціанурової епоксидної смоли та пероксидних олігомерів, у молекулах яких одночасно присутні епоксидні (пероксидні) та флуорвмісні групи.

Для синтезу пероксидного олігомеру було використано ціанурову епоксидну смолу, яка характеризувалась молекулярною масою (M_n) 540 г/моль та епоксидним числом (е.ч.) 14%. Як модифікатор був використаний гідропероксид трет-бутилу. Каталітичною системою слугувала суміш, що складається із 18-краун-6 + $ZnCl_2$ у молярному співвідношенні 1:3.

Вивчено вплив температури (313, 323 й 333 K) й тривалості процесу. Пероксидний олігомер, синтезований за 323 K впродовж 9 годин характеризувався M_n 1210 г/моль, е.ч. 6,9 % та вмістом активного кисню ($[O]_{акт}$) 5,3 %.

Для модифікації діанової епоксидної смоли та її похідних, у молекулах яких присутні поряд з епоксидними пероксидні фрагменти, були використані флуорвмісні сполуки формули $HOCH_2(CF_2-CF_2)_nH$ (де $n=3, 4$ або 6) та речовини, які містять у своєму складі гідроксильну або карбоксильну групу, формули $HOCH_2(CF_2-CF_2)_3COOH$. Для хімічної модифікації епоксидних смол флуорвмісними спиртами як каталізатор були використані бензилтриетиламоній бромистий або 18-краун-6. Показано, що при модифікації епоксидних смол відбувається взаємодія епоксидних груп з гідроксильними групами флуорвмісного спирту.

Структура синтезованих олігомерів підтверджена ІЧ-спектроскопічним дослідженням.

Синтезовані нові реакційноздатні олігомери на основі епоксидних смол є універсальними добавками до композиційних полімерних матеріалів.

SYNTHESIS OF CHARGE-CONTAINING POLYMERIC BRUSHES BY LIVING RADICAL POLYMERIZATION TECHNIQUES

Makuska R., Krivorotova T., Visnevskij C.

Department of Polymer Chemistry, Vilnius University
Naugarduko str. 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania, ricardas.makuska@chf.vu.lt

The most extensively investigated techniques of living (controlled) radical polymerization are atom transfer radical polymerization (ATRP) and reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT). Synthesis of polymeric brushes by controlled radical polymerization is more complicated case because of partial loss of livingness during simultaneous growth of neighbouring chains attached to the same backbone.

RAFT copolymerization of PEO substituent containing macromonomers, poly(ethylene oxide) monomethyl ether methacrylates PEO₅MEMA or PEO₄₅MEMA, and charge-containing monomers methacrylic acid (MAA) or methacryloxyethyl trimethylammonium chloride (METAC) was studied by the use of ¹H-NMR spectroscopy. Reactivity ratios of the monomers estimated by non-linear approach of error-in-variables model and presented as joint confidence regions were constant during conventional free-radical and RAFT copolymerization of PEO₅MEMA and MAA, and were significantly affected by the RAFT process and depended on conversion during copolymerization of PEO₄₅MEMA and MAA.

Successive AGET ATRP of METAC and PEO₄₅MEMA resulted in diblock copolymers in which the first block was charge-carrying and the second block was polymeric brush with very high density of PEO side chains. Such polymeric brushes containing cationic "tail" adsorb effectively to negative surfaces and modify surface properties in extreme manner.

Cationic polyelectrolytes with a brush-on-brush structure of PEO side chains and charge-containing polyacrylate backbone were synthesized by two-step procedure during which conventional free-radical copolymerization was followed by grafting of PEO₄₅MEMA from the macroinitiator by aqueous ATRP. These polyelectrolytes formed protective layers on silica surfaces providing excellent lubrication in aqueous media.

Anionic comb polyelectrolytes containing sulfongroups both in the mainchain and in the grafts were prepared by aqueous ATRP of sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate (AMPS) from the macroinitiators based on the copolymers of AMPS and 2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl methacrylate. Randomly branched (arborescent) PAMPS were synthesized via self-condensing vinyl polymerization using ATRP in the presence of 2-(2-bromopropionyloxy)ethyl acrylate which served as branching monomer.

Acknowledgement. Financial support from the Research Council of Lithuania (Contract MIP-50/2010) is gratefully acknowledged.

БІОЛОГІЧНО АКТИВНІ ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ В МЕДИЦИНІ

Рожнова Р.А.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе 48, 02160 Київ, politoks@merlin.net.ua

Дослідження в галузі створення нових біологічно активних полімерних матеріалів зумовлені потребами сучасної медицини. Більшість лікарських форм, що використовують в сучасній медичній практиці, мають короткочасний період дії, тоді як успішне лікування багатьох патологічних захворювань можливе при утриманні концентрації лікарської речовини протягом тривалого часу.

Одним із шляхів вирішення цієї актуальної проблеми є створення принципово нових полімерних матеріалів, здатних забезпечувати місцевий лікувальний ефект. Використання подібних матеріалів зводить до мінімуму побічні ефекти лікарських препаратів та дозволяє досягти терапевтичної активності в місці ураження, зменшуючи при цьому небажану дію на здорові органи та тканини.

Проблема туберкульозу є одним з пріоритетних напрямків державної політики у сфері охорони здоров'я і соціального розвитку. Лікування цього захворювання потребує розробки нових біологічно активних імплантаційних матеріалів, які б могли не тільки усувати тканинні дефекти, а й місцево пригнічувати розвиток цього процесу.

До таких матеріалів належать новий протитуберкульозний засіб на основі поліакриламідного гелю, модифікованого оліго-N-вінілпролідом (ПААГ-ПВП) з пролонгованим вивільненням ізоніазиду та вуглеводвмісні поліуретани, які містять в своєму складі похідні піридинкарбонових кислот (ізоникотинилгідрозон D-лактози).

В доповіді розглянуті питання щодо синтезу нових полімерних носіїв, шляхів іммобілізації протитуберкульозного лікарського препарату, фізико-хімічних та медико-біологічних досліджень, вивчання біодеградації під впливом ферментативних систем у випадку вуглеводвмісних поліуретанів з ізоникотинилгідрозоном D-лактози.

Проведені комплексні медико-біологічні випробування підтвердили можливість і перспективність їх використання як з біологічно активних імплантаційних матеріалів.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ СООЛИГОМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ ИЛИ ДИЕНАМИ

Белов Г.П.

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Московская обл. 142432, gbelov@cat.icp.ac.ru

Современный этап развития химии высокомолекулярных соединений характеризуется поиском путей удешевления и экономии основных полимерных материалов, созданием полимеров с новым спектром функционального применения. При этом желательно, чтобы синтезируемые полимеры после их использования в конкретных изделиях не загрязняли окружающую среду, т.е. легко подвергались био- и/или фотодеструкции или другим способом уничтожения без образования вредных для природы и человека соединений.

Одним из перспективных направлений в этой области является вовлечение в процесс синтеза полимеров, особенно полиолефинов, монооксида углерода. Как известно, производство полиолефинов является самым многотоннажным в мире. В связи с этим модификация свойств полиолефинов путем сополимеризации олефинов с таким полярным мономером, как монооксид углерода может не только еще более расширить возможности применения этих полимеров, но и сделать их более экологически приемлимыми с точки зрения современных требований к полимерам. Не менее интересной и перспективной (и практически пока малоизученной областью) является чередующаяся сополимеризация монооксида углерода с виниловыми и диеновыми мономерами [1-5].

В докладе будут обсуждены особенности синтеза, применяемые катализаторы, природа активных центров и механизм сополимеризации, физико-химические и механические свойства чередующихся сополимеров монооксида углерода с олефинами и диенами, возможные области применения в различных отраслях промышленности.

Работа поддержана Программой №2 ОХНМ РАН.

1. Drent E., Budzelaar H.P.M. Chem.Rev. 1996, V.96, № 2, P. 663
2. Белов Г.П., Высокомолекулярные соединения, Сер.Б, 1998, Т.40, №3, С.503
3. Белов Г.П., Высокомолекулярные соединения, Сер.С, 2001, Т.43, № 9, С.1651
4. Белов Г.П., Кинетика и катализ, 2001, Т.42, № 3, С. 336
5. Белов Г.П., Новикова Е.В.. Успехи химии. **73**. №3. С. 267. (2004)

ЕПОКСИДНО-ПОЛІСИЛОКСАНОВІ КОМПОЗИТИ АНГІДРИДНОГО ТВЕРДІННЯ, ОДЕРЖАНІ З ВИКОРИСТАННЯМ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТІВ МЕТАЛІВ

Лугова Г.О., Михальчук В.М., Гуртовий Д.В., Карат Л.Д., Білошенко В.О.

Донецький національний університет,
83001 м. Донецьк, вул. Університетська, 24, *kisen@ua.fm*

Із застосуванням ацетилацетонатів Fe(III), Co(III), Ni(II), Cr(III) для каталізу твердіння одержано гібридні полімерні матеріали, основою яких є продукт поліконденсації епоксидної смоли УП-650Т або EPONEX 1510 та ізо-метилтетрагідрофталевого ангідриду. Високодисперсний силоксановий наповнювач сформовано з тетраетоксисилану і 3-гліцидоксипропілтриетоксисилану в середовищі епоксидної смоли.

За даними диференційної сканувальної калориметрії використані ацетилацетонати металів у 1,5-2 рази знижують ефективну енергію активації твердіння полімерів і композитів, не викликаючи агрегації частинок наповнювача. Кінетику процесу твердіння додатково досліджено на модельній системі фенілгліцидиловий етер – бензойна кислота. Встановлено перший порядок за реагентами. Залежність константи швидкості реакції від концентрації каталізатора має нелінійний характер, що пояснюється ймовірним комплексоутворенням між каталізатором і субстратом та димеризацією бензойної кислоти. За допомогою заміщених похідних модельних сполук одержано залежності в координатах рівняння Гаммета. Виділено продукт реакції та ідентифіковано методами ПМР та ІЧ-спектроскопії.

Методами газоволюмометрії, ізотермічного старіння та дериватографії досліджено стійкість полімерів і композитів до термоокисної деструкції. Показано, що природа використовуваного металохелату впливає на швидкість окиснення зразків, температуру 5, 10, 20%-вої втрати маси і час надійної експлуатації. Це відбувається як за рахунок безпосередньої участі сполук металів у ланцюгових реакціях окиснення, так і через вплив каталізатора на структуру одержуваного полімерного матеріалу, що позначається на дифузійно-контрольованому процесі окиснення. Криві DTG дериватограм зразків мають складну форму, різну в залежності від епоксидної смоли, наявності чи відсутності силоксанового наповнювача, природи використовуваного металохелату. Форма кривих свідчить про багатостадійність процесу термоокисаційної деструкції досліджуваних полімерів. Криві DTG можуть бути математично розділені на декілька складових, кожна з яких відповідає окремому процесу або групі процесів з близькими активаційними параметрами.

СИНТЕЗ ПОЛІМЕРІВ З ПОНОВЛЮВАНОЇ СИРОВИНИ

Каратєєв А.М., Літвінов Д.О., Пантелеєва Л.В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна, karateev@kpi.kharkov.ua

Розробка ефективних заходів утилізації вуглекислого газу (CO_2) є найактуальнішим напрямком сучасної хімії, оскільки збільшення його в атмосфері спричиняє глобальне потепління через парниковий ефект. CO_2 можна використовувати як сировинний компонент при синтезі полімерів, а саме як сомономер при синтезі аліфатичних полікарбонатів і п'ятичленних циклокарбонатів шляхом кополімери-зації з оксирановими сполуками.

У даній роботі була досліджена реакція кополімеризації фурфурилгліцидилового етеру (ЕФУ) з CO_2 у надкритичному стані у присутності каталізатора $\text{N}(\text{Bu})_4\text{Br}$ (0,5 мас. %) з утворенням фурфурилпропілциклокарбонату (ФПЦК), в'язкої рідини світло-жовтого кольору з температурою кипіння $(190 \pm 2)^\circ\text{C}$ при 7-10 мм рт. ст. і $n_d^{15} = 1,4920$. Обидва компоненти реакції: ЕФУ та CO_2 – поновлювана сировина: ЕФУ – похідний фурфурилового спирту, що виготовляється з сільськогосподарських відходів, а CO_2 – необмежене та найдешевше джерело вуглецю, що вилучається з повітря.

Реакція кополімеризації перебігала при $t = 80^\circ\text{C}$ під тиском CO_2 $P = 11,5$ МПа протягом 5 год. Максимальний вихід ФПЦК – 65 %. Контроль за реакцією здійснювали за методом ІЧ спектроскопії - по зникненню смуги поглинання при 843 см^{-1} (поглинання епоксидного кільця) та появі нової смуги поглинання при 1792 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ циклокарбонату), а також за методом ПМР спектроскопії – по характерним пікам $\delta = 4,9 \sim 5,1$ ppm ($-\text{HCO}-$ в циклокарбонаті) і $\delta = 4,4 \sim 4,6$ ppm ($-\text{OCH}_2-$ в циклокарбонаті).

Протягом досліджень було встановлено оптимальне співвідношення об'єму реакційної маси до об'єму реактору $V_{p.m.} / V_p. = 1/10$; вивчені кінетичні залежності щодо отримання ФПЦК з максимальним виходом; визначена конверсія епоксидних груп після 5 год. реакції – 65-70 % і після 12 год. реакції – 90 %.

При взаємодії ФПЦК з аліфатичними діамінами в інтервалі температур $(80-130)^\circ\text{C}$ були синтезовані лінійні неізоціанатні поліуретани (НПУ), які далі при розкритті подвійних зв'язків фуранового кільця перетворювалися у сітчасті полімери. Методом ІЧ спектроскопії була досліджена реакція уретаноутворення: з'явилися нові інтенсивні смуги поглинання $\text{C}=\text{O}$ уретанової групи при 1704 см^{-1} та $\text{NH}-$ групи при 1545 см^{-1} . Методом ДСК визначені кінетичні параметри реакції: енергія активації $(65 \pm 8\text{ кДж/моль})$ та порядок реакції ($n=2$).

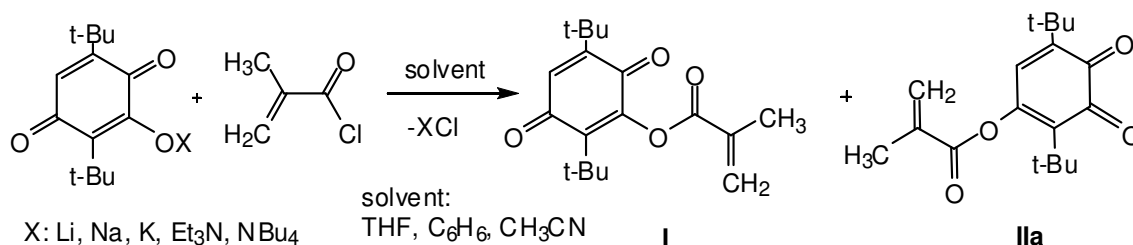
SYNTHESIS OF NEW BENZOQUINONE-METHACRYLATES

Shurygina M.P., Arsen'ev M.V., Markina O.V., Druzhkov N.O., Kulikova T.I.,
Dolgonosova A.Yu., Bubnov M.P., Chesnokov S.A., Chercasov V.K.

Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences
ul. Tropinina 49, Nizhni Novgorod, 603950 Russia. *sch@iomc.ras.ru*

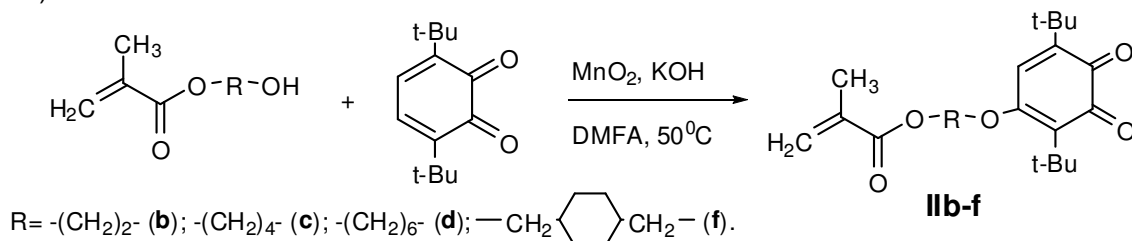
Metal-containing polymers are compounds with potentially wide area of application. Polymerization of monomers containing fragment which is able to bind metals can be the method of their synthesis. Quinoid structures are known to be used as ligands. The aim of this work is synthesis and investigation of properties of new methacrylate monomers containing sterically hindered benzoquinones; study of polymerization of benzoquinone-methacrylates and creating of metal-containing polymers on the basis of poly-*o*-quinones.

Methacrylate monomers were synthesized by two ways. Exchange reaction of 3,6-di-*tert*-butyl-2-hydrogen-*p*-benzoquinone salts with chloride anhydride of methacrylate acid lead to formation *p*-benzoquinone-methacrylate (**I**) and *o*-benzoquinone-methacrylate (**Ila**) with total yield close to quantitative (Scheme 1). It was established that the ratio of products depends on reaction conditions.



Scheme 1.

Alkoxylation of 3,6-di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone by hydroxymethacrylates was used for synthesis of four new *o*-benzoquinone-methacrylates with different hydrocarbon bridges (**Ilb-f**, Scheme 2). All new *p*- and *o*-benzoquinone-methacrylate (**I**, **Ila-f**) were isolated and characterized.



Scheme 2.

New poly-*o*-benzoquinones were obtained by thermal free-radical polymerization (AINA, 70°C) of monomers **Ilb-f** (in benzene and in bulk) and characterized. The polymers are well soluble in polar solvents and insoluble in hydrocarbons. The average number of links in polymer chain is 28-29 (polydispersity coefficient – 1.66). It was shown by EPR in solution that all poly-*o*-quinones are able to complexation. Poly-*o*-semiquinone complexes of manganese, copper, nickel and poly-catecholate of antimony were synthesis and characterized.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant no 08-03-01045-a, 08-03-00668-a, 08-03-97055-r_povolzj'ye_a, 09-03-12268-ofi_m).

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНО-СИЛОКСАНОВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ АНГІДРИДНОГО ТВЕРДІННЯ

Жильцова С.В., Михальчук В.М., Гомза Ю.П., Клепко В.В., Бабкіна Н.В.,
Григоренко Т.І., Білошенко В.О.

Донецький національний університет,
вул. Університетська, 24, Донецьк, 83001, svetlana_zhiltsova@rambler.ru

Золь-гель метод одержання наноконпозиційних матеріалів в останні роки набув широкої популярності в області одержання наповнених епоксидних полімерів. Існує велика кількість методик синтезу, в яких при варіюванні компонентного складу, умов протікання золь-гель процесу (температура, каталізатор гідролізу, розчинник, рН системи тощо), модифікації наповнювача або епоксидної матриці в широких межах змінюється розмір і структура наповнювача, характер його розподілу в органічній матриці і властивості кінцевого матеріалу.

Метою даної роботи було одержання епоксидно-силоксанових наноконпозицій золь-гель методом при використанні ізо-метилтетрагідрофталевого ангідриду як твердника епоксидної складової. Режим твердіння: 1 год. 120°C, 2 год. 160°C, 2 год. 180°C. Як базовий компонент органічної матриці обрали циклоаліфатичний триепоксид на основі 1,1-диметил-3-циклогексену (УП-650Т) або дигліцидиловий етер дициклогексилпропану (EPONEX 1510). Золь полісилоксанових частинок (ПСЧ) формували за відсутності або в присутності епоксидного олігомеру на основі тетраетоксисилану й гліцидоксипропілтриетоксисилану в середовищі ацетону. Для гідролізу кремнійорганічних прекурсорів використовували водний розчин HNO₃. Каталізатор твердіння – 2,4,6-трис-(*N,N*-диметиламінометил)фенол.

Результати малокутового розсіювання рентгенівських променів й електронної мікроскопії показали, що в процесі синтезу утворюються композити з анізодіаметричними агрегатами первинних наночасток неорганічної фази, які статистично розподілені в об'ємі епоксидної матриці, з поступовим збільшенням розмірів агрегатів при підвищенні ступеня наповнення. За даними МКР встановлено, що при одержанні золів ПСЧ за відсутності епоксидної смоли спостерігається просторова періодичність в розташуванні частинок кремнійорганічного наповнювача всередині органічної складової.

В області малих добавок наповнювача (1,5–3 і 0,5–1,5 мас% для УП-650Т і EPONEX 1510 відповідно) спостерігаються підвищення когезійної міцності, а також адгезії до алюмінієвого сплаву Д-16, більш істотне для композитів з формуванням золів за відсутності смоли. За даними ДМА при вказаних концентраціях ПСЧ спостерігається збільшення ефективної густини зшивання завдяки армуванню епоксидної матриці частинками дисперсного наповнювача.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И РЕГУЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ОЛИГОДИЕНОВ С КОНЦЕВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ СМЕСЯМИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ИНИЦИАТОРОВ

Бойко В.П., Грищенко В.К.

Институт химии высокомолекулярных соединений, НАН Украины,
Украина, 02160, Киев-160, Харьковское шоссе, 48, boikovita@bigmir.net

Выход и функциональность олигодиенов с концевыми функциональными группами, получаемых радикальной полимеризацией диенов в растворе, сильно зависят от выбранного растворителя и инициатора. В ряде случаев требуются олигомеры с регулируемой функциональностью для получения отвержденных материалов с заданной плотностью сетки. Поэтому использование смесей растворителей и инициаторов является удобным методом достижения нужных параметров.

Для интенсификации процесса полимеризации диенов под действием пероксида водорода (ПВ) в растворах спиртов мы использовали смеси спиртов и кетонов. Установлено, что добавки метилового и этилового спиртов к изопропиловому спирту уменьшают выход олигоизопрена, пропилового – не изменяют, а – *n*-бутилового спирта, циклогексанона и пропиленхлоргидрина – увеличивают. В последнем случае выход олигомера при оптимальном составе возрастает на 20 %. Такое поведение смесей спиртов объясняется, с одной стороны, прочностью α -углеродной связи C-H по отношению к гидроксильной группе, с другой стороны, растворяющей способностью спирта по отношению к олигомеру, определяющей фазовое состояние полимеризационной системы. К повышению выхода олигомера на 20-25 % приводит использование смеси ПВ и гидропероксида кумола (гипериза). Добавка циклогексанона как растворителя приводит к образованию *in situ* смеси гидро(пероксидов), повышающей выход олигоизопрена.

Смесь инициаторов гипериза и ПВ использовали для регулирования функциональности по гидроксильным группам, а смесь азоинициаторов γ, γ' -азобис-(γ -циан-*n*-валериановой) кислоты и азобис-изобутиронитрила – по карбоксильным группам. Исходя из вероятности встречи макрорадикалов, иницированных функциональными и нефункциональными первичными радикалами, разработаны аналитические и графические зависимости для определения доли молекул олигомеров с разной функциональностью и среднечисленной функциональности олигомеров, полученных в смесях инициаторов различной функциональности.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кузнецов А.А., Семенова Г.К.

Учреждение Российской академии наук
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
117393, г. Москва, ул. Профсоюзная д.70, kuznets@ispm.ru

Обзор современного состояния разработок в мире в области термостойких полимеров – перспективных связующих и полимерных матриц для полимерных композитов и нанокompозитов конструкционного и функционального назначения. Технические требования, предъявляемые к новым материалам. Термостойкие термопластичные полимеры и термореактивные связующие: основные структурные типы. Краткая характеристика отдельных классов (полиэфиримиды, полиэфиркетоны, полифениленсульфид, ЖК-полиэфиры, ПМР-смолы, бис-малеимиды, олигоимиды с концевыми группами, полибензоксазины, полицианаты, фталонитрильные смолы, кремнийорганические смолы и т.д.). Получение, основные свойства, переработка, примеры применения. Направления перспективных разработок, в том числе исследования, проводимые в ИСПМ им.Н.С.Ениколопова РАН.

О ВЛИЯНИИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПСЕВДО-ВПС НА СОСТАВ СМЕШАННЫХ МИКРОФАЗ И КАЖУЩУЮСЯ ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Григорьева О.П.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАНУ,
Харьковское шоссе 48, г. Киев, 02160, Украина, *grigoryevaolga@i.ua*

Изучено влияние функционализации компонентов в микрогетерогенных термопластичных псевдо-ВПС на их вязко-упругие свойства, температуру стеклования ($T_{ст}$) компонентов и состав смешанных микрофаз, а также на величину кажущейся энергии активации (E_a) релаксационных процессов. Были получены и исследованы методом ДМТА три серии термопластичных псевдо-ВПС, полученных на основе линейных иономера полиэфируретана (ИСПУ) и статистического сополимера стирола с акриловой кислотой (Ст-со-АК), или ИСПУ и иономера Ст-со-АК(K^+) с разным содержанием $COOH$ -групп и функциона-лизированных $COOK^+$ -групп. В исследуемых псевдо-ВПС содержание ИСПУ варьировали от 95 до 10 мас.%

Синтез ИСПУ проводили в четыре стадии по методике работы [Pat. 3998871 USA, IC5 C 07 C 149/40. Sulfonated isocyanate compositions / R.C. Carlson // Publ. 21.12.1976]: 1) синтез макродиизоцианата (МДИ); 2) функционализация МДИ путем введения SO_3H -групп; 3) модификация сульфосодержащего МДИ путем нейтрализации SO_3H -групп триэтил-амином (с получением ион-содержащего МДИ); 4) удлинение цепей модифицированного Et_3HN^+ -содержащего МДИ для получения ИСПУ. Ст-со-АК был получен методом радикальной сополимеризации Ст и АК в блоке при соотношении Ст/АК=55/45 и 80/20 мас. %. Иономер Ст-со-АК(K^+) был получен путем частичной нейтрализации $COOH$ -групп 10%-ным водным раствором КОН. Исследования вязкоупругих свойств псевдо-ВПС проводили методом консольного изгиба образцов с использованием оборудования *Triton Technology* (UK) в интервале температур $T = -120 \div +210^\circ C$ при разных частотах (0.3; 1.0; 3.0; 10 Гц) и постоянной скорости нагрева образцов ($4^\circ C/мин$).

Установлено, что все исследованные псевдо-ВПС имеют микрогете-рогенную фазовую структуру, которая существенно изменяется в зависимости от степени функционализации Ст-со-АК. Обнаружено присут-ствие смешанных микрофаз, состав которых определен с использованием уравнения Фох. Зафиксировано неаддитивное изменение величин $T_{ст}$ и E_a , а также подвижности кинетических сегментов макромолекул компонентов в зависимости от состава образцов и степени функционализации Ст-со-АК.

ИЗУЧЕНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ МИКРОФЛОРЫ ГРУНТА

Мищук Е.А., Травинская Т.В., Савельев Ю.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
02160 Киев, Харьковское шоссе, 48, lesunova@ukr.net

Одним из современных быстро развивающихся направлений полимерной химии является «зеленая химия», основополагающим принципом которой является новый подход к разработке полимерных материалов, а именно: получение полимеров, которые сохраняют эксплуатационные характеристики только в течение периода потребления, а затем претерпевают физико-химические и биологические превращения под действием факторов окружающей среды и легко включаются в процессы метаболизма природных биосистем. Считается, что полимерные материалы на основе растительного сырья разлагаются на безопасные компоненты: воду, диоксид углерода, биомассу и другие естественные природные соединения, обеспечивая абсолютную экологичность процессов утилизации. В данной работе исследовано влияние микрофлоры грунта на процесс деструкции пленочных материалов на основе крахмалсодержащих водных дисперсий иономерных полиуретанов (ИПУ/Кр) с содержанием Кр 0-35%. Для эксперимента использовался чернозем (фракция 2-3 мм) со степенью биологической активности почвы 34,6 %, содержанием гигроскопической влаги 12,6 % и содержанием золы 9,9 %. Образцы ИПУ/Кр помещали в бюксы с грунтом в массовом соотношении 1:30 и выдерживали в течение 1, 3 и 6 месяцев при $T=25^{\circ}\text{C}$ и влажности грунта 60 %. По истечении срока образцы вынимали из грунта, промывали проточной, а затем дистиллированной водой и сушили до постоянного веса при 25°C . Установлено, что с повышением содержания Кр величина потери массы образцами возрастает и превышает фактическое содержание Кр уже через 3 месяца эксперимента. Так, в случае содержания в пленке 35 % Кр, потеря массы составляет 40,55 и 70%, а потеря массы матрицей ИПУ – 0,78; 2,02 и 5,15 % для 1, 3 и 6 месяцев выдержки, соответственно. Происходящие изменения позволяют говорить о биоразлагаемости полученных материалов, т.к. в процессе компостирования происходит разложение не только природного компонента, но синтетического полимера. Скорость деструкции материала можно регулировать изменением компонентного состава. Визуальная оценка степени поражения образцов клетками микроорганизмов говорит о решающей роли плесневых грибов, преимущественно рода *Aspergillus niger*. Окрашенность пленок после опыта может быть следствием присутствия на них спор и других микроорганизмов, а также продуктов их метаболизма.

МУЛЬТИКОМПОНЕНТНА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ СИСТЕМ НА ОСНОВІ N-ВІНІЛПІРОЛІДОНУ

Зайцева В.В., Тюріна Т.Г., Штонда А.В.

Інститут фізико-органічної хімії й вуглехімії ім. Л.Н. Литвиненко Національної академії наук України
83114 Донецьк, вул. Р. Люксембург, 70, afarafonova@mail.ru

Кополімеризація N-вінілпіролідону (ВП) з малеїновим ангідридом (МА) та метилметакрилатом (ММА) дозволяє отримати матеріали з регульованим вмістом гідрофільних та гідрофобних груп, що робить їх привабливими в якості мембранних матеріалів, а також матриць для зв'язування білків, лікарських засобів і т.і. Теоретичний інтерес до вищеназваної системи обумовлений наявністю в ній, крім мономерів, трьох комплексів між ними, які можуть як активувати, так і інгібувати активність молекул, що увійшли до їхнього складу.

Знайдено, що у двокомпонентних системах, які містять ВП (ВП-МА, ВП-ММА) кополімеризація протікає без ініціатора при 313 К з досить високою швидкістю ($1.8 \cdot 10^{-5}$ та $10.7 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ відповідно). Отримані результати дозволяють припустити, що в цих бінарних системах комплекси мономерів ініціюють протікання полімеризаційного процесу. У бінарній системі МА-ММА загальна швидкість процесу знижується в порівнянні із ММА, тобто комплекс МА $\cdots$ ММА не здатний брати участь у ініціюванні, але його існування доведено нами методом ^1H ЯМР ($K_p = 0,25 \pm 0,03$ л/моль CCl_4 , 293 К, 400 МГц). Квантово-хімічним методом АМ1 знайдено структури Н-комплексів МА $\cdots$ ММА з $-\Delta H^0$ від 18 до 16 кДж/моль, один з яких може активувати молекулу ММА в стадії росту ланцюга.

Виявлено, що при кополімеризації у сумішах ВП-МА-ММА (313 К, у масі, $[\text{ПБ}] = 10^{-3}$ моль/л) співвідношення концентрацій комплексів $[\text{ВП} \cdots \text{МА}]/[\text{МА} \cdots \text{ММА}]$ та $[\text{ВП} \cdots \text{ММА}]/[\text{МА} \cdots \text{ММА}]$ впливає на початкову швидкість процесу. Вивчено склад і структуру ланцюга трикомпонентних кополімерів (^1H ЯМР), показаний вплив на них концентрації комплексів, ініціатора та температури полімеризації. Отримані результати вказують на те, що в стадії росту приймають участь і комплекси, і вільні мономері (у вигляді індивідуальних молекул або асоціатів), що приводить до складних залежностей загальної швидкості процесу і складу кополімерів від складу вихідної суміші. Запропонована кінетична схема росту ланцюга за участю вільних мономерів і комплексів. Розглянуто механізм процесу, який є змішаним на стадіях ініціювання, росту та обриву ланцюга.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АМИНОСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОЭФИРОВ

Шевчук А.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Украина, 02160, Киев 160, Харьковское шоссе, 48, ihvsnas@i.com.ua

Реакция аминов с эпоксидными смолами (ЭС) в основном используется для получения отвержденных композиций сшитого строения. На основе данной реакции нами предложен способ получения и функционализации простых полиэфиров.

Получение аминосодержащих олигоэфиров (АОЭ) базировалось на реакции диановой или алифатической ЭС с первичными алифатическими моноаминами или с вторичными диаминами как линейного, так и циклического строения, при этом в амины вводились функциональные группы.

С использованием этого метода были получены АОЭ с концевыми эпоксидными или аминогруппами. На основе АОЭ с концевыми эпоксидными группами исследован процесс самоотверждения и на их основе получены химически стойкие покрытия холодного отверждения. Свойства данного типа олигомеров можно в широких пределах регулировать как заменой химического строения ЭС, так и изменением природы амина и их соотношением. Вариацией же обеих составляющих, температуру стеклования (T_g) можно регулировать от плюса к минусу в пределах 80° .

Реакция ЭС с аминокислотой даёт возможность получить амфолитные соединения, содержащие амфолитные фрагменты только на концах цепи олигомера, так и содержащие их и в составе цепи олигомера. На основе реакции полимеранолагичных превращений АОЭ с концевыми аминогруппами посредством их реакции с фталевым ангидридом и пропансультоном получены АОЭ с реакционноспособными карбоксильными, сульфоновыми и цвиттерионными группами, которые характеризуются одним температурным переходом, что свидетельствует о гомогенной структуре. Величину T_g их, можно регулировать как заменой химического строения ЭС, так и изменением природы амина и их соотношением в пределах 60° .

Полифункциональность АОЭ позволяет использовать их и для получения пленкообразующих полиэфирмочевин и полиэфир-уретанмочевин, в ходе реакции как с индивидуальными изоцианатами, так и с изоцианатными форполимерами. Исследованы особенности их структуры и свойств в зависимости от химической природой и ММ входящих в их состав аминосодержащих олигоэфиров.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИИМИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ ОЛИГОМЕРАМИ

Глоба А.И., Крутько Э.Т.

УО «Белорусский государственный технологический университет»,
ул. Свердлова, 13-а, 220050, Минск, РБ, *orion-2308@yandex.ru*

В настоящее время большое значение приобрели полиимидные полимеры, являющиеся уникальными по своим характеристикам. Однако, несмотря на это, использование полиимидных материалов в новейших технологиях постоянно требует улучшения их свойств. Для достижения этой цели наряду с синтезом новых полиимидов, широко используется метод модифицирования уже производимых в полупромышленном масштабе полиамидокислот (ПАК) полифункциональными реакционноспособными соединениями.

В настоящей работе приводятся результаты исследований по синтезу модифицированных полиимидов на основе диангирида бензофенонтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилметана. В качестве модифицирующих компонентов использовали реакционноспособные полифункциональные соединения такие как бис-имиды ненасыщенных дикарбоновых кислот и гидроксилсодержащий олигомер – алкилфенолформальдегидную смолу марки 101 АМ ТУ 2221-017-05788572-94, выпускаемую в промышленном масштабе.

Синтез полиимида и полиимидных композиций осуществляли двухстадийным способом. На первой стадии проводили низкотемпературную поликонденсацию эквимольных количеств исходных мономеров в среде различных полярных апротонных растворителей с образованием высокомолекулярного форполимера – полиамидокислоты. В раствор ПАК вводили расчетные количества модифицирующих реагентов бис-имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот и гидроксилсодержащего олигомера. Из полученных растворов отливали пленки на стеклянные подложки. Удаляли растворитель в вакууме при повышенной температуре. Пленки снимали с подложки и подвергали прогреву в вакууме или инертной среде при постепенном повышении температуры от 20 до 300–350 °С в зависимости от состава исходных полиамидокислотных композиций.

Контроль за ходом процесса термической циклодегидратации в системе полимера осуществляли методом ИК-спектроскопии. Изучение механических свойств образцов пленок полиимидных композиций проводили по стандартной методике на испытательной разрывной машине Zwick/Roell Z 005. Термические характеристики изучали с использованием термоаналитической системы TGA/DSC1 «Mettler Toledo» (Швейцария).

Как показал анализ полученных экспериментальных данных разработанные полиимидные пленочные материалы и заливочные компаунды обладают улучшенными эксплуатационными характеристиками по сравнению с исходным немодифицированным полиимидом и перспективны для практического использования в технологии микроэлектроники.

СТРУКТУРА І ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ СУМІШЕЙ, ЯКІ ВМІЩУЮТЬ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИЙ НАПОВНЮВАЧ

Мамуня Є.П.¹, Левченко В.В.¹, Лебедев Є.В.¹, Boiteux G.²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна; *utamunya@ukr.net*

²Laboratory of Polymer Materials and Biomaterials, UMR CNRS 5223 "Ingénierie des Matériaux Polymères", Université Claude Bernard Lyon1, Bâtiment ISTIL, 15 Boulevard A. Latarjet, 69622 Villeurbanne Cedex, France; *gisele.boiteux@univ-lyon1.fr*

Структура полімерних сумішей, що вміщують дисперсні електропровідні наповнювачі є більш складною, ніж наповнених гомополімерів. Гетерогенність полімерної матриці впливає на просторовий розподіл наповнювача і, більш того, дозволяє направлено регулювати такий розподіл. Розглянуто і проаналізовано фактори, які є визначальними для розподілу наповнювача в бінарній полімерній матриці, а саме термодинамічний, кінетичний та технологічний. Внаслідок дії того чи іншого фактору наповнювач може бути локалізований в одному з полімерних компонентів матриці, або на міжфазній границі. Як наслідок зміни просторового розподілу міняються і електричні властивості композитів. На прикладі сумішей ПЕ/ПОМ, ПЕ/ПОМ, ПЕ/ПП, ПП/КПА, які містять електропровідні наповнювачі [1, 2], а саме дисперсне залізо, сажу, а також нанонаповнювач – вуглецеві нанотрубки, було виявлено особливості їх структури в залежності від дії вказаних факторів, типи локалізації наповнювача та, відповідно, проаналізовано перколяційну поведінку таких систем. Встановлено кореляцію між структурою, електричними властивостями та термомеханічними характеристиками при інверсії фаз в наповненій полімерній суміші. Показано, що закономірності фазової інверсії підкоряються принципам, запропонованим Paul and Barlow [3], які проголошують визначальний вплив в'язкості компонентів полімерної суміші на перебіг процесу інверсії фаз. Упорядкований розподіл провідного наповнювача приводить до суттєвого зменшення порогу перколяції, тобто провідні наповнені полімерні системи можна отримувати при значно меншому вмісті провідного наповнювача.

[1] Ye.P. Mamunya. J. Macrom. Sci.-Phys., 1999, B38(5&6), 615-622

[2] Ye.P. Mamunya et al. Polym. Eng. Sci., 2007, 47(1), 34-32.

[3] D.R.Paul, J.W.Barlow. J. Macromol. Sci.- Rev. Macromol. Chem, 1980, C18, 109-168.

ДОСЛІДЖЕННЯ МІЖФАЗОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ ПРИ СТРУКТУРОУТВОРЕННІ ЕПОКСИКОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

Стухляк П.Д., Добротвор І.Г., Букетов А.В.

Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя,
Тернопіль, вул. Руська, 56, idoobr@yandex.ru

Епоксидні олігомери (для дослідження вибрано марку ЕД-20) широко використовують у вигляді зв'язувачів для формування композитних матеріалів (КМ) з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА. Як наповнювачі (дисперсністю 63мкм) використано ферит, оксид алюмінію, карбід бору і карбід кремнію.

Дослідження і моделювання структуроутворення при формуванні епоксидних композитів дозволило встановити механізм перебігу процесів зшивання у зовнішніх поверхневих шарах (ЗПШ) на межі поділу фаз.

На даний час розроблені методи дослідження структури ЗПШ матриці навколо наповнювача, є трудомісткими і відзначаються значною похибкою експерименту і є непрямими. Нами здійснювався аналіз структури ЗПШ у матриці навколо наповнювача на основі цифрової оптичної мікроскопії з подальшою обробкою отриманих зображень з використанням програмного забезпечення у системі MathCad. Для кожного фото були вибірково взяті зразки тонких плівок КМ, які містили групу дисперсних часток із ЗПШ. У результаті дослідження було отримано матриці кольорів фрагменту, яка задає деяку функцію яскравості зображення. Для аналізу структури КМ використовували диференціальні оператори І-го порядку, будуючи відповідні масиви оцінок градієнту яскравостей. Встановлено, що в області високих значень градієнта існують більш сприятливі умови міжфазової взаємодії. У таких ділянках спостерігали неоднорідності поля градієнту кольорів, що дозволяє оцінювати густину зшивання у матеріалі, який має підвищені фізико-механічні властивості. Отримані результати дають можливість розрізнити два основні часові етапи формування ЗПШ: до 20хв. та від 20-ї до 240-ї хв. Перший характеризується переважаючим впливом потенціальної складової миттєвої швидкості поширення ЗПШ. На другому етапі тверднення КМ, переважає осциляційна складова і завершаються фізико-хімічні процеси у безпосередній близькості до поверхні наповнювача.

Результати проведених досліджень дають можливість ціленаправлено пропонувати оптимальні з точки зору експлуатаційних характеристик КМ режими їх формування.

ГРЕБІНЧАТІ АМФІФІЛЬНІ КОПОЛІМЕРИ ТА ЇХ САМООРГАНІЗАЦІЯ У НАНОРЕАКТОРИ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

Будішевська О.Г., Кудіна О.О., Хоменко О.І., Воронов С.А.

Національний університет «Львівська політехніка»
79013, Львів, вул. С. Бандери 12, budish@polynet.lviv.ua

Останнім часом велика увага приділяється створенню та дослідженню супрамолекулярних матеріалів, які одержують в процесі самоорганізації амфіфільних макромолекул у розчинах за рахунок міжмолекулярних зв'язків. Зокрема, до утворення таких супрамолекул здатні макромолекули гребінчатих полімерів.

Синтез гребінчатих полімерів передбачає необхідність створення макромолекул з альтернативною будовою. Запропоновані нові гребінчаті амфіфільні кополімери (ГАК) синтезовано полімераналогічними перетвореннями альтернативних кополімерів малеїнового ангідриду. Це дає можливість регулювати густину розташування уздовж макромолекули ГАК гідрофільних та ліпофільних бокових ланцюгів.

Гребінчаті амфіфільні кополімери одержували ацилюванням монометилілових етерів поліетиленгліколів з однією кінцевою гідроксильною групою бінарними альтернативними кополімерами малеїнового ангідриду та α -олефінів або октилметакрилату.

Присутність у макромолекулах ГАК гідрофільних ланцюгів поліетиленгліколю та ліпофільних поліметилінових фрагментів забезпечує їх розчинність як у полярному, так і у неполярному середовищі унаслідок сольватації відповідних фрагментів.

Супрамолекулярні агрегати нових ГАК були використані як нанореактори синтезу наночастинок срібла або як наноконтейнери для контрольованого транспортування ліків до клітин - мішенів. Здійснено синтез наночастинок срібла з розмірами 27-30 нм і вузьким розподілом окисно-відновними реакціями за участю прекурсорів $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ та поліоксиетиленових ланцюгів у концентрованих бензольних розчинах (10-50% мас) кополімеру додецен – ко – малеїновий ангідрид – ко – метоксиполіоксиетиленмалеїнату.

PREPARATION OF NANOMATERIALS BASED ON TRADITIONAL POLYMERS

Barabanova A.I.¹, Shevnin P.L.², Askadskii A.A.¹, Priakhina T.A.¹, Zavin B.G.¹,
Vygodskii Ya.S.¹, Philippova O.E.², Khokhlov A.R.²

¹A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds,
Russian Academy of sciences, Moscow, Russian

²Physics Faculty of M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian
barabanova@polly.phys.msu.ru

An addition of inorganic nanoparticles can result in an improvement of mechanical properties of polymers. Ultralarge interfacial area per volume between the nanoelements and polymer matrix fundamentally differentiates nanocomposites from traditional composites, and the nature of the polymer-nanoparticle interactions is a primary factor controlling the ultimate properties of the nanomaterial.

The present study is aimed to investigate the effect of the interaction character between nanoparticles surface and polymer matrix on coefficient of thermal expansion and glass transition temperature. Epoxy resin (3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexanecarboxylate) was used as polymer matrix, and silica nanoparticles with different functional groups on their surface – as inorganic filler. The modification of the nanoparticles surface is caused by substituting the surface silanol Si-OH groups with various trialkoxysilanes: phenyltrimethoxysilane, 3-ethoxypropyltriethoxysilane and 3-(triethoxysilyl)propylsuccinic anhydride. The introduction of phenyl groups on the silica nanoparticles surface provides weak non-covalent interactions between nanoparticles and polymer matrix. Surface ether groups form hydrogen bonds with epoxy-groups. An analysis of thermomechanical curves has shown that introduction of 20 wt. % of silica modified with phenyl and ether groups did not induced noticeable increase of the glass transition temperature in comparison with the neat epoxy. The strongest effect of filler – increase of the glass transition temperature up to 180°C – was achieved at covalent bonding anhydride groups grafting on silica surface with epoxy matrix.

СТРУКТУРНА ОРГАНІЗАЦІЯ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТНИХ КОМПЛЕКСІВ НА ОСНОВІ Na-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЮЛОЗИ ТА ПОЛІЕТИЛЕНІМІНУ АБО ПОЛІЕТИЛЕНІМІНОХЛОРИДУ

Штомпель В.І., Саса Б.С., Керча Ю.Ю.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
02160, м.Київ, Харківське шосе, 48, vishtomp@bigmir.net

В останні роки значна увага вчених направлена на вивчення поліелектролітних комплексів (ПЕК), отриманих шляхом змішування водних розчинів як слабких, так і сильних аніонного і катіонного полі-електролітів (ПЕ) природнього та (або) синтетичного походження. Інтенсивне дослідження ПЕК обумовлене тим, що ці полімерні системи широко використовуються на практиці: слабкі ПЕК застосовуються в ролі флокулянтів, а ПЕК на основі сильних ПЕ – як напівпроникні мем-брани для рідин. Ще одним аспектом є те, що утворення ПЕК відбувається в біологічних об'єктах. Разом з тим, структура цих полімерних систем, на даний час, практично не вивчена.

В зв'язку з цим, ставилось за мету дослідити особливості структури слабких ПЕК та ПЕК, отриманих на основі сильних ПЕ природнього і синтетичного походження з єдиним для обох типів ПЕК сильним аніонним ПЕ та слабким і сильним катіонним ПЕ однієї хімічної будови.

Для створення слабких ПЕК змішаного типу використовували, в ролі сильного аніонного ПЕ, Na-сіль карбоксиметилцелюлози (NaКМЦ), а в ролі слабого катіонного ПЕ, використовували поліетиленімін (ПЕІ) лінійно-розгалуженої будови. Для створення ПЕК на основі сильних ПЕ використовували NaКМЦ, а в ролі сильного катіонного ПЕ – ПЕІ в сольовій формі – поліетиленімінхлорид (ПЕІСІ). Ідентифікацію обох серій ПЕК виконували методами ІЧ-Фур'є спектроскопії та диференційної скануючої калориметрії, а дослідження структури цих полімерних систем – методами рентеноструктурного аналізу.

Доказом утворення слабких ПЕК та ПЕК на основі NaКМЦ і ПЕІСІ свідчить поява в ІЧ-Фур'є спектрах смуг поглинання $\nu=2780\text{ см}^{-1}$ та $\nu=1737\text{ см}^{-1}$ відповідно, а також позитивне відхилення графіку концентраційної залежності спільної температури склування компонентів ПЕК ($T_{g,PEK}$) від прямої лінії значень $T_{g,PEK}$, розрахованих за аддитивною схемою. За даними ширококутової рентгенографії, для слабких ПЕК характерний послідовний перехід зі зміною молярного співвідношення компонентів від особливостей аморфної структури NaКМЦ до аморфної структури ПЕІ, тоді як в об'ємі ПЕК на основі NaКМЦ і ПЕІСІ утворюється також і аморфно-кристалічна структура при значному вмісті катіонного ПЕ. За даними малокутової рентгенографії, для обох типів ПЕК характерна екстремальна зміна мікрогетерогенної структури по мірі зростання в їх складі вмісту катіонного ПЕ (ПЕІ або ПЕІСІ).

ВПЛИВ ПОЛІМЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ НА ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ СУСПЕНЗІЙ ДІОКСИДУ ТИТАНУ

Солтис М.М., Петришин Р.С., Яремко З.М.

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна, soltys@franko.lviv.ua, petryshyn_roman@list.ru

Проблема регулювання властивостей лакофарбових композицій з використанням діоксидтитанових пігментів рутильної модифікації, незважаючи на велику кількість досліджень, залишається актуальною. Серед принципів, які використовують для покращення властивостей композиційних систем є принципи ускладнення композицій та поверхневої модифікації твердофазних компонентів поверхнево-активними речовинами чи поліелектролітами.

Мета цієї роботи – вивчення впливу добавок поліметакрилової кислоти на електроповерхневі властивості та агрегативну стійкість водних суспензій діоксиду титану в широкому діапазоні зміни рН середовища та порівняння експериментальних результатів вимірювання рН суспензій та дзета-потенціалу з теоретично розрахованими величинами на основі модельних представлень.

У дослідженнях використано порошок діоксиду титану рутильної модифікації з середнім розміром 0,23 мкм. Для адсорбційної модифікації поверхні TiO_2 використано поліметакрилову кислоту з молекулярною масою $3,5 \cdot 10^4$, одержану методом радикальної полімеризації.

Встановлено, що взаємодія компонентів водного середовища з поверхневими гідроксильними групами діоксиду титану впливає на електроповерхневі властивості та агрегативну стабільність його суспензій. Внаслідок адсорбційної взаємодії позитивно заряджені поверхневі групи $-\text{Ti}-\text{OH}_2^+$, утворюють поверхневі комплекси з функціональними групами поліметакрилової кислоти. Збільшення концентрації ПМАК у суспензії змінює ізоелектричну точку в кислу область до $\text{pH}_0 \approx 4$. За характером впливу адсорбції макромолекул ПМАК на електроповерхневі властивості можна виділити три області: перша в межах від $\text{pH} \approx 2$ до $\text{pH} \approx 4$, друга в межах від $\text{pH} \approx 4$ до $\text{pH} \approx 10$ і третя в межах від $\text{pH} \approx 10$ до $\text{pH} \approx 12$. Адсорбція макромолекул ПМАК на поверхні діоксиду титану суттєво змінює розподіл між поверхневими гідроксильними групами. Із збільшенням концентрації ПМАК у суспензіях на всіх трьох ділянках суттєво зменшується кількість поверхневих груп $-\text{Ti}-\text{OH}$ і відбувається перерозподіл між позитивно та негативно зарядженими групами $-\text{Ti}-\text{OH}_2^+$ і $-\text{Ti}-\text{O}^-$.

МІЦЕЛЯРНІ НАНОКОНТЕЙНЕРИ ДЛЯ ТОКСИЧНИХ ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТІВ НА ОСНОВІ ГЕТЕРОПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ

Желтоножська Т.Б.¹, Парцевська С.В.¹, Федорчук С.В.¹, Пермякова Н.М.¹,
Гомза Ю.П.², Клепко В.В.²

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, кафедра хімії високомолекулярних сполук, вул. Володимирська 64, 01033 Київ, Україна, zheltonozhskaya@ukr.net

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе 48, 02160 Київ, Україна

Розробка полімерних наноконтейнерів для цільового транспорту токсичних і/чи водонерозчинних лікарських препаратів в певні клітини живих організмів є одним із найбільш актуальних напрямків в сучасній полімерній науці. В даній доповіді розглянуто, перш за все, еволюцію гетерополімерних наноконтейнерів, таких як: 1) стехіометричні та нестехіометричні інтермолекулярні полікомплекси (ІнтерПК) за участю гомополімерів, 2) міцелярні структури класичних амфіфільних блок-кополімерів з термодинамічно несумісними полімерними блоками, та 3) міцели ІнтерПК, що містять гомо- і/чи блок-кополімери. Проведено аналіз їх переваг і недоліків з точки зору можливостей зв'язування, зберігання та цільового транспорту різних лікарських субстанцій в біологічному середовищі живого організму. На цій основі обґрунтовано значні перспективи використання як наноконтейнерів міцел так званих інтрамолекулярних полікомплексів (ІнтраПК) [1], які утворюються в макромолекулах блок-кополімерів з кооперативно взаємодіючими (гранично сумісними) полімерними блоками.

Представлено також результати досліджень міцелоутворення у водних і водно-спиртових розчинах ряду триблок-кополімерів (ТБК) ПАА-*b*-ПЕО-*b*-ПАА з різною довжиною хімічно комплементарних поліетиленоксиду та поліакриламід, а також взаємодії міцелярних структур з модельним лікарським препаратом – преднізолоном (ПЗ) методами спектрофотометрії, світлорозсіювання, фотозйомки, ЯМР, FTIR, УФ спектроскопії, ДСК і ширококутової рентгенографії. В сумішах ТБК+ПЗ встановлено формування двох типів міцел в залежності від вмісту етилового спирту. Виявлено зміну кристалічних властивостей ПЗ в міцелах ТБК до повної втрати здатності кристалізуватися. Визначено основні параметри міцел, а також аморфних і кристалічних областей в структурі ТБК та їх комплексів з ПЗ. Охарактеризовано ефективність і природу зв'язування ПЗ з міцелами ТБК.

[1] T. Zheltonozhskaya, N. Permyakova, L. Momot. Intramolecular Polycomplexes in Block and Graft Copolymers. In *Hydrogen-Bonded Interpolymer Complexes. Formation, Structure and Applications*. Eds. V.V. Khutoryanskiy, G. Staikos (World Scientific Publ. Co., New Jersey-London-Singapore etc.). 2009, **Ch.5**: 85-153.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ L-ЦИСТЕИНА И AgNO_3 ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ЦЕЛЕЙ

Хижняк С.Д., Пахомов П.М., Комаров П.В., Овчинников М.М.

Тверской государственный университет,
Россия, 170002 г. Тверь, Садовый пер.35. sveta_khizhnyak@mail.ru

Авторами открыта новая гелеобразующая супрамолекулярная система на основе водного раствора L-цистеина и нитрата серебра. Характерной ее особенностью является низкое содержание растворенных веществ (~0,01%), высокое антимикробное действие, а также неплохая совместимость с некоторыми биологически активными соединениями, что открывает широкие возможности создания новых высокоэффективных медицинских препаратов.

Проведение комплексных исследований указанной системы методами вискозиметрии, потенциометрии, оптической спектроскопии, динамического светорассеяния, электронной микроскопии и компьютерного моделирования показало, что при смешивании исходных растворов L-цистеина и нитрата серебра образуются молекулы меркаптида серебра (МС), которые, в силу полярного строения, участвуют в процессах самосборки. Установлено, что молекулы МС за счет нековалентных связей могут формировать линейные супрамолекулярные цепи вида $[-\text{Ag}-\text{S}(\text{Cys})-]_n$, где $n \sim 20$, со спиралевидной конформацией и относительно небольшой энергией взаимодействия (~20 ккал/моль). Процесс формирования макроцепей из молекул МС назван авторами «созреванием» цистеин-серебряного раствора, который в зависимости от температуры среды (10-40 °C) может составлять от нескольких минут до нескольких часов. При этом процесс самоорганизации в системе протекает при избытке ионов Ag^+ и в узкой концентрационной области исходных компонентов.

Стадия созревания раствора является необходимой для дальнейшего процесса гелеобразования системы, который инициируется путем дополнительного введения определенных электролитов. При этом анионы электролита участвуют в связывании между собой цепей из молекул МС и формировании пространственной гель-сетки. Наличие пространственной гель-сетки в исследуемой системе доказано с помощью методов вискозиметрии и просвечивающей электронной микроскопии. В зависимости от типа аниона существенно изменяется строение и свойства гидрогеля. Доказано высокое антимикробное действие изучаемых гидрогелей, которое дополнительно может быть усилено путем введения в них биологически активных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке АБЦП РФ «Развитие научного потенциала высшей школы» на 2009-2010 г., грант № 2.1.1/6867.

РЕНТГЕНОГРАФІЧНІ МЕТОДИ ДІАГНОСТИКИ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

Гомза Ю.П., Клепко В.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе 48, Київ, 02160, Україна; gomza@ukrpack.net

Органо-неорганічні наноккомпозити на основі полімерної матриці та неорганічного нанонаповнювача зазвичай є слабо впорядкованими системами, для яких характерна наявність ієрархії рівнів структурної організації. Стандартні рентгенографічні методи дослідження, які спрямовані на визначення подробиць структурної організації моно- та полікристалічних матеріалів з високими рівнями впорядкованості в таких випадках є малоефективними. Нами розроблено комплексну методику отримання, обробки та інтерпретації даних ширококутового та малокутового розсіювання рентгенівських променів слабо впорядкованих систем з метою визначення особливостей ближньої впорядкованості та наномасштабної агрегації різноманітних органо-неорганічних наноккомпозитних систем. На першому етапі використовуються дані ширококутового розсіювання рентгенівських променів. З них визначаються рівні ближньої впорядкованості на масштабному рівні до одиниць нанометрів. При цьому отримується інформація про фазовий стан матеріалу (кристалічний або аморфний), тип і співвідношення відповідних фаз. Наступним етапом є отримання даних малокутового розсіювання, з яких отримується інформація про розміри, характеристики та особливості просторової впорядкованості нанорозмірних структурних елементів в діапазоні від 1-2 до 100-300 нм.

Використання такого підходу до дослідження різноманітних органо-неорганічних полімервмістних наноккомпозитів показало, що загальною їх рисою є багаторівневий характер фрактальної агрегації, який проявляється в утворенні на масштабному рівні від 1 до 300 нм кількох взаємопов'язаних рівнів, що складаються з масових або поверхневих фракталів. Кількість структурних рівнів, значення фрактальної розмірності та розміри відповідних агрегатів визначаються співвідношенням компонентів та умовами формування наноструктурних систем. Наведено ряд прикладів застосування рентгенографічних методів для встановлення взаємозв'язку структурних особливостей та функціональних властивостей наноккомпозитних полімервмістних матеріалів різного типу – неорганічних нанодисперсних оксидів; нанонаповнених полімерних композитів, полімерелектролітних систем; нанопоруватих вуглецевих сорбентів і каталітичних наноструктурованих систем на їх основі.

УЗАГАЛЬНЕНА МОДЕЛЬ РІВНОВАЖНОЇ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ

Олійник В.В., Кондратов С.О.

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля,
93010, м. Рубіжне, вул. Леніна, 31, kondratov@rune.lg.ua

Процеси рівноважної поліконденсації на практиці використовуються не тільки для отримання високо полімерів але й для їх деградації, наприклад для утилізації ПЕТФ шляхом алкоголізу [1]. На сьогоднішній час моделі рівноважної поліконденсації описані лише для випадку створення полімерів з мономерів для гомополіконденсації [2,3].

Розглянуто узагальнені моделі рівноважної гомо- і гетеро поліконденсації, виходячи з наявності в системі на початку процесу олігомерів і низкомолекулярного побічного продукту. Моделі побудовано у припущенні виконання принципу Флорі про незалежність реакційної здатності від довжини полімерної ланки. При укладанні моделей розглядали процес рівноважної поліконденсації-деградації, як безкінечну сукупність лінійно незалежних рівнянь рівноваг і матеріального балансу по компонентам. Після перетворень рівняння балансу перетворюються на комбінації сум збіжних геометричних прогресій або їх похідних і можуть бути спрощені до системи 2 (гомо поліконденсація) або (гетеро поліконденсація) нелінійних алгебраїчних рівнянь, що можуть бути розв'язані чисельно, а у випадку гомо поліконденсації – також аналітично.

Встановлено, що в усіх випадках при $K > 1$ системи мають 2 позитивних кореня. З них один приводить до збіжної геометричної прогресії і тому є істинним. Другий корінь є фальшивим, бо приводить до розбіжної геометричної прогресії. Але його наявність може перешкоджати одержанню істинного кореня. Запропоновано процедуру виявлення коренів системи шляхом комп'ютерного моделювання. Проаналізовано властивості запропонованих моделей та можливості їх використання, зокрема для аналізу складу рівноважних сумішей при гліколізі ПЕТФ.

1. Вторичная переработка пластмасс / Ф.Ла Мантиа (ред.); пер. с англ. под ред. Г.Е.Заикова – СПб.: Профессия, 2006. – 400 с.
2. Силинг М.И. Поликонденсация. Физико-химические основы и математическое моделирование – М.: Химия, 1988 – 256 с.
3. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров – М.: Мир, 2000 – 192 с.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИФТОРОЛЕФИНОВ В РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Пискарев М.С., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Шмакова Н.А., Кузнецов А.А.

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, Россия, Москва, 117393, Профсоюзная ул., 70, plasma@ispm.ru

ПТФЭ, ПВДФ, сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом и другие фторсодержащие полифторолефины (ПФО) характеризуются низкими значениями поверхностной энергии, плохо смачиваются жидкостями, не склеиваются, имеют низкую адгезию к напыленным слоям металла и красителям и т.п. Для ряда применений модификация поверхностных свойств ПФО является задачей большой практической важности.

Нами разработан эффективный метод модифицирования с использованием тлеющего разряда постоянного тока, позволяющий разделить эффект воздействия отрицательно и положительно заряженных компонентов разряда при расположении образцов пленок на аноде и катоде. Свойства пленок охарактеризованы экспериментальными значениями краевого угла смачивания (θ), величиной поверхностной энергии, ее полярного и дисперсионного компонентов. Изменения химической структуры изучены методами Фурье-ИК-спектроскопии и рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС). С помощью разработанного Т-теста проведены исследования адгезионных характеристик пленок (сопротивление отслаивания напыленного слоя Al).

Изучены закономерности изменения поверхностных свойств пленок ПТФЭ, ПВДФ, сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом и сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом в зависимости от параметров разряда, расположения образца на электродах, химической структуры пленок, времени и температуры их хранения после обработки в разряде. Установлено, что воздействие разряда постоянного тока приводит к значительному и устойчивому во времени увеличению поверхностной энергии пленок ПФО. Это связано, по-видимому, с образованием на поверхности кислородсодержащих групп, появление которых установлено методами ИК-спектроскопии и РФЭС. Экспериментально показано существенное возрастание адгезионных характеристик модифицированных пленок.

Показано, что воздействие разряда постоянного тока на контактные свойства поверхности пленок ПФО является более эффективным по сравнению с другими видами разряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президиума РАН 7П «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», Госконтракта № 02.740.11.0143 и гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-2467.2008.03.

ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАНОГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ (МЕТОД ОГХ)

Возняковский А.П.

ФГУП «НИИСК им. Лебедева»,
Россия, 198035 Санкт-Петербург, Гапсальская ул., д. 1, vniisk@bk.ru

Метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ) в настоящее время рассматривается как наиболее информативный при изучении параметров сорбции низкомолекулярных веществ полимерными пленками. Однако применение этого метода для расчета сорбционных параметров наногетерогенных полимерных систем (таких как, например, полиблочные сополимеры, полимерные нанокомпозиты) осложняется наличием нескольких механизмов распределения молекул сорбата по полимерной матрице. В большинстве случаев можно выделить вклады растворения и адсорбции.

В работе предложена модель сорбции, основанная на процессах конкурентной сольватации макроцепей полимерной матрицы и молекул низкомолекулярного вещества на границе раздела фаз наногетерогенной системы.



где М - сегмент макроцепи, D – адсорбционный центр, А – молекула сорбата. В рамках выбранной модели получено уравнение, связывающее значения удерживаемого объема с величинами проб сорбата. Анализ уравнения, в предельном случае бесконечно больших проб, позволил получить выражение для расчета парциального вклада растворения, входящего в расчетные формулы термодинамических параметров сорбции.

Возможность последовательного расчета парциального вклада адсорбции позволяет количественно оценить константу равновесия уравнения (1).

Для ряда полиблочных сополимеров, содержащих жесткий с высокой температурой стеклования и гибкий полисилоксановый блоки, получены температурные зависимости парциальных вкладов адсорбции и растворения. Рассчитаны термодинамические параметры сорбции низкомолекулярных веществ, диффузионные свойства этих сополимеров. Точность этих расчетов повышена за счет элиминирования парциального вклада межфазных слоев в суммарный вклад растворения. Возможность расчета парциального вклада адсорбции позволило количественно оценить такие важные параметры супрамолекулярной организации блок-сополимеров как площадь доменов жесткого блока и их поверхностная энергия. Расчет констант равновесия уравнения (1) и анализ полученного массива данных для блок-сополимеров, различающихся сродством сомономеров, позволил объяснить различие их сорбционных свойств.

АНАЛІТИЧНІ ТЕСТ-СИСТЕМИ НА ОСНОВІ МОЛЕКУЛЯРНО-ІМПРИНТОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ

Бровко О.О.¹, Сергеева Т.А.²

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна, brovko@ihvs.nas.gov.ua

² Інститут молекулярної біології та генетики НАН України,
150 Заболотного, Київ, 03680, Україна, t_sergeyeva@yahoo.co.uk

Розглянуто базові принципи синтезу та функціонування молекулярно-імпринтованих полімерів (МІП) та створення на їхній основі за технологією молекулярного імпринтингу високоселективних сенсорних та аналітичних тест-систем для визначення молекул органічних низькомолекулярних сполук.

На прикладі МІП, специфічних до триазинового гербіциду – триазины, продемонстровано, що використання цих полімерів в аналітичних системах забезпечує високий рівень селективності.

Наведено також приклади їхнього ймовірного практичного застосування у сучасній аналітичній хімії та сенсорних технологіях. Показано, що у поєднанні з методом колориметрії або флюорометрії на основі МІП можуть бути створені аналітичні тест-системи, які діють за принципом «лакмусового папірця». Зокрема, із застосуванням принципу взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) було синтезовано молекулярно-імпринтовані полімери та виготовлено мембрани, що склали основу аналітичних тест-систем для визначення креатиніну (метаболіту) і фенолу (забруднювача довкілля). У першому випадку, контроль кількості адсорбованої МІП мембраною аналіту проводили за допомоги якісної реакції Яффе, у другому – використовували якісну реакцію фенолу з 4-аміноантипірином. Залежно від кількості адсорбованої речовини під дією зазначених реагентів і у відповідних умовах плівки-мембрани набували забарвлення різної інтенсивності й відтінків, що дало змогу побудувати залежності «концентрація речовини – ступінь забарвлення». Так, креатинін специфічні мембрани змінювали свій колір від помаранчево-червоного до світло-лимонного, а мембрани специфічні до фенолу – від темно-малинового до світло-рожевого.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ НАНОНАПОВНЕНИХ ПОЛІПРОПІЛЕНОВИХ МІКРОВОЛОКОН

Цебренько М.В., Резанова Н.М., Мельник І.А., Готфрід А.О.

Київський національний університет технологій та дизайну,
01011, Київ, вул. Немировича-Данченка, 2, mfibers@ukr.net

Сучасною провідною тенденцією в хімії та технології полімерів і хімічних волокон є одержання тонких, ультратонких та нанорізмірних волокон. Цей шлях дає можливість значно покращити якість синтетичних волокон, наблизити їх за властивостями до натуральних волокон, а головне – значно зменшити матеріалоємність та енергоємність виробництва.

Одним із перспективних методів формування мікрОВОЛОКОН є переробка розплавів сумішей полімерів в умовах, коли реалізується так зване явище специфічного волокнуутворення. Проте, цей метод має обмеження через термодинамічну нестабільність рідкого струменя, який має велику поверхню, а значить надлишкову поверхневу енергію, для зменшення якої він прагне розпастися на краплі. Томотіка показав, що на початкових стадіях розпаду на поверхні струменя виникає капілярна хвиля, амплітуда якої росте експоненційно з часом. Коли величина амплітуди досягне величини радіусу струменя, він розпадається на краплі. Час розпаду пропорційний в'язкості розплаву та радіусу струменя і обернено пропорційний міжфазовому натягу. Нами була запропонована робоча гіпотеза, згідно з якою введення в розплав бінарної суміші полімерів твердих нанодобавок буде гасити амплітуду руйнівного збудження, і, таким чином, стануть стабільними струмені малого діаметру.

Об'єктами дослідження були суміші поліпропілену (ПП) зі співполіамідом (СПА), а як нанодобавки використовували кремнезем, вуглецеві нанотрубки, метали та їх оксиди. Вивчали вплив вмісту та хімічної природи нанодобавок на реологічні властивості розплавів вказаних сумішей, процеси структуроутворення та закономірності розпаду рідких поліпропіленових струменів в матриці СПА.

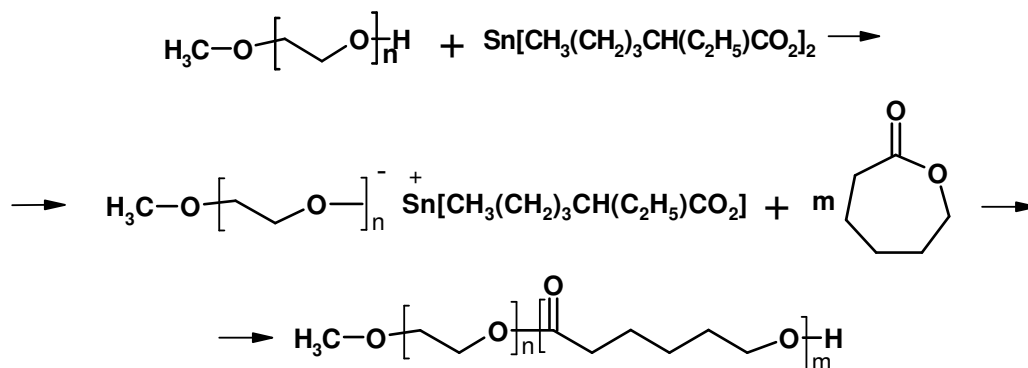
Аналіз одержаних експериментальних даних показав, що запропонована робоча гіпотеза повністю підтверджується. Введення перерахованих нанодобавок дозволяє отримувати ПП мікрОВОЛОКНА з діаметрами $(0,15 \pm 0,3)$ мкм проти декількох мікрОМЕТРІВ зазвичай. При цьому зростає в 3-4 рази питома поверхня мікрОВОЛОКОН, зникають "варикозні" волокна. В практичному плані на основі нанонаповнених ПП мікрОВОЛОКОН одержані фільтрувальні матеріали, що одночасно поєднують високі продуктивність та ефективність очищення рідких та газових середовищ. Розроблені матеріали проявляють бактерицидні властивості.

ДИБЛОК-КОПОЛІМЕРИ ЗА УЧАСТЮ МЕТОКСИПОЛІЕТИЛЕНОКСИДУ І ПОЛІ(ε-КАПРОЛАКТОНУ) ТА НАНОКОНТЕЙНЕРИ НА ЇХ ОСНОВІ ДЛЯ ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТІВ

Парцевська С.В., Желтоножська Т.Б., Пермякова Н.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
хімічний факультет, кафедра хімії високомолекулярних сполук,
вул. Володимирська 64, 01033 Київ, Україна, *partsevskaya@ukr.net*

Методом аніонної з розкриттям циклу блок-кополімеризації полі(ε-капролактону) з метоксиполіетиленгліколем постійної ММ ($M_n = 2 \cdot 10^3$) отримано серію амфіфільних біосумісних та біодеградабельних диблок-кополімерів МОПЕО-*b*-ПКЛ зі змінною довжиною ПКЛ блоку:



Досліджено їх фізико-хімічні властивості, міцелоутворення у розчинах та зв'язування модельної лікарської речовини – преднізолону (ПЗ). Показано перспективи використання міцел МОПЕО-*b*-ПКЛ як наноконтейнерів для лікарських препаратів.

З використанням ^1H ЯМР та FTIR спектроскопії проведено ідентифікацію хімічної структури диблок-кополімерів та визначено їх основні молекулярні характеристики. Встановлена зміна ММ блоку ПКЛ від $2,8 \cdot 10^3$ до $2,43 \cdot 10^4$. Методом ДСК виявлено мікрофазове розділення в структурі кополімерів з формуванням окремих мікрокристалічних областей МОПЕО і ПКЛ. Обговорено зміни параметрів переходів склування і плавлення та ступеня кристалічності компонентів в залежності від довжини гідрофобного блоку. Методами спектрофотометрії, фотозйомки та пружного світлорозсіювання встановлена самозбірка макромолекул МОПЕО-*b*-ПКЛ в міцелярні структури у водно-діоксановому середовищі і суттєвий вплив на цей процес взаємодії з ПЗ. Показано зменшення критичної концентрації міцелоутворення і збільшення енергії Гіббса при зростанні ММ ПКЛ і введенні ПЗ. За допомогою УФ та FTIR спектроскопії виявлена двояка природа сольобілізації ПЗ міцелами диблок-кополімеру: за рахунок водневих зв'язків та гідрофобних взаємодій.

**ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГНУЧКОЛАНЦЮГОВИХ
АМОΡФНИХ ПОЛІМЕРІВ ОПРОМІНЕНИХ ^{226}Ra** Колупаєв Б.С., Гудь В.М., Малиновський Є.В.Рівненський державний гуманітарний університет
Україна, Рівне, 33000, вул. С.Бандери, буд. 12, vovkchik@ukr.net

Гнучколанцюгові аморфні полімери широко використовуються в різних галузях науки і техніки. Одним із чинників, що зумовлює зміну фізичних властивостей гетерогенних систем є сорбована волога. Встановлено, що модифікація їх структури з допомогою зовнішніх полів також є ефективним засобом регулювання комплексу властивостей полімерних матеріалів. Одним із чинників, що зумовлює зміну фізико-хімічних властивостей полімерів є їх модифікація шляхом опромінення. Відповідно мета даної роботи - дослідити вплив радіоактивного опромінення на сорбційні властивості аморфних гнучколанцюгових полімерів.

Досліджували, найбільш розповсюджені в промисловості, лінійні аморфні полімери, які відрізняються полярністю, діелектричною проникністю, молекулярною масою, розмірами і рухливістю бічних груп [3]: порошкоподібний полівінілхлорид (ПВХ) суспензійної полімеризації марки С – 6359 згідно ГОСТ 14332-78 виробництва ЗАТ «Каустик» (Росія), листовий поліметилметакрилат (ПММА) марки PLEXIGLAS GS Clear 0F00 виробництва Evonik Rohm GMBH (Німеччина) і гранульований полістирол (ПС) марки STYRON 678E виробництва Dow Chemical company (Швейцарія).

Зразки отримували методом пресування в Т-р режимі при $T > T_c$ і $p = 10$ МПа (де T , T_c - відповідно температури пресування і склування композиту, p - тиск) в формі плівок товщиною 90-130 мкм і діаметром 25 мм. Модифікацію вихідних зразків здійснювали при $T = 25^\circ \text{C}$; джерело опромінення ^{226}Ra . Ядра Ra-226 випромінюють альфа-частинки з енергією 4,777 MeV і гамма-кванти з енергією 0,188 MeV.

Величину сорбції водяних парів оцінювали шляхом вимірювання зміни ефективних діелектричної проникливості та питомої електропровідності вихідних та волого наповнених зразків з допомогою мосту змінного струму Р 5083 у частотному діапазоні $10^2 - 10^5$ Гц, який був з'єднаний із вимірювальною коміркою з прижимними електродами. Використання триелектродної схеми вимірювання дозволило виключити вклад поверхневої складової провідності зразків.

В результаті проведених досліджень встановлено, що опромінення полімерів зумовлює зменшення величини сорбції води в порівнянні з вихідними.

THERMAL AND OPTO(ELECTRICAL) PROPERTIES OF POLY(AZOMETHINE)S WITH ALIPHATIC CHAINS

Iwan A., Palewicz M., Hreniak A., Sikora A.

Electrotechnical Institute, Division of Electrotechnology and Materials Science,
M. Skłodowskiej-Curie 55/61 Street, 50-369 Wrocław, Poland, a.iwan@iel.wroc.pl

In this communication we have explored the opto(electronic) and liquid crystal properties of a new series of semiconducting materials based on main-chain ester-based poly(azomethine)s. The structures of polymers are characterized by means FTIR, ^1H , ^{13}C NMR spectroscopy, and elemental analysis. UV-vis properties of the thin films of the polymers were investigated on the quartz substrate. The polymers were irradiated with a test dose of 2 Gy Co-60 gamma-rays to detect thermoluminescence properties of poly(azomethine)s in the temperature range 25-200 °C. Mesomorphic behaviour was investigated via differential scanning calorimetry (DSC) and polarizing optical microscopy (POM) studies. Moreover, the electrical characterizations of bulk heterojunction (BHJ) and bilayer devices having the following architecture ITO/PEDOT/PAZ:TiO₂/Al were investigated. Additionally, devices without and with TiO₂ layer such as ITO/PAZ/Al and ITO/TiO₂/PAZ/Al were prepared and investigation before and after irradiation with light (about 1000 W/m²). The sol-gel technique was applied to prepared TiO₂ layers and powders. Additionally, the compounds were tested using various AFM techniques such as Mode and Phase Imaging and local contrast force-distance curve measurement. For all polymers such values as roughness (Ra, Rms) along with skew and kurtosis are presented.

ЕФЕКТИ АНІЗОТРОПІЇ СТРУКТУРИ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ, ЗАТВЕРДЖЕНИХ У ПОСТІЙНОМУ МАГНІТНОМУ ПОЛІ

Малежик П.М., Шут М.І., Січкара Т.Г., Зазимко Н.М.

Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова,
petko@i.ua

Полімерні композитні матеріали з дисперсними наповнювачами привертають все більшу увагу при виготовленні міцних зносостійких різальних інструментів, конструкцій та покриттів. Введення надтвердих наповнювачів дозволяє значно підвищити експлуатаційні характеристики композитів, а саме – механічну міцність, поверхневу твердість, термічну і теплову стійкість.

Результати експериментальних досліджень показали, що внаслідок полімерізації епоксидних смол в постійному магнітному полі (ПМП) в них виникає анізотропія фізико-механічних характеристик. При цьому магнітні поля, як фактори впливу, здатні змінювати властивості твердого полімера в усьому його об'ємі. Проте взаємозв'язок постійного магнітного поля з просторовою самоорганізацією при формуванні структури полімера у зовнішньому магнітному полі систематично не вивчався.

В даній роботі представлені результати комплексного дослідження ефектів та характеру анізотропії структури та фізико-механічних властивостей епоксидних композитів з надтвердими наповнювачами при їх отвердженні в магнітному полі.

Дослідження залежності модуля пружності E та межі міцності σ_m від напруженості ПМП показало існування максимальних та мінімальних їх змін у порівнянні з контрольними зразками. Нелінійний характер цих залежностей приводить до важливих висновків: ефективність магнітної дії на епоксидні полімерні системи та їх композити нелінійно залежить від напруженості ПМП; максимальний ефект магнітної дії для кожного полімера проявляється при певній фіксованій напруженості поля. Показано, що анізотропія фізико-механічних властивостей має складний вигляд з осями переважного збільшення чи зменшення значень. Осі анізотропії в залежності від величини напруженості поля змінюють свою орієнтацію відносно вектора напруженості ПМП. Встановлено, що має місце відмінність в просторовій самоорганізації структури, тобто існує залежність густини зшивання сітки по відношенню до орієнтації силових ліній зовнішнього ПМП. Про це свідчить чітко виражена анізотропія пружних властивостей. Ступінь анізотропії в окремих випадках досягає 1,69.

Цей факт дає підстави для застосування магнітного поля при просторовому зміцненні в певних напрямках конструкцій, виготовлених з епоксидних композитів з надтвердими наповнювачами.

ВПЛИВ ОРГАНОМОДИФІКОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ ТА LiClO_4

Лисенков Е.А., Гомза Ю.П., Клепко В.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе 48, Київ, 02160, Україна; ealisenkov@mail.ru

Полімерні електроліти на основі високомолекулярного поліетиленоксиду (ПЕО) та поліетиленгліколю (ПЕГ), що містить розчинену літієву сіль є найбільш вивченими електролітами з високим рівнем іонної провідності та швидким іонним переносом. Однак, недоліком таких систем є висока ступінь кристалічності електролітів на основі ПЕО. Відомо багато методів, які використовуються для зниження кристалічності ПЕ на основі ПЕО та підвищення гнучкості й механічної стабільності поліелектролітних плівок. Найпоширенішим є зниження кристалічності ПЕО за рахунок введення в електроліт неорганічних наповнювачів. Одними з найбільш перспективних матеріалів, які використовуються як нанонаповнювачі є шаруваті силікати, зокрема органомодифікований монтморилоніт (ОММ). Завдяки великій питомій поверхні введення ОММ в полімерну матрицю приводить до зниження її кристалічності, а також до підвищення механічних властивостей. Проте на даний час механізм іонної провідності та вплив нанонаповнювачів анізотричної форми на структуру та властивості полімерних електролітів повністю не з'ясований. Саме тому, метою даної роботи стало вивчення впливу нанонаповнювача анізотричної форми на особливості структуроутворення та провідності ПЕ на основі ПЕГ- LiClO_4 зі співвідношенням $\text{O/Li}^+=20:1$. Вміст ОММ складав $(0\div10)$ мас. %.

В результаті проведеного дослідження було встановлено, що варіація вмісту ОММ дозволяє суттєво впливати на структуру та властивості полімерних електролітів на основі ПЕГ. При введенні LiClO_4 в полімерну матрицю, кристалічність системи знижується, що є наслідком утворення комплексів між катіонами Li^+ та етерними киснями ПЕГ. Введення наповнювача у кількості $\sim 5\%$, приводить до збільшення кристалічності електроліту і до зниження провідності. Це пояснюється утворенням електростатичних комплексів між катіонами Li^+ та поверхнею силікатного наповнювача, що знижує кількість носіїв заряду, які беруть участь у йонному переносі. З подальшим збільшенням вмісту ОММ, кристалічність зменшується завдяки стеричним перешкодам, які створює розвинена поверхня нанонаповнювача. Це приводить до зростання провідності системи за рахунок зростання долі аморфного матеріалу.

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДІАНОВОЇ СМОЛИ ТА ГЕТЕРОПОЛІКИСЛОТ

Матковська О.К., Мамуня Є.П., Давиденко В.В., Шандрук М.І., Зінченко О.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Україна, 02160, Київ-160, Харківське шосе, 48, *omatkovska@ukr.net*

На властивості епоксидного полімеру в значній мірі впливає тип твердника. Зокрема, як твердники використовуються кислоти як органічної, так і неорганічної природи. Каталітичні властивості, висока кислотність та висока термічна стабільність гетерополікислот (ГПК) дають можливість отримувати просторово зшиті полімерні матеріали з високими теплофізичними характеристиками. Ми пропонуємо використання водного розчину фосфоровольфрамової (ФВК) $H_3[P(W_3O_{10})_4]$, яка є найсильнішою ГПК, і фосформолібденової (ФМК) $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ ГПК різних концентрацій (від 1/1 до 1/9 ГПК/вода) як твердника епоксидного олігомера ЕД-20. Співвідношення ЕД-20/ГПК в досліджуваних системах складає 99/1 мас.ч. Для порівняння використовували епоксидний олігомер складу ЕД-20/ПЕПА=90/10.

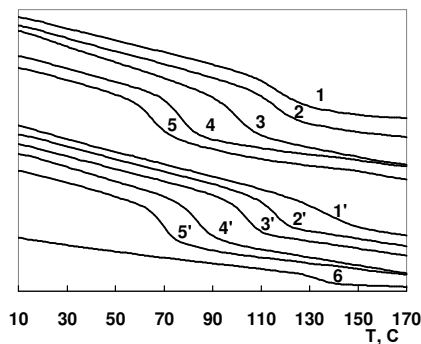


Рис. ДСК-криві полімерів на основі ЕД-20/ФВК=99/1 (криві 1-5) або ЕД-20/ФМК=99/1 (криві 1'-5'), і полімеру ЕД-20/ПЕПА (крива 6). Співвідношення ГПК/вода: 1/1 (1, 1'), 1/2 (2, 2'), 1/3 (3, 3'), 1/5 (4, 4') і 1/9 (5, 5') (343,9 °C).

Температури склування полімерів (T_g), отриманих при використанні насичених розчинів ГПК, близькі до T_g полімеру, отвердженого ПЕПА (129,1 °C) (рис.). Введення більшої кількості води призводить до зсуву T_g в область нижчих температур (при співвідношенні ГПК/вода 1/1 – 1/9 T_g отриманих епоксинеорганічних полімерів зменшується: 117,2 – 64,6 °C при використанні як твердника ФВК і 136,3 – 69,7 °C – ФМК), що свідчить про утворення менш зшитих структур. Діапазон зсуву приблизно однаковий при використанні обох ГПК.

Згідно даних ДТГА, температури максимальної швидкості втрати ваги для полімерів, отверджених ГПК (при співвідношенні ГПК/вода 1/1 – 1/9 для ФВК – 405,7-362 °C, для ФМК – 363,7-323,0 °C) вищі, ніж для полімеру, отвердженого ПЕПА

Таким чином, при отвердженні епоксидного олігомеру гетерополікислотами можна отримувати системи з різним ступенем зшивки, що дозволяє регулювати термічні та механічні характеристики.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО – ПЛОТНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ГРАНУЛИРУЕМЫХ ЛАКОВЫМ СПОСОБОМ

Лукашев В.К., Старикова Т.Н., Онда В.И.

Шосткинский институт Сумского государственного университета,
ул.Институтская 1, г.Шостка, Сумская обл., 41100, тел.(05449) 62106, starikovatanya@mail.ru

Одной из основной характеристик гранулированных нитратов целлюлозы, получаемых лаковым способом, является плотность гранул, характеризующая структуру гранул. Исходя из того, что гранулы обладают внутренней пористостью, плотность образовавшихся гранул можно определить из равенства $\rho_r = (1 - \Pi) \rho_m$, где Π – внутренняя пористость гранул, ρ_m – плотность материала, образующего гранулы.

Экспериментальными исследованиями установлена зависимость пористости гранул от технологических параметров процесса гранулирования.

Обнаружено, что на образование пористой структуры гранул существенное влияние оказывает процесс удаления растворителя (рис.1), который осуществлялся двумя способами: а) при простой отгонке, когда температура отгонки равна температуре кипения азеотропной смеси этилацетата с водой ($t_{отг} = t_{кип}$); б) при отгонке растворителя с протоком воздуха через свободное пространство смесителя ($t_{отг} < t_{кип}$).

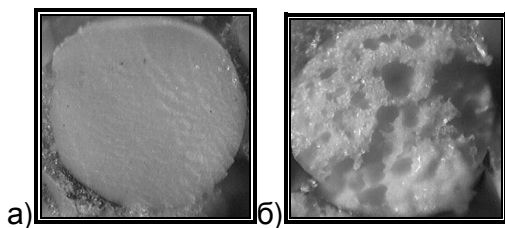


Рис. 1 – Структура образовавшихся гранул при: а - $t_{отг} = t_{кип}$; б - $t_{отг} < t_{кип}$.

В результате обработки экспериментальных данных получены эмпирические уравнения, позволяющие проводить оценочные расчеты пористости гранул (%), которые имеют вид:

- для условий обычной отгонки:

$$\Pi = 20,5 \cdot Re_m^{-0,109} \cdot c^{-0,7} \cdot r^{-0,147} \cdot k^{-0,146} \cdot Wt^{0,133},$$

- для отгонки с протоком воздуха:

$$\Pi = 17,9 \cdot Re_m^{-0,37} \cdot c^{-0,258} \cdot r^{-0,313} \cdot k^{-0,086} \cdot Wt^{0,181} \cdot V^{-0,332},$$

где Re_m – критерий Рейнольдса, характеризующий режим перемешивания; c – концентрация лака; r – концентрация неорганической соли в дисперсионной среде; k – концентрация эмульгатора в дисперсионной среде; Wt – интенсивность нагрева эмульсии; V – скорость воздуха.

В'ЯЗКОПРУЖНІСТЬ, ОБУМОВЛЕНА СТРУКТУРНИМИ ПЕРЕХОДАМИ В ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМАХ

Актан О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет,
кафедра молекулярної фізики, вул.Володимирська 60, 01601, aktanl@yahoo.com

При структурному переході полімерна система стає сумішшю двох компонент: твердої та м'якої. Важливою задачею в даному випадку є дослідження кінетики структурного переходу або, іншими словами, визначення кількості твердої компоненти впродовж протікання цього процесу. Для вирішення зазначеної задачі пропонується новий метод, в основу якого покладено вимірювання модуля зсуву. Експериментальна реалізація пропонованого методу відбувається за рахунок того, що наступним чином. Досліджувана полімерна система розміщується в кюветі, яка зберігає форму цієї системи. Кювета разом із речовиною піддається дії крутильного моменту за допомогою крутильного маятника. Модуль зсуву досліджуваної полімерної системи визначається шляхом порівняння реологічних параметрів порожньої та заповненої кювети. Даний метод застосовувався при дослідженні різноманітних полімерних систем. Одним із прикладів таких досліджень є визначення модуля зсуву G (рис.1) та кількості твердої компоненти x_F (рис.2) в системі «фібриноген-тромбін» під час полімеризації фібрину.

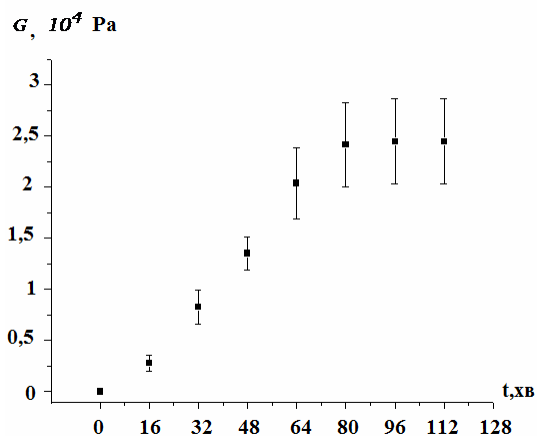


Рис.1. Часова залежність модуля зсуву $G(t)$

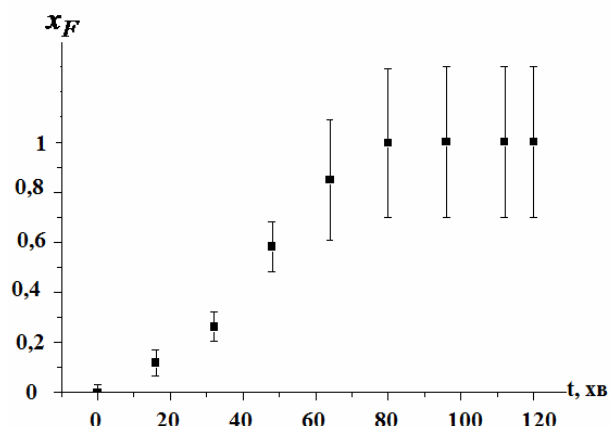


Рис.2. Часова залежність кількості твердої компоненти $x_F(t)$

Особливість пропонованого методу полягає в тому, що при його застосуванні створюються такі умови навантаження, які забезпечують відсутність дотичних напружень між стінкою кювети та досліджуваною речовиною. Ця обставина підвищує надійність вимірів, запобігаючи спотворенню експериментальних даних.

ВПЛИВ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ПОСС НА СТРУКТУРУ ГІБРИДНИХ МАТЕРІАЛІВ

Фоменко А.О., Клепо В.В., Гуменна М.А., Шевченко В.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе 48, Київ, 02160, Україна; fomenko_andy@bigmir.net

Одним із сучасних методів створення гібридних органо-неорганічних матеріалів є використання наноструктуруючих агентів. В якості таких агентів значний інтерес викликають поліедральні олігомерні силсесквіоксани (ПОСС). На сьогодні найуживанішими у своєму ряді є октоедральні олігомерні силсесквіоксани (ОСС). При чому існує багато робіт, які присвячені дослідженню гібридних систем на основі ОСС. Разом з тим, не дивлячись на значний прогрес у синтезів наноструктурованих систем на основі сумішей олігосилсесквіоксанів, дослідження структури для систем такого типу практично відсутні.

Тому дана робота присвячена дослідженню впливу функціоналізації суміші ПОСС на структуру гібридних матеріалів на їх основі. Для дослідження впливу ступеня функціоналізації ПОСС на структуру ПОСС-вмістніх ПУ, було досліджено ряд систем в яких 20 %, 50 %, 80 % та 100 % початкових бічних груп ПОСС було заміщено на полімерну матрицю (ППГ1000 або ПЕГ1000). В результаті були одержані зіркоподібні поліетерамідоуретани (при долі заміщення 100%) та розгалужені поліетерамідоуретани (20%, 50%, 80%) з різною ступеню розгалуження.

Встановлено, що ПУ на основі олігоетерів (ППГ, ПЕГ) та *сумішей* ПОСС незалежно від типу полімерної матриці та морфології формують повністю аморфну структуру, на відміну від аналогічних систем на основі *октаедральних* ПОСС. Показано, що при формуванні структури в ПУ *розгалуженого* типу внаслідок мікрофазової сегрегації на різних масштабних рівнях утворюються структуроутворення різних типів. Так на першому рівні структуроутворення незалежно від типу полімерної матриці формуються нанорозмірні області (10-30 нм), що складаються переважно із «первинних часток» сумішей ПОСС. На другому структуроутворення у випадку «*симетричної*» функціоналізації сумішей ПОСС (50%) наноагрегати формують впорядковану структуру гексагонального типу зона кореляції якої приблизно рівна 200 нм, а у випадку «*несиметричної*» функціоналізації (20 або 80%), утворюють агрегати «фрактального» (ППГ), або «нефрактального» (ПЕГ) типу.

Виявлено, що характер структурування «зіркоподібних» ПУ на основі сумішей ПОСС якісно близький до структурування ПУ з розгалуженою морфологією з «симетричною» функціоналізацією, але розмір структуроутворень всіх рівнів «зіркоподібних» ПУ значно (2-3 рази) менший.

ГРАДІЄНТНА ЗАЛЕЖНІСТЬ В'ЯЗКОСТІ РОЗПЛАВІВ ПОЛІСТИРОЛУ

Хавунко О., Медведєвських Ю.

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України, вул.Наукова 3^а, 79053, Львів, Україна, *hop_vfh@ukr.net*

Переробка пластмас з розплавленого стану вимагає знань про реологічні властивості розплавів полімерів. Проте, ці властивості експериментально вивчені недостатньо, а теоретичний опис практично відсутній.

Наші дослідження спрямовані на експериментальне вивчення в'язкості розплавів полістиролу та теоретичне пояснення одержаних результатів.

Досліджена градієнтна залежність в'язкості розплавів полістиролу на ротаційному віскозиметрі „RHEOTEST 2.1” виробництва VEB MLW від швидкості обертання ω робочого конусу з кутом 0.3° , та радіусом основи $r=1.2 \times 10^{-2}$ м.

Використовували розплави полістиролу в діапазоні $M_m=(1.1-6) \times 10^4$ г/моль, в температурному інтервалі $T=(190-230)^\circ\text{C}$.

Експериментальні криві залежності в'язкості від кутової швидкості обертання робочого циліндра описували рівнянням, яке запропоновано у статистиці випадкових блукань без самоперетину:

$$\eta = \eta_f + \eta_e (1 - \exp \{-b/\omega\}) / (1 + \exp \{-b/\omega\})$$

де η_f – фрикційна, а η_e – пружна складова в'язкості, b – параметр, який визначає градієнтну залежність η_e .

Використовуючи методи оптимізації за експериментальними даними, знаходили усі три параметри η_f , η_e і b .

За результатами досліджень визначена залежність всіх вказаних параметрів від довжини ланцюга та температури, що дозволило розрахувати характеристичний час сегментального руху макромолекули полістиролу та його енергію активацію.

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА АНАЛІЗ ЦЕНТРУ КОЛЕКТИВНОГО КОРИСТУВАННЯ НАУКОВИМИ ПРИЛАДАМИ ІХВС НАН УКРАЇНИ

Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Бровко О.О., Давиденко В.В., Мишак В.Д.,
Левченко В.В., Сировець А.П.

Центр колективного користування науковими приладами НАН України,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
м. Київ, Харківське шосе, 48. ccue_imc@ukr.net

Центр Колективного Користування науковими Приладами НАН України (ЦККП) є першим в Україні розвинутим українським науково-дослідним центром, що спеціалізується на теплофізичних дослідженнях та аналізі полімерних, композиційних та біоматеріалів. Центр засновано у 2009 році на базі Інституту хімії високомолекулярних сполук (ІХВС) НАН України і обладнано найсучаснішими приладами для термічного та теплофізичного аналізу компанії TA Instruments Inc. Співробітниками ЦККП ІХВС НАН України є висококваліфіковані спеціалісти різних галузей полімерної науки, серед них два доктори наук, три кандидати наук, аспірант та інженер. До складу матеріально-технічної бази Центру входять:

- термогравіметричний аналізатор TGA Q50, який використовується для дослідження термічної та термоокислювальної деструкції матеріалів;
- диференційний сканувальний калориметр DSC Q2000, який призначений для дослідження теплових процесів та структурних видозмін у матеріалах;
- динамічний механічний аналізатор DMA Q800, за допомогою якого вивчаються механічні властивості матеріалів у динамічному режимі;
- термомеханічний аналізатор Q400ЕМ, який застосовується для визначення зміни механічних властивостей матеріалів в статичному режимі під дією деформації, температури та часу та для визначення коефіцієнту термічного розширення;
- реометр AR2000ех, який дає можливість вивчати в'язкість та в'язкоеластичну поведінку розплавів полімерних матеріалів, а також олігомерів в широкому діапазоні температур, як в режимі постійного обертання, так і в режимі осциляцій. Також надає можливість вивчати кінетику процесів твердження термореактивних матеріалів.

Комплексні дослідження надають можливість для всебічного аналізу структури та властивостей полімерних матеріалів, особливо це відноситься до композиційних систем. Отримані данні є базою для створення нових полімерних матеріалів з функціональними та покращеними властивостями.

**ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КОМПОЗИТОВ НА МАКРО- И НАНОУРОВНЕ,
КОМПАНИЯ ИНТЕРТЕК КОРПОРЕЙШН (INTERTECH CORPORATION).**

Тхоренко С.С.

Украинское представительство компании Intertech Corporation,
01021, Кловский спуск д.14б, офис 1, intertech@utel.net.ua

Компания Intertech Corporation (Интертек Корпорэйшн) – американская компания, являющаяся официальным и эксклюзивным представительством ряда компаний производящих передовое исследовательское в области физико-химического анализа. В эти компании входят: компания Thermo Fisher Scientific, TA Instruments, Hisytron и др. Intertech Corporation имеет представительства странах СНГ в том числе и два офиса в Украине в гг. Донецк и Киев.

Для исследования структуры композитов и полимеров применяются ИК-Фурье и Раман спектрометры и микроскопы. Высокое пространственное разрешение микроскопов (до 5 мкм для ИК-Фурье и 1 мкм для Раман) позволяют определять, идентифицировать и исследовать микровключения, микрозоны и дефекты в полимерных материалах.

Для исследования поверхностных характеристик пленок с наноразрешением применяются наноиндентеры компании Hisytron, предназначенные для проведения полного спектра механических испытаний: наноиндентирование, скретч-тесты, трибология, электрические и акустические свойства, испытания на износ и многое другое.

Термоанализаторы и реометры TA Instruments специально разработаны для анализа полимеров. ТГА используются для определения летучих компонентов, зольности, состава композитов, стабильности материалов. ДСК предназначены для регистрации различных тепловых эффектов: температуры стеклования, кристаллизации, плавления, полиморфных превращений, определения термостабильности и т.д. ТМА предназначены для исследования деформации (расширение, сжатие, пенетрация) образцов в температурном диапазоне от -150°C до 1000°C в условиях контролируемой нагрузки и атмосферы. Реометры TA Instruments применяются при изучении вязкостных и эластичных свойств и позволяет изучать реологические свойства газов, жидкостей и твердых материалов.

В заключение необходимо сказать, что в прошлом году в Институт Химии Высокомолекулярных Соединений НАН Украины был поставлен большой комплект аналитического оборудования компании TA Instrument для термоаналитических и реологических исследований.

ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО ЯБЛУЧНОЮ КИСЛОТОЮ СИЛІКАТУ НАТРІЮ

Скакун Ю.В., Іщенко С.С.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, м. Київ, Україна, 02160, skakun-ixvs@ukr.net

Метою даної роботи було дослідження впливу кількості введенного у силікат натрія (СН) модифікатора на властивості органо-неорганічних композицій (ОНК).

Синтез ОНК здійснювали взаємодією макродіізоціанату (МДІ) на основі поліоксипропіленгліколю з ММ 1052 і толуїлендіізоціанату – суміш 2,4-2,6-ізомерів у співвідношенні 65/35 з СН, модифікованим різною кількістю кристалічної яблучної кислоти, при співвідношеннях органічної складової до неорганічної 60 мас.ч. : 40 мас.ч., відповідно.

Фізико-механічними методами було встановлено зростання показників відносного подовження при розриві в 1,5-1,7 разів композицій на основі ізоціанатного олігомеру та модифікованого СН в порівнянні з ОНК, що містить немодифікований силікат [1].

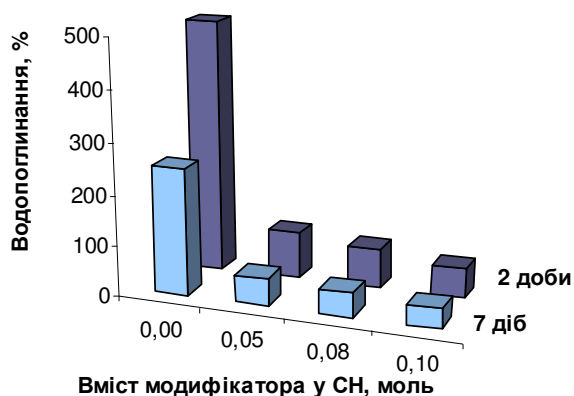


Рис. 1. Діаграма водопоглинання зразків ОНК протягом часу

Одержані ОНК на основі модифікованого кристалічною яблучною кислотою СН та ізоціанатного олігомеру з підвищеними водопоглинаючими властивостями.

Встановлено, що зменшення показників водопоглинання зразків ОНК з модифікованим СН порівняно зі зразками вихідного ОНК (рис. 1) залежить від змін молекулярної маси

кремнійкисневих аніонів модифікованого СН, що, в значній мірі, впливає на особливості формування структури ОНК з ізоціанатами.

1. Скакун Ю.В., Іщенко С.С., Лебедев Є.В. Модифікований яблучною кислотою силікат натрію в реакції з ізоціанатним олігомером // Вопросы химии и хим. технологии. – 2009. – № 4. – С. 122-125.

КІНЕТИКА УТВОРЕННЯ КОМПОНЕНТІВ ПРИ ФОРМУВАННІ *IN SITU* НАПОВНЕНИХ СУМІШЕЙ ЛІНІЙНИХ ПОЛІУРЕТАНУ І ПОЛІСТИРОЛУ

Косянчук Л.Ф., Ігнатова Т.Д., Антоненко О.І.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, todos@ukrpack.net

Методом ізотермічної ДСК досліджена кінетика утворення компонентів при формуванні *in situ* наповнених 1, 2 і 5 мас. % аеросилу А-175 сумішей лінійних поліуретану (ПУ) і полістиролу (ПС) в залежності від умов їх синтезу та складу вихідної реакційної суміші.

Показано, що при зміні концентрації каталізатора уретаноутворення і постійній концентрації ініціатора радикальної полімеризації введення 1 мас. % аеросилу призводить до значного зниження швидкості реакції уретаноутворення і несуттєвого її падіння при подальшому збільшенні вмісту наповнювача. Зроблено припущення про можливе зв'язування більшої частини молекул каталізатора поверхнею аеросилу (окрім обмеження рухливості молекул, що реагують, внаслідок введення аеросилу). Наявність 1 мас. % наповнювача знижує швидкість полімеризації стиролу, що зумовлено значним зниженням швидкості поліуретаноутворення. При збільшенні вмісту аеросилу до 2 і 5 мас. % незначне підвищення швидкості реакції спостерігається лише при досягненні ~ 50 %-ого ступеня перетворення, однак вона залишається нижче швидкості полімеризації стиролу в ненаповненій суміші.

Встановлено, що при збільшенні концентрації ініціатора і відсутності каталізатора в сумішах одного і того ж складу зі збільшенням кількості наповнювача швидкість утворення ПУ зменшується, а полімеризації росте. Таке зростання швидкості реакції утворення ПС зі збільшенням концентрації ініціатора узгоджується з загальними закономірностями кінетики радикальної полімеризації і призводить до зниження рухливості компонентів ПУ, що реагують, і, таким чином, до падіння швидкості утворення ПУ.

Збільшення кількості стиролу в вихідних наповнених сумішах (розбавлення компонентів ПУ) при постійній концентрації ініціатора і відсутності каталізатора зменшує швидкість утворення ПУ. Це падіння тим більше, чим більше концентрація аеросилу в системі і пов'язане зі зменшенням рухливості молекул, що реагують, за рахунок підвищення вихідної в'язкості при наповненні системи. Швидкість полімеризації несуттєво росте при збільшенні кількості аеросилу в сумішах будь-якого складу. Це зростання, певно, зумовлено зниженням рухливості макрорадикалів ПС, що призводить до падіння швидкості реакції обриву ланцюга і зростання загальної швидкості полімеризації.

pH-ЗАЛЕЖНІ ГІДРОГЕЛІ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ ХІТОЗАНУ І ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ ДЛЯ ТРАНСПОРТУВАННЯ ЛІКІВ

Будішевська О.Г., Соломко Н.Ю., Попадюк А.І., Штомпель В.І., Воронов С.А.

Національний університет «Львівська політехніка»,
79013, Львів, вул. С. Бандери 12, budish@polynet.lviv.ua

На основі прищеплених кополімерів хітозан – ко - полівінілпіролідон (Хіт-ПВП) одержано зовнішньочутливі рН - залежні гідрогелі з антибактеріальними властивостями для створення гідрогелевих транспортних систем лікарських препаратів з їх пролонгованим вивільненням, зокрема, для перев'язочних матеріалів.

Кополімери Хіт-ПВП у водних середовищах набухають і слугують полімерним каркасом для утворення гідрогелів. Ступінь набухання цих гідрогелів залежить від рН середовища, а рН колапса залежить від складу Хіт-ПВП і знаходиться у межах рН 5÷7.

Хіт-ПВП отримували радикальною прищепленою кополімеризацією пероксихітозану (Хіт-ПМ) та вінілпіролідону. Хіт-ПМ одержували полімераналогічними перетвореннями Хіт взаємодією з трет-бутилпероксиметилловим естером бутендикарбонової кислоти (ПМ). Пероксидні фрагменти у складі Хіт-ПМ слугують ініціаторами прищепленої кополімеризації, при цьому вони не розщеплюють ланцюг хітозану.

Склад прищеплених кополімерів Хіт-ПВП підтверджено ІЧ- та FTIR – спектроскопією. Структуру кополімерів також досліджено рентгеноструктурними методами, при цьому виявлено і охарактеризовано їх мікрогетерогенність.

Гідрогелі на основі Хіт-ПВП здатні поглинати та пролонговано вивільняти лікарські препарати (ЛП), зокрема, цефазолін. Поглинаюча здатність гідрогелів складає 80÷130 мг ЛП на г сухого Хіт-ПВП і залежить від структури та складу кополімеру Хіт-ПВП. Ступень вивільнення ЛП протягом 50 год. досягає 22÷28%, протягом 220 год. – 40% від сорбованої кількості ЛП. Мікробіологічними дослідженнями показано антибактеріальну активність кополімерів Хіт-ПВП щодо *S.flava* та *B.cereus*.

Через ковалентне закріплення полімерної матриці на бавовняному матеріалі створено перев'язочний матеріал. Хімічне прищеплення гідрогелю до поверхні волокон тканини відбувається одночасно з об'ємним формуванням матриці гідрогелю Хіт-ПВП.

Отже, отримано прищеплений кополімер Хіт-ПВП нової природи і на його основі одержано рН-залежний антибактеріальний гідргель для створення перев'язочних матеріалів з пролонгованим транспортом ЛП.

НАНОСТРУКТУРОВАНІ ТЕРМОЕЛАСТОПЛАСТИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРНИХ СУМІШЕЙ

Малишева Т.Л., Головань С.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

Серед полімерних сумішей особливе місце займають термо-еластопласти (ТЕП), які одержують змішуванням визначеного типу каучуку з термопластичним полімером. ТЕП на основі сумішей поліуретанових еластомерів (ПУ) та хлорвінілових полімерів (ХВП), завдяки комплексу цінних фізико-механічних властивостей, застосовуються у різних галузях промисловості.

У доповіді приводяться дані дослідження впливу будови і концентрації полярних угруповань у ланцюзі ПУ, синтезованих на основі аморфно-кристалічних олігоестерів, на мікрофазову сумісність з полі-вінілхлоридом (ПВХ), пластифікованим ПВХ (ППВХ) та макровластивості ТЕП. Направлена функціоналізація еластомерів (ФПУ) приводить до утворення наногетерогенної структури в сумішах і композити з вмістом до 50 % ПВХ характеризуються одним широким температурним інтервалом склування (ДСК), що свідчить про формування в системі сильних міжмолекулярних водневих зв'язків і підтверджується методом ІЧ-спектроскопії. У даній області складів міцність перевищує адитивні значення на 10-15 % і досягає максимального значення 60-65 МПа.

Модифікація пластифікованого ПВХ ФПУ приводить до утворення в суміші наногетерогенної структури з розміром дисперсної фази еластомеру 10-40 нм. Механічні та теплофізичні властивості ТЕП регулюються в широких межах співвідношенням низькомолекулярного та високомолекулярного пластифікаторів. Отримані наноструктуровані ТЕП характеризуються одним температурним інтервалом склування і при вмісті 30-40 % ФПУ по основним деформаційно-механічним властивостям, стійкості до абразивного зносу, морозостійкості не поступаються поліуретановим термоеластопластам, а по стійкості до гідролізу, негорючості і умовам переробки з розплаву переважають їх.

Отримані наноструктуровані термоеластопласти з новим комплексом експлуатаційних властивостей перевищують зарубіжні аналоги, конкурентноздатні з ТПУ і можуть замінити їх в традиційних галузях застосування.

ПОЛІМЕР- ПОЛІМЕРНІ НАНОКОМПОЗИТИ

Малишева Т.Л., Головань С.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

В останні роки проводяться інтенсивні дослідження особливостей міжмолекулярних взаємодій хімічно та структурно комплементарних макромолекул та основні закономірності формування наногетерогенної структури в бінарних полімерних системах.

Вивчення формування фізичної сітки сильних міжмолекулярних взаємодій при комплексоутворенні поліуретанових еластомерів та хлорвінілових полімерів, які є визначаючим фактором в процесі структуроутворення компонентів в полімерних сумішах, має важливе практичне значення, тому що дозволяє створювати полімер-полімерні наноккомпозити з новим комплексом фізико-механічних властивостей і конкурентноздатними з поліуретановими термоеластопластами.

На основі функціональних поліуретанових еластомерів отримані макромолекулярні комплекси з полівінілхлоридом (ПВХ), хлорованим полівінілхлоридом, кополімером хлорвінілу з вінілацетатом. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що при комплексоутворенні полімерів спостерігається руйнування водневих зв'язків самоасоційованих жорстких сегментів в еластомері і утворюється нова сітка Н-зв'язків між активними групами полімерів (Н-комплекси). Отримані π -спряжені метал-полімерні та полімер-полімерні комплекси. Введення неорганічної солі LiCl в еластомер приводить до збільшення оптичної густини смуги валентних коливань бензольного кільця ($\nu=1600\text{ см}^{-1}$) на 123 %. В системі з вмістом 30 % ПВХ зростання інтенсивності смуги $\nu = 1600\text{ см}^{-1}$ складає 85%. В залежності від типу сітки та енергії міжланцюгових зв'язків компоненти в суміші дисперговані на нанорівні з максимальним розміром дисперсної фази термопласту в еластомерній матриці 40 нм.

Рівень механічних властивостей композитів визначається енергією міжмолекулярних взаємодій в наноструктурованих системах. Суміші характеризуються екстремальною залежністю міцності від складу композиту. Перевищення міцності плівкового матеріалу з вмістом 30-40 % хлорвінілового полімеру над адитивними значеннями (ΔG) досягає 40-120%. Незважаючи на різну ступінь дисперсності нано-розмірної фази термопласту в еластомерній матриці, спостерігається прямопропорційна залежність між зміцненням композиту (ΔG) і ΔT_c^A , яку розраховували як різницю між T_c композиту і її адитивним значенням (T_c^A), що підтверджує значний вклад фізичної сітки міжланцюгових взаємодій на структуроутворення та макровластивості полімер-полімерних наноккомпозитів.

ФАЗОВЕ РОЗДІЛЕННЯ ПРИ ФОРМУВАННІ *IN SITU* НАПОВНЕНИХ СУМІШЕЙ ЛІНІЙНИХ ПОЛІУРЕТАНУ І ПОЛІСТИРОЛУ

Ігнатова Т.Д., Косянчук Л.Ф., Маслак Ю.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, todos@ukrpack.net

Методом світлорозсіювання досліджено ініційований хімічною реакцією процес фазового розділення при формуванні *in situ* наповнених 1, 2 і 5 мас. % аеросилу А-175 сумішей лінійних поліуретану (ПУ) і полістиролу (ПС) в залежності від умов їх синтезу та складу вихідної реакційної суміші.

Показано, що в досліджуваних сумішах фазове розділення після початку реакцій відбувається достатньо швидко, а на його параметри найбільший вплив має склад вихідної реакційної суміші. В суміші ПУ/ПС складу 70/30 мас. % незалежно від концентрації ініціатора реакції полімеризації і наявності чи відсутності каталізатора реакції уретанотворення введення наповнювача і підвищення його вмісту призводить до збільшення часу початку фазового розділення і зменшення його швидкості порівняно з ненаповненою системою, тобто аеросил для суміші такого складу є свого роду компатибілізатором, який уповільнює процес фазового розділення. Введення наповнювача і підвищення його кількості в сумішах з більшим вмістом полістирольної складової (суміші ПУ/ПС складу 60/40 і 50/50 мас. %) призводить до протилежного ефекту: фазове розділення в таких сумішах пришвидшується (час початку цього процесу зменшується, а його швидкість зростає).

Така відмінність процесів фазового розділення в сумішах різного складу може бути пов'язана як з селективною адсорбцією компонентів на поверхні аеросилу, так і зі зміною в'язкості системи при введенні наповнювача. Для суміші ПУ/ПС на поверхні аеросилу можлива переважна адсорбція макромолекул ПУ за рахунок сильнішої взаємодії силанольних груп (Si–OH) наповнювача з уретановими (OC(O)NH) і простими етерними (C–O–C) групами ПУ (утворення водневих зв'язків), ніж з бензольними кільцями ПС і стиролу та подвійними зв'язками останнього (більш слаба п-π взаємодія). Внаслідок цього відбувається дестабілізація системи і швидке фазове розділення. Однак в суміші ПУ/ПС складу 70/30 мас. % при більшому вмісті ПУ при підвищенні концентрації аеросилу зростання в'язкості вихідної системи може знівелювати вплив фактора дестабілізації і фазове розділення уповільнюється порівняно з ненаповненою системою.

Встановлено, що, згідно з розрахунками за теорією Кана–Хілларда для початкових стадій фазового розділення, в наповнених сумішах ПУ/ПС цей процес відбувається за спінодальним механізмом.

СЕГМЕНТИРОВАННЫЕ ПОЛИЭФИРУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩЕЙ ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ И ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АТОМЫ АЗОТА

Гуменная М.А., Стрюцкий А.В., Фоменко А.А., Золотарев А.Р.,
Клименко Н.С., Шевченко В.В.

ИХВС НАН Украины, 02160 г. Киев, Харьковское шоссе, 48. Украина,
valshevchenko@yandex.ru

В качестве наноструктурирующих наполнителей для полимерных систем при получении органо-неорганических композитов особое внимание привлекают реакционноспособные полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (POSS) общей формулы $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, содержащие силсесквиоксанный каркас $[\text{SiO}_{1,5}]_n$ ($n = 6, 8, 10, \dots$) и органические заместители R. В связи со сложностью синтеза и высокой стоимостью индивидуальных POSS, в качестве наноструктурирующего агента при получении сегментированных полиэфируретанов в данной работе нами использована более доступная смесь реакционноспособных олигосилсесквиоксанов, содержащая в органическом обрамлении гидроксильные группы и четвертичные атомы азота (QPOSS-M), описаны некоторые свойства полученных композитов.

QPOSS-M получали кватернизацией йодистым метилом смеси олигосилсесквиоксанов, содержащей в органической составляющей гидроксильные и третичные аминные группы. Взаимодействием QPOSS-M с изоцианатным форполимером при соотношениях OH/NCO: 1/0,2 (1); 1/0,5 (2); 1/1 (3) получены плёнообразующие сегментированные полиэфируретаны разветвлённого и циклического строения (QPOSS-PEU). QPOSS-PEU переводили в OH форму выдерживанием плёнок в 1М растворе KOH. Строение QPOSS-M и QPOSS-PEU исследовали методом ИК-спектроскопии. Согласно данным ДСК, QPOSS-PEU характеризуются аморфной структурой с температурой стеклования -25°C . Температура начала деструкции QPOSS-PEU находится в области 241°C – 261°C . Действие щёлочи не сказывается на свойствах QPOSS-PEU с минимальным количеством силсесквиоксановой составляющей (QPOSS-PEU-3), но при увеличении содержания последней стойкость QPOSS-PEU уменьшается, что проявляется в снижении величин температур стеклования (до -51°C) и начала деструкции (до 194°C).

Синтезированные материалы могут быть использованы в солевой форме в качестве бактерицидных покрытий, а в OH^- форме—как анионообменные мембраны, в частности, анионпроводящие твердые полиэлектролиты для спиртовых топливных элементов.

ВПЛИВ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ НА КІНЕТИКУ АДСОРБЦІЇ З РОЗЧИНІВ СУМІШЕЙ ПОЛІМЕРІВ РІЗНОЇ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ ГНУЧКОСТІ

Чорна В.М., Тодосійчук Т.Т., Менжерес Г.Я.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
02160, Київ, Харківське шосе, 48, todos@ihvs.nas.gov.ua

Досліджена кінетика адсорбції з розчинів сумішей полімерів при зміні молекулярної маси одного з компонентів з урахуванням параметру термодинамічної гнучкості (жорсткості) полімерних ланцюгів (σ) та в залежності від концентрації. Адсорбційно-кінетичні дослідження виконані для системи полі- ϵ -капролактон (ПКЛ $\sigma=1,37$; $M_w=2\ 000$; $M_w=30\ 000$; $M_w=100\ 000$) - триацетат целюлози (ТАЦ $\sigma=6,0$; $M_w=130\ 000$) - хлористий метилен – аеросил, в якій полімерні компоненти (ПКЛ+ТАЦ) є сумісними, про що свідчить одна температура плавлення їх суміші ($T_{пл}=240\ ^\circ\text{C}$), отримана методом диференційно-скануючої калориметрії.

Механізм встановлення адсорбційної рівноваги в потрійних розчинах визначений за такими адсорбційними параметрами: швидкість та величина адсорбції, частка зв'язаних сегментів, енергія адсорбційної взаємодії, теплота адсорбції. Показано, що швидкість адсорбції і частка зв'язаних сегментів гнучколанцюгового ПКЛ із суміші менші в порівнянні із бінарними розчинами, що пов'язано з існуванням в розчинах сумішей полімерів стеричних перешкод, які обумовлені як наявністю двох полімерних компонентів, так і утворенням спільних кластерів внаслідок молекулярних зачеплень між сумісними полімерами різної хімічної природи. Триацетат целюлози в початковий момент адсорбції має більшу швидкість в порівнянні з гнучколанцюговим ПКЛ; зі зростанням молекулярної маси ПКЛ швидкість адсорбції жорстколанцюгового ТАЦ зменшується. Встановлено збільшення сумарних теплот адсорбції і ступеня заповнення поверхні при підвищенні молекулярної маси ПКЛ як результат збільшення числа контактів сегмент-поверхня.

Аналіз отриманих адсорбційно-кінетичних результатів для термодинамічно сумісних полімерів, що відрізняються термодинамічною гнучкістю, показав, що полімером, який переважно адсорбується, є жорстколанцюговий ТАЦ, адсорбція якого в термодинамічному відношенні більш вигідна. Отже, термодинамічна жорсткість (гнучкість) молекулярних ланцюгів може бути одним із основних критеріїв регулювання молекулярної самоорганізації ланцюгових молекул на межі розділу фаз.

ЗМАЩУВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ І ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЬ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ ЗА НАЯВНОСТІ ДОБАВКИ КОМПЛЕКСНОЇ МЕТАЛВМІСНОЇ СПОЛУКИ

Сироватка Л.О., Бортницький В.І., Комлякова О.М.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160 Київ, Україна. ihvsnas@i.com.ua

Задача досліджень – встановлення основних особливостей впливу комплексної металовмісної сполуки (КМС) на змащувальні властивості і термостабільність ріпакової олії (РО). В якості КМС в роботі використали аддукт взаємодії епоксидного олігомеру з сіллю металу перехідної групи.

Вивчення впливу КМС на змащувальні властивості РО проводили на машині тертя ІІІ-5018 шляхом зняття навантажувальних залежностей зміни коефіцієнта тертя при динамічному контакті Ст.45 – Ст.45 по стандартній схемі "диск-нерухомий диск". Швидкість обертання рухомого диску – зразка 5 об/с. Дослідження впливу КМС на термостабільність РО проводили методом піролітичної хроматомас-спектрометрії на мас-спектрометрі МХ 1321.

В результаті проведених досліджень встановлено значну зміну змащувальних властивостей РО за наявності КМС навіть в дуже малій кількості (менше 0,003% мас.част.). Визначено оптимізований по змащувальним властивостям склад композицій РО + КМС. Показано, що така композиція забезпечує стабільне змащування в умовах тривалої дії високих навантажень (2000Н) з коефіцієнтом тертя на 27% меншим в порівнянні з індивідуальною РО.

Встановлено, що на відміну від індивідуальної РО, термодеструкція якої відбувається в одну стадію, процес термічного розкладання її бінарної системи з КМС відбувається в дві стадії. При цьому в області температур до 380°C термостабільність РО за наявності домішки знижується, а вище вказаної температури підвищується.

Мастильна композиція на основі РО і КМС може бути високо ефективно використана для деформаційної обробки металів в машинобудуванні. Технологія отримання КМС є простою. Добавка має низьку собівартість і в оптимізованому по змащувальним властивостям складі композиції її концентрація дуже мала.

ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОСЛІДОВНИХ НАПІВ-ВПС ВІД ГУСТИНИ ЗШИВКИ ПОЛІУРЕТАНОВОЇ СІТКИ

Ярова Н.В., Алексєєва Т.Т.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, todos@ukrpack.net

Створення полімерних матеріалів з заданим балансом властивостей, притаманних індивідуальним компонентам, традиційно було і залишається на цей час потужним стимулом для створення нових полімерних сумішей. Одержання сумішей сітчастих полімерів шляхом утворення взаємопроникних полімерних сіток (ВПС), а також вивчення кінетики їх формування та фізико-хімічних властивостей викликають значний інтерес. Актуальним є встановлення залежностей теплофізичних властивостей послідовних напів-ВПС від просторових обмежень полімерної матриці.

Вивчено залежності теплофізичних властивостей і рівня гетерогенності послідовних напів-ВПС складу ПУ/ПБМА та ПУ/ПС від просторових обмежень ПУ матриці. Дані, отримані методом ДСК, показують, що для напів-ВПС складу ПУ/ПБМА на основі ПУ-500, ПУ-1000 і ПУ-2000 спостерігається один релаксаційний перехід, незалежно від M_c ПУ сітки і співвідношення компонентів, в області температури склування від 29 до 37 °С. Зміна стрибка теплоємності від 0,51 для ПУ-500/ПБМА до 0,27 для ПУ-2000/ПБМА вказує на збільшення ступеню впорядкованості системи при збільшенні внутрішньосіткового простору ПУ.

Для напів-ВПС складу ПУ/ПС збільшення густини зшивки ПУ-матриці, як і для напів-ВПС складу ПУ/ПБМА, приводить до підвищення сумісності компонентів в послідовних напів-ВПС. Напів-ВПС складу ПУ-500/ПС 75/25 мас.% характеризується одним релаксаційним переходом при температурі склування 36 °С. Із збільшенням величини внутрішньосіткового простору (M_c ПУ сітки) проявляються два релаксаційні переходи для зразків ПУ-1000/ПС та ПУ-2000/ПС. Таке проявлення рівня гетерогенності пов'язано як із співвідношенням компонентів напів-ВПС, так і з особливостями кінетики утворення ПС в обмеженому внутрішньосітковому просторі.

Встановлено, що варіювання M_c ПУ сітки, впливає на формування лінійного компонента напів-ВПС і забезпечує можливість цілеспрямованого регулювання структури матеріалу в досить широкому діапазоні – від двофазової системи до практично однофазової.

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ НЕОРГАНІЧНИХ ТА ОРГАНІЧНИХ ОЛІГОМЕРІВ

Будзінська В.Л., Іщенко С.С., Лебедєв Є.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
02160, Харківське шосе, 48, м. Київ, *budzinska@meta.ua*

Сучасна тенденція в галузі розробки та застосування полімерних матеріалів полягає в пошуку раціональних шляхів надання традиційним полімерам нових властивостей. Розробка полімерних нанокompозитів на основі полімерів конструкційного призначення є актуальною проблемою.

Метою даної роботи було створення органо-неорганічного композиту (ОНК) на основі ізоціанатів та модифікованого силікату натрію.

Силікат натрію був неорганічною складовою системи. Як модифікатор використовували 50%-ний водний розчин поліакриламід (ПАА) ММ 1500. ПАА вводили в кількості 0,5 та 0,75 моль в перерахунку на кількість NaOH, що присутній в силікаті натрію. Модифікований таким чином силікат в подальшому вводили в реакцію з ізоціанатами. Органічною складовою систем слугували як макродіізоціанат (МДІ) на основі олігооксипропіленгліколю ММ 1052 та 2,4-, 2,6-ТДІ, так і поліізоціанат (ПІЦ) марки ПІЦ-Д. МДІ мав 6,5% NCO-груп, а ПІЦ – 31%. Синтез ОНК проводили за кімнатної температури та співвідношенні неорганічної складової до органічної 40% ваг.:60% ваг.

Дослідження фізико-механічних характеристик композицій на основі МДІ показали, що при збільшенні модифікатора в системі практично не змінюється міцність при розриві, в той час як відносне подовження збільшується у 1,5-2 рази. Зразки на основі ПІЦ також характеризуються високими значеннями деформативності в порівнянні з не модифікованою системою. Слід зауважити, що введення незначної кількості ПАА більше впливає на показники деформативності системи.

Вивчення водостійкості системи на основі модифікованого силікату на макродіізоціанату показало, що при збільшенні ПАА в системі на сьому добу водопоглинання в порівнянні з не модифікованою системою вдвічі менше.

Створені композити на основі модифікованого поліакриламідом силікату натрію та ізоціанатів знайдуть широке застосування в народному господарстві, як покриття по бетону, каменю та конструкційні матеріали.

ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СФОРМИРОВАННЫХ *IN SITU* НАПОЛНЕННЫХ СМЕСЕЙ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИУРЕТАНА РАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ.

Косянчук Л.Ф., Яровая Н.В., Бабкина Н.В., Антоненко О.И., Киндрась Ю.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, todos@ukrpack.net

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа изучены наполненные аэросилом сформированные *in situ* смеси линейных полиуретана (ПУ) и полиметилметакрилата (ПММА). Исследовано влияние природы ПУ на их структурные и фазовые превращения.

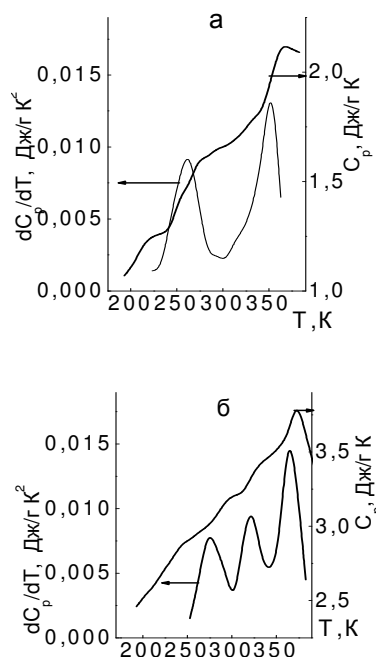


Рис. Зависимости dC_p/dT и теплоемкости от температуры для смесей ПУ:ПММА=50:50; а – 0, б – 5 мас.% аэросила.

Показано, что, независимо от химической природы ПУ, при введении аэросила в формирующиеся смеси на температурной зависимости теплоемкости между двумя основными скачками, проявляется дополнительный скачок ΔC_p , а на температурной зависимости тангенса потерь – промежуточный максимум, соответствующий релаксационному переходу в граничном слое. Установлено, что присутствие минерального наполнителя тормозит фазовое разделение, что приводит к увеличению суммарной доли межфазной области и граничных слоев, изменяет релаксационные процессы в объеме полимерной матрицы и граничных слоях. Эффект торможения фазового разделения обусловлен возрастанием исходной вязкости системы и образованием межфазных (граничных) слоев в результате адсорбционного взаимодействия компонентов с поверхностью наполнителя. В зависимости от природы гибких и жестких блоков ПУ наблюдается разная степень обогащения граничных слоев высокотемпературным компонентом (ПММА), а также различные величины доли межфазной области, свидетельствующие об

разном уровне фазового разделения. Такое поведение исследуемых систем, содержащих наполнитель с высокой энергетической поверхностью объясняется различным взаимодействием ПУ-компонентов с поверхностью аэросила.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ – ЭФФЕКТИВНЫЙ МОДИФИКАТОР ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Николайчик А.В., Прокопчук Н.Р., Николайчик И.В.

Белорусский государственный технологический университет
Республика Беларусь, г. Минск, 220006, ул. Свердлова, 13а, *polirana@mail.ru*

Разработаны алкидные, уралкидные и меламиналкидные наноконпозиционные лаки и эмали, обладающие новым комплексом характеристик. Выявлено, что модификация алкидных лаковых и пигментированных лакокрасочных материалов углеродными нанотрубками марки «Суспензия» весьма эффективна, так как позволяет получать материалы и покрытия с улучшенными технологическими, адгезионными, физико-механическими, барьерными и оптическими свойствами. Выявлено, что наиболее эффективна модификация нанотрубками в полимерах с гибкими макромолекулами, то есть с низким уровнем межмолекулярного взаимодействия.

Установлено, что способ введения углеродного наномодификатора в алкидные лакокрасочные составы оказывает огромное влияние на степень увеличения свойств модифицируемых материалов и покрытий. Следует выделить наиболее оптимальный способ получения наноконпозиционных ЛКМ – способ «распускания» углеродных нанотрубок в подходящем растворителе путем обработки суспензии ультразвуковыми волнами. Применение ультразвуковой техники при производстве, как прозрачных, так и покрывных материалов, приводит к более интенсивному диспергированию углеродного материала, облегчению проникновения его в полимерную матрицу лакокрасочного материала, образованию более сильной адгезионной связи нанодобавки с полимерной матрицей и, как следствие, формированию высококачественных покрытий с более высоким комплексом эксплуатационных характеристик.

Подобраны оптимальные концентрации углеродных нанотрубок в рецептурах алкидных лакокрасочных композиций с целью одновременного повышения технологических, технических и декоративных свойств лакокрасочных материалов и покрытий и минимизации затрат на их производство.

Таким образом, введение углеродных нанотрубок в алкидные, уралкидные и меламиналкидные лаки и эмали, как с использованием, так и в отсутствие ультразвуковой техники, рекомендуется к практическому исполнению, так как позволит улучшить декоративные и защитные свойства формируемых покрытий, что, в свою очередь, эквивалентно повышению качества эксплуатации покрываемых изделий и конструкций.

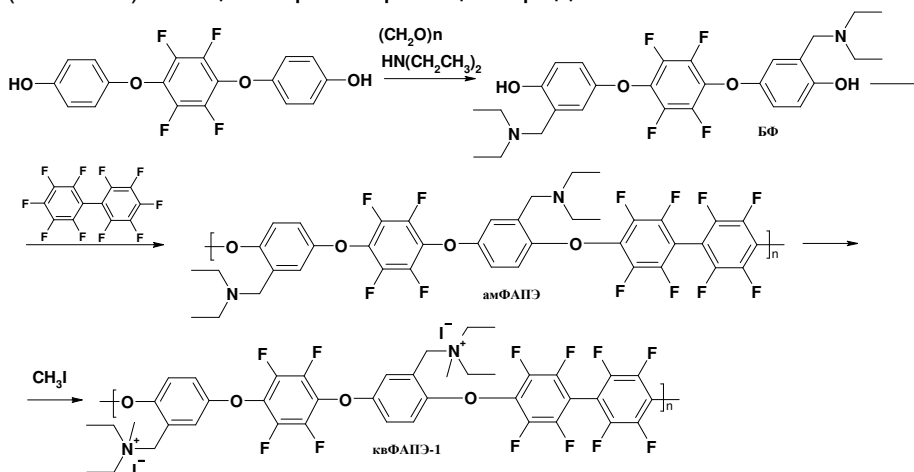
СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО АМИНОМЕТИЛИРОВАННОГО БИСФЕНОЛА И ПОЛИМЕРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Ткаченко И.М., Шекера О.В., Шевченко В.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
02160, Киев-160, Харьковское шоссе, 48, *tkachenko_im@i.ua*

Эффективным методом при создании термостойких полимеров с широкими возможностями их практического применения является функционализация фторированных в ядро полиарилловых эфиров (ФАПЭ). Одним из подходов, который позволяет регулировать структуру и свойства таких полимеров, является модификация за счет строения исходных мономеров,

В работе рассмотрены синтез нового фторсодержащего аминометилированного бисфенола - 2,2-диэтиламинометил-1,4-бис(4-гидроксифенокси)тетрафторбензола (БФ) и ФАПЭ на его основе. БФ получали аминометилированием 1,4-бис(4-гидроксифенокси)тетрафторбензола в условиях реакции Манниха. Структура мономера доказана методами ^1H ЯМР, ^{19}F ЯМР, ИК-и масс-спектропии. Взаимодействием БФ с декафторбифенилом в среде амидного растворителя получен ФАПЭ, содержащий в своем составе третичные атомы азота (амФАПЭ), который затем был кватернизирован иодистым метилом в ацетоне (квФАПЭ). Общая картина реакции представлена на схеме:



Строение полученных ФАПЭ охарактеризовано методами ^1H ЯМР, ^{19}F ЯМР, ИК-спектропии. Для амФАПЭ значение характеристической вязкости составило 0.23 дл/г и он растворим в N-метилпирролидоне, ацетоне, хлороформе, тогда как квФАПЭ не растворим в органических растворителях. Наличие в квФАПЭ катионактивной функции и возможность его дальнейшей алкализации открывает перспективу использования полимера в качестве анионпроводящей мембраны для различного применения.

НОВЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АЗОБИСФЕНОЛЫ: СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА

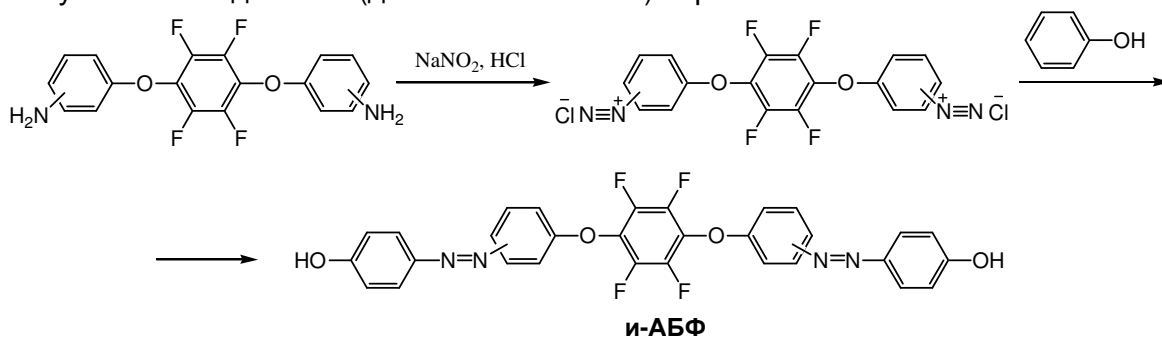
Сидоренко А.В., Ткаченко И.М., Шекера О.В., Шевченко В.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
02160, Киев-160, Харьковское шоссе, 48, *sidorenko_alexandr@mail.ru*

Соединения, содержащие в своем составе различные хромофорные фрагменты, особенно азогруппы, широко исследуются в связи с возможностью их использования в качестве мономеров для получения фоточувствительных полимерных материалов.

В работе рассмотрены синтез и некоторые свойства новых фторированных изомерных азосодержащих бисфенолов (и-АБФ).

Синтез и-АБФ проводили реакцией диазотирования соответствующих перфторароматических изомерных диаминов с последующим азосочетанием полученных соединений (дiazониевых солей) с фенолом.



Строение полученных и-АБФ доказано методами ^1H ЯМР, ^{19}F ЯМР, ИК -, УФ - и масс-спектропии.

Синтезированные соединения представляют собой окрашенные порошкообразные продукты, хорошо растворимы в диметилформамиде, диметилацетамиде, тетрагидрофуране, N-метилпирролидоне, ацетоне, метиленхлориде и др. Согласно данным ТГА и-АБФ характеризуются 10 %-ной потерей массы в диапазоне температур от 280 до 310 °C.

Синтезированные фторсодержащие изомерные азобисфенолы представляют практический интерес для получения термостойких полимеров с нелинейно-оптическими свойствами.

STRUCTURE-PROPERTIES RELATIONSHIPS FOR POLYCYANURATE/EPOXY-FUNCTIONALIZED POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUIOXANE NANOCOMPOSITES

Starostenko O.M.¹, Grigoryeva O.P.¹, Fainleib O.M.¹,
Youssef B.², Saiter J.-M.², Grande D.³

¹Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
48, Kharkivske shose, Kyiv 02160, Ukraine, *o_starostenko@ukr.net*

²L'ECAP, Université de Rouen, Site du Madrillet, UFR Sciences,
Avenue de l'Université BP 12, 76801 Saint Etienne du Rouvray, France

³Laboratoire de Recherche sur les Polymères, UMR 7581 CNRS – Université Paris XII Val-de-Marne,
2, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

The development of hybrid organic-inorganic nanocomposites with a variety of new and improved properties has attracted much research interest in recent years. POSS are interesting organosilicone compounds with the formula $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$, which combine unique hybrid inorganic-organic chemical compositions with nanosized cage structures and offer a unique opportunity for preparing truly molecularly dispersed composites. POSS reagents can be incorporated into polymer chains to modify the local structure and chain mobility in polymeric materials and eventually enhance mechanical, thermal, and other physical properties of conventional polymer systems. Cyanate ester resins have attracted much interest in recent years as matrix for structural composites due to unique combination of physical properties. Especially, cyanate/epoxy composites provide superior performance through the co-reaction between cyanate and epoxy groups of blend components, modify crosslink density of the network; as a result, fine properties of the final composite are reached. In this study, curing kinetics and thermal properties of the organic-inorganic nanocomposites of dicyanate ester of bisphenol E (DCBE) and three different epoxy functionalized POSS, such as PSS-Glycidyl-Heptacyclopentyl substituted (PSS-GH), tris[(epoxypropoxypropyl)-dimethylsilyloxy]-POSS (TE-POSS) and PSS-Octa[(3-glycidyloxypropyl)-dimethylsiloxy] substituted (PSS-OCTA) were studied. DCBE/POSS blends (98/2, 95/5 and 90/10 wt/wt compositions for all three types of POSS) were prepared. These blends were dynamically cured by heating from 120 to 300 °C for 5 h and post-cured at 300 °C for 1 h to enhance the crosslinking of residual cyanate groups. For monitoring of the PCN/POSS curing process by means of FTIR spectroscopy technique the blends with a ratio of cyanate/epoxy functional groups 1/1 were prepared and heated at 150 °C. Several sequential and parallel chemical reactions leading to formation of the cyanurate, isocyanurate, oxazolidinone and oxazoline heterocycles have been fixed. The higher effect on stability against thermooxidative destruction was reached for PCN/PSS-OCTA (5 and 10 wt.%) and PCN/ PSS-GH (5 wt.%) nanocomposites.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВ-ВПС НА ОСНОВІ РАДІАЦІЙНО АКТИВОВАНОГО ВТОРИННОГО ПОЛІПРОПИЛЕНУ ТА РЕГЕНЕРОВАНОЇ ВТОРИННОЇ ГУМИ

Старостенко О.М., Григор'єва О.П., Файнлейб О.М.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ, Україна, 02160, o_starostenko@ukr.net

Розробка нових радіаційних технологій та дослідження в області радіаційної хімії полімерів та їх сумішей продовжують активно розвиватися. Так, радіаційне опромінення полімерів широко використовується як при проведенні щепленої полімеризації, так і для модифікації, функціоналізації чи реактивації полімерів-компонентів полімерних сумішей (в тому числі вторинних), при цьому велике значення приділяється можливості зменшення фазового поділу компонентів в гетерогенних полімерних сумішах з метою покращити їх кінцеві фізико-хімічні властивості.

В даній роботі досліджено вплив дози γ -опромінення на структуру та властивості індивідуального радіаційно-активованого вторинного поліпропілену (ПП), та напів-ВПС, які проявляють властивості термоеластопластів, отриманих на основі вихідного чи радіаційно-активованого ПП (доза опромінення 20-75 кГр), етилен/пропілен/дієнового каучуку (ЕПДК) та регенерованої вторинної гуми (подрібненої шинної гуми, ПШГ).

Напів-ВПС із властивостями термоеластопластів складу ПП/ЕПДК/ПШГ було одержано методом динамічної вулканізації каучукової складової (ЕПДК) в розплаві ПП-матриці при інтенсивному змішуванні всіх компонентів: попередньо модифікованих ПП і ПШГ і вихідного ЕПДК. Усі компоненти було змішано у розплаві у двошнековому змішувачі "Brabender Plasticorder PL 2000" при 453 K і швидкості 80 об/хв протягом ~10-20 хв. Для всіх одержаних композицій склад компонентів ПП/ЕПДК/ПШГ становив 40/35/25 мас.%. Основні фізико-хімічні властивості досліджено методами ДСК, ДМТА, діелектричної релаксаційної спектроскопії, реологічними вимірюваннями, ступінь зшивання визначали за допомогою визначення вмісту гель-фракції в о-ксилолі, а також були визначені механічні властивості вихідних компонентів і одержаних на їхній основі напів-ВПС.

Показано, що застосування радіаційних технологій дозволяє отримувати полімерні композиції типу напів-ВПС із властивостями термоеластопластів, регулювати їх мікрофазову структуру і суттєво покращувати їх фізико-механічні властивості.

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАГИДРОФУРАНА НА ТВЕРДЫХ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Бодюл Н.С., Брей В.В.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины
ул. Генерала Наумова 13, Киев 03164, Украина, *brei@ukr.net*

Политетраметиленгликоль, получаемый из тетрагидрофурана (ТГФ), широко используется в производстве волокон и термопластичных полиуретановых эластомеров. Обычно полимеризацию ТГФ проводят в присутствии таких сильных кислот, как HClO_4 в стационарных условиях.

В данном сообщении представлены данные по олигомеризации ТГФ в присутствии уксусного ангидрида на твердых кислотах при 60°C в проточном режиме. Показано, что $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ и WO_3/ZrO_2 достаточно эффективно катализируют олигомеризацию ТГФ. В зависимости от нагрузки на катализатор выход олигомеров ацетата политетраметиленгликоля (PTME) составляет 20–50 масс. % (ТГФ:АА = 8:1, моль). При этом образуются макромолекулы с значениями $M_n = 500\text{--}700$ и полидисперсностью ($M_w/M_n = 1.5\text{--}1.7$).

Следует отметить стабильную активность $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, на котором выход олигомеров после 12 ч работы снижался только на 5%. Важно также, что этот катализатор выдерживает значительно большие нагрузки ($L \leq 17$ ммоль ТГФ/ $\text{г}_{\text{кат}}/\text{ч}$) в сравнение с $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ и WO_3/ZrO_2 , на которых выход PTME сильно снижается при $L > 4$ ммоль ТГФ/ $\text{г}_{\text{кат}}/\text{ч}$. Катализатор сохраняет свою активность после многократной регенерации при 600°C .

Найдено, что при уменьшении концентрации ацетангидрида в реакционной смеси (с 25 до 3 моль %) наблюдается увеличение M_n полученных олигомеров с 350 до 1860 (рис.).

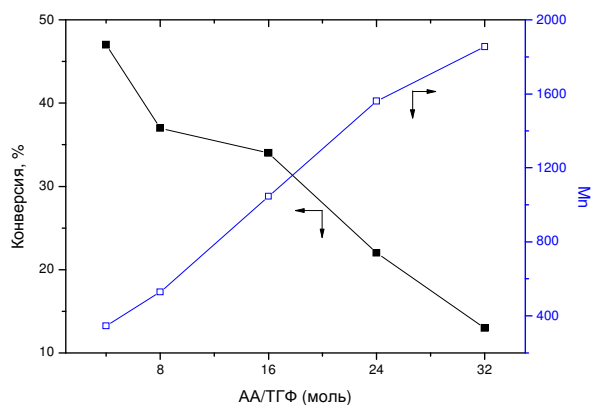


Рис.1 Зависимость конверсии ТГФ и среднечисловой молекулярной массы PTME от мольного соотношения ТГФ/АА.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПАТИБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ДЕМПИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Бабкина Н.В., Алексеева Т.Т., Киндрась Ю.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, babkina@ihvs.nas.gov.ua

Создание полимерных материалов, обладающих демпфирующими свойствами в широком диапазоне температур, актуально для решения многих технических задач. В этом плане использование в качестве демпфирующих материалов гетерогенных смесей типа взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) является наиболее перспективным. Однако в большинстве случаев ВПС являются двухфазными системами, когда в процессе их формирования происходит микрофазовое разделение, что может ограничивать область демпфирования материала. Для улучшения совместимости компонентов в системе используют компатибилизаторы (совмещающие добавки), действие которых основано на их способности к химическому или физическому взаимодействию на межфазной границе с двумя компонентами.

По результатам анализа вязкоупругих характеристик оценены демпфирующие свойства полу-ВПС на основе сетчатого полиуретана (ПУ) и линейного полистирола (ПС), формирующихся в присутствии следующих компатибилизаторов: олигоуретандиметакрилат (ОУДМ) и монометакрилат этиленгликоля (МЭГ). Исследовано влияние соотношения компонентов в полу-ВПС ПУ/ПС, а также содержания ОУДМ и МЭГ на демпфирующие свойства полученных материалов. В качестве критериев демпфирующей способности композитов использовали значение механических потерь ($\tan\delta$) при температуре стеклования (T_c), температурный интервал эффективного демпфирования (область температур, в которой $\tan\delta > 0,3$), а также значение площади потерь (S_E).

Показано, что введение совмещающих добавок приводит к расширению температурного интервала демпфирования полу-ВПС. При этом более эффективным модификатором является МЭГ, введение которого расширяет область демпфирования от 25 до 125°C, в то время, как ОУДМ проявляет эффективное демпфирование лишь при введении 20 мас.% добавки. Для всех модифицированных полу-ВПС повышение содержания ПС приводит к смещению области демпфирования в сторону более высоких температур. Таким образом, варьирование состава полу-ВПС и содержания компатибилизатора позволяет целенаправленно регулировать демпфирующие свойства полимерного материала.

ДЕЯКІ АСПЕКТИ ВИКОРИСТАННЯ ВІНІЛ- β -ДИКЕТОНІВ ТА ЇХ МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ В ПРОЦЕСАХ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Волошановський І.С., Шевченко О.В., Буренкова К.В.

Кафедра органічної хімії, Одеський національний університет ім. І.І.Мечникова
вул. Дворянська, 2, 65082, Одеса, Україна, volis15@ukr.net

β -Дикетони з ненасиченими замісниками та їх металокомплекси вкрай мало вивчені в процесах радикальної полімеризації та модифікації полімерних матеріалів. Є лише декілька публікацій по вивченню гомо- та кополімеризації вініл- β -дикарбонільних сполук з вініловими мономерами. А ініціювання радикальної полімеризації мономерними та полімерними вініл- β -дикетонатами зовсім не вивчено. В представленій роботі ми зробили огляд можливих напрямків використання вініл- β -дикетонів та їх металокомплексів.

Досліджено ініціюючу активність ряду вініл- β -дикетонатів кобальту, нікелю, міді при радикальній полімеризації стиролу та ММА у блоці та у розчинах. У порівнянні з бензоїлпероксидом такі ініціатори забезпечують вищі швидкості полімеризації V_p та молекулярні маси полімерів. Показані незвичайні властивості таких ініціаторів: одночасне зростання V_p та м.м. полімерів з ростом температури та концентрації ініціатора C_{in} , утворення розгалужених полімерів, відсутність лінійної залежності V_p від C_{in} . При цьому утворюються полімери, які самі можуть ініціювати полімеризацію. Тобто отримано новий тип макроініціаторів (MI). Такі MI можуть бути отримані і реакцією комплексоутворення кополімерних лігандів, які містять фрагменти β -дикетону, з солями металів. Причому структури MI, отриманих двома методами, суттєво відрізняються. Синтезовані MI використовують для отримання прищеплених кополімерів з регульованою кількістю щеплень.

Гомо- та кополімери з фрагментами β -дикетонів використовують в аналітичних цілях для виділення важких лужноземельних металів у присутності магнію та визначення малих кількостей Європію методом люмінесценції. Наявність у полімерах β -дикетонатних фрагментів, які містять деякі метали, забезпечує їм бактерицидні властивості, що може бути використано для отримання бактерицидних матеріалів. Вивчено каталазну активність полімерних металокомплексів перехідних металів в реакції розкладу H_2O_2 . Швидкість розкладу H_2O_2 суттєво залежить від pH середовища. Отримані залежності характерні для ферментативних реакцій. Таким чином показано принципову можливість використання полімерних металокомплексів як каталізаторів хімічних реакцій.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ МАКРОХЕЛАТІВ З β -ДИКАРБОНІЛЬНИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Шевченко О.В.¹, Гомза Ю.П.², Буренкова К.В.¹, Волошановський І.С.¹

¹Одеський національний університет ім. І.І.Мечникова, м.Одеса

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м.Київ
volis15@ukr.net

β -Дикарбонільні сполуки деяких металів вже кілька десятиріч використовують як ініціатори радикальної полімеризації. На основі кінетичних досліджень було показано, що процес полімеризації має ряд особливостей. Як β -дикарбонільні сполуки ми використали вініл- β -дикетонати, які дозволили синтезувати полімери з фрагментами β -дикетонів та їх металокомплексів двома різними методами. Дослідженню структури таких макрохелатів (МХ) і присвячена представлена робота.

Синтезовано декілька зразків МХ кобальту, які відрізняються способами синтезу та валентністю металу. Перша серія зразків отримана кополімеризацією стиrolу, яка ініційована 5-метил-5-гексен-2,4-діонатом Со (II) (МГД-Со). Друга серія отримана у дві стадії. Спочатку синтезовано кополімер стиrolу з МГД-лігандом, з якого реакцією комплексоутворення отримано МХ, де кобальт знаходиться у вигляді Со (II) та Со (III).

Морфологічні особливості синтезованих зразків досліджено з використанням малокутової рентгенівської дифрактометрії. Всі отримані профілі залежності інтенсивності розсіювання від хвильового вектора мають дифузний характер, що свідчить про відсутність просторової впорядкованості гетерогенних нанорозмірних областей в досліджуваних матеріалах. Порівняння профілів інтенсивності свідчить, що уже при введенні мінімальної кількості β -дикетонатних фрагментів з'являється надлишкове розсіювання, яке свідчить про виділення в композитах агрегатів масово-фрактального типу з розмірами від 6 до 100 нм. Фрагментами цих агрегатів є щеплені ланцюги та наявність рідких зшивок макромолекул. Зразки МХ, які отримані кополімеризацією стиrolу з МГД-Со(II) і мають велику кількість щеплень, проявляють максимальну гетерогенність. Близькими по гетерогенності є зразки, які отримані методом комплексоутворення з Со (III). В них немає щеплень, але є зшивки між макромолекулами. Значно меншу гетерогенність мають зразки, отримані методом комплексоутворення з Со (II). Вони не мають щеплень і зшивок, але мають в структурі петлі невеликих розмірів. Тому їх гетерогенність близька до гетерогенності лінійного полістиrolу, отриманого при ініціюванні бензоїлпероксидом. Отримані результати добре корелюють з кінетичними та молекулярно-масовими дослідженнями зразків.

СЦИНТИЛЯЦІЙНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОЇ МАТРИЦІ

Андрющенко Л.А., Тарасов В.О., Бедрик О.І., Власова І.Д.,
Зеня І.М., Непокупна Т.О., Шпилінська О.Л.

Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України
61001, м. Харків, пр. Леніна, 60, *andruschenko@isma.kharkov.ua*

У даній роботі розглянуто аспекти отримання композиційних сцинтиляційних матеріалів на основі епоксидного клею XTR-311 та мікрокристалічних порошків CsI:Tl.

Досліджено вплив способів отримання порошків методом кристалізації із різних органічних розчинників та складу композиційних матеріалів на люмінесцентні та експлуатаційні характеристики сцинтиляційних елементів.

Обрано оптимальний спосіб отримання композиційних сцинтиляторів. Показано, що введення сцинтиляційних порошків, які було додатково оброблено гексаметилдисилазаном, до складу композицій дозволяє досягти збільшення світлового виходу та забезпечити стабільність усіх параметрів їх світіння при реєстрації гамма-випромінювання із енергією 59,5 кеВ.

Встановлено, що композиційні сцинтилятори мають вихід та спектральний склад сцинтиляцій, що не відрізняються від зразків монокристалічних сцинтиляторів CsI:Tl, але мають набагато менше значення відносного післясвітіння. Суттєві відмінності можна пояснити зниженням внеску тривалих компонентів загасання в імпульс радіюлюмінісценції. Рівень післясвітіння композиційних сцинтиляторів, що містять порошки CsI:Tl із розміром зерна 20-30 мкм та мають оптимальну концентрацію активатора ($9,6-9,9 \cdot 10^{-2}$ мас.%) після 100 мілісекунд дорівнює 0,076%.

КОМПОЗИЦІЙНІ СЦИНТИЛЯЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРНИХ МАТРИЦЬ

Волошина Л.І., Андрющенко Л. А., Власова І.Д., Тарасов В.О.

Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України
61001, м. Харків, пр. Леніна, 60, voloshina@isma.kharkov.ua

Найбільш ефективними сцинтиляторами для реєстрації α - і β -частинок є органічні монокристали. Проте отримання їх діаметром більш 80 мм є важким завданням.

У даній роботі приведено результати досліджень розробки композиційних матеріалів на основі полімерних матриць великої площі.

Досліджено особливості формування і проходження імпульсів світла в композиційних сцинтиляторах залежно від оптичних властивостей, структури полімерної матриці, розмірів часток органічних порошків, співвідношень дисперсної фази і середовища, та товщини сцинтиляційного слою. Розроблено програму для моделювання взаємодій збирання світла і формування апаратурних спектрів сцинтиляторів.

За результатами модельних та експериментальних досліджень обрано оптимальний склад композиційних сцинтиляторів на основі поліметилфенілсилоксанового каучуку із показником переломлення $\geq 1,46$ та порошків активованого *п*-терфенілу.

Показано, що оптимальний розмір зерна порошків для композиційних сцинтиляторів при реєстрації α - і β -частинок становить 0,05—0,1 мм і 2,0—2,5 мм відповідно.

Встановлено, що світловий вихід композиційних сцинтиляторів при реєстрації α - і β -частинок у 2 — 2,5 рази вище у порівнянні зі сцинтиляторами на основі полістиролу аналогічного розміру.

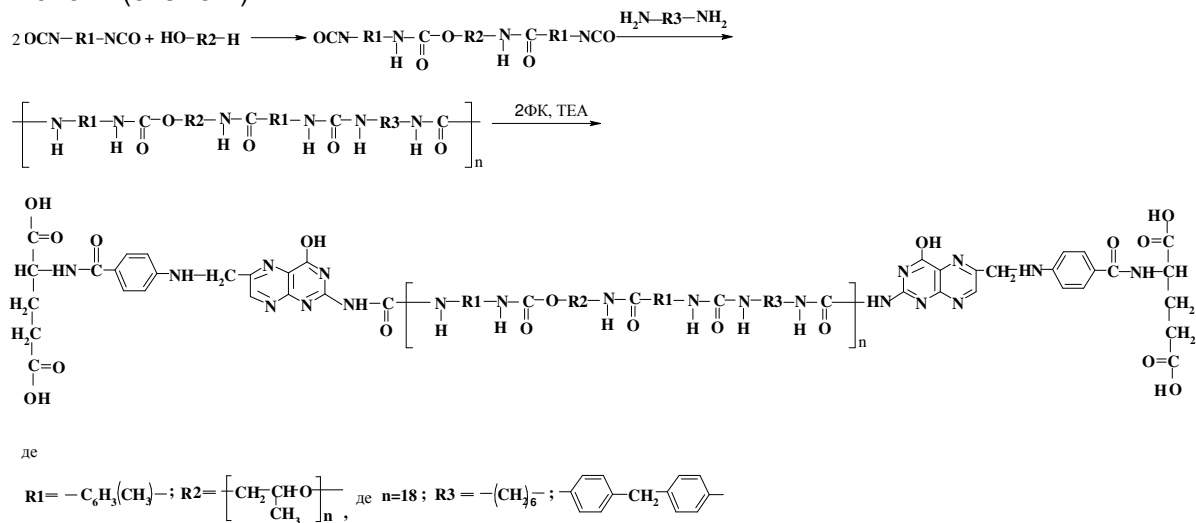
СИНТЕЗ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН НА ОСНОВІ МАКРОДІІЗОЦІАНАТА, ДІАМІНІВ РІЗНОЇ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ ТА ФОЛІЄВОЇ КИСЛОТИ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Андрюшина О.С., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 148, lenaandrushina@gmail.com

Макромолекулярне конструювання біологічно активних полімерних матеріалів, які здатні пролонговано вивільняти лікарську речовину (ЛР) в заданий термін, є дуже перспективним напрямом хімії високомолекулярних сполук. При одержанні макромолекулярних терапевтичних систем проводять іммобілізацію ЛР на поліуретанових матрицях, тому що вони мають високу біосумісність та здатність до широкої зміни своїх властивостей в залежності від складу, умов синтезу та модифікації.

Мета нашої роботи полягала в синтезі біологічно активних поліуретансечовин (ПУС) на основі макродіізоціанату, діамінів (ДА) різної хімічної будови (гексаметилендіаміну (ГМДА), діамінодифенілметану (ДАДФ)) та фолієвої кислоти (схема 1).



Були проведені дослідження синтезованих ПУС фізико-хімічними та фізико-механічними методами аналізу: $[\eta] = 0,1 - 0,6$ эл/г, $\sigma = 0,18 - 2,2$ МПа, $\epsilon = 28 - 993$ %. Досліджена біодеградація синтезованих поліуретансечовин в модельних середовищах за зміною показників характеристичної в'язкості, методом ІЧ-спектроскопії; біологічна активність та біосумісність.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ МЕЖДУ ПОЛИМЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ И ТИТАНОВЫМ СПЛАВОМ В ПРОЦЕССЕ ХОЛОДНОГО ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

Шило А.Е., Гаврилова В.С., Григоренко Т.И., Остапюк С.Н., Ткач В.Н.

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
Киев, Автозаводская, 2. vsgavrilova@gmail.com

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Киев, Харьковское шоссе, 48

Разработано антифрикционное износостойкое полимерное покрытие, позволяющее осуществить многоцикловое деформирующее протягивание деталей из сплава ВТ1–0 твердосплавным инструментом при контактном давлении до 2,2 ГПа.

Объектом исследования выбрана производная эпоксидиановой смолы ЭД–20. Введение в олигомерную композицию модификаторов, высокодисперсного наполнителя и соответствующего отвердителя позволило создать особую структуру, характерную для сетчатых эпоксидных полимеров, что значительно увеличило показатели прочности покрытия и его адгезию к титановому сплаву.

Наименее изученным аспектом холодного пластического деформирования (ХПД) титановых сплавов является изменение структуры контактирующих тонких слоев полимера и металла. Методами электронной микроскопии и ИК-спектроскопии установлено, что в процессе ХПД образуется переходный слой между полимерным покрытием и сплавом толщиной около 3 мкм, в котором идентифицированы химические элементы как сплава (концентрация по массе $C \sim 70\%$), так и полимерного покрытия ($C \sim 30\%$).

Установлено, что в спектрах тонких слоев полимера, нанесенных на титановый сплав, снятых в исходном состоянии и после пластической деформации, основные изменения профиля полос наблюдаются в области 1000–1200 см^{-1} . Они свидетельствуют об изменениях в процессе пластической деформации в связях между молекулами полимера, между молекулами полимера и титанового сплава, а также об изменении их количества на границе раздела фаз. В результате пластической деформации меняется физическая структура полимера без его деструкции.

РОЗРОБКА ПОЛІУРЕТАН-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ, ЩО МІСТЯТЬ В СВОЄМУ СКЛАДІ СТРЕПТОМІЦИН

Горбунова Н.О., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Україна, 02160, Харківське шосе, 148, nadezhgor@rambler.ru

Розробка біологічно активних поліуретан-епоксидних композиційних матеріалів (ЕПУ) з високими фізико-механічними та лікувальними властивостями дозволить отримувати ефективні засоби для усунення кісткових дефектів. При одержанні матеріалів для виготовлення імплантатів важливим питанням є вивчення механізмів іммобілізації лікарського препарату на полімерному носії.

Мета нашої роботи полягала в синтезі нових ЕПУ композиційних матеріалів, дослідженні їх властивостей та механізмів іммобілізації стрептоміцину.

ЕПУ основу, в якій співвідношення епоксидний олігомер/поліуретан складало 50/50, отримували синтезом поліуретану в середовищі епоксидного олігомеру, на основі ПОПГ, ТДІ 80/20 і 1,4-бутандіола (Merck). Для отвердження основи використовували твердник епоксидної складової Л-20. До складу композиційних матеріалів вводили стрептоміцин – антибіотик широкого спектру дії, та неорганічні наповнювачі: силікагель, одержаний шляхом кислотного гідролізу і поліконденсації тетраетоксисилану, і аеросил марки А-175.

Досліджено фізико-хімічні властивості одержаних композитів, біодеградацію після інкубації протягом 1, 3, 6 місяців в модельних середовищах (середовище 199, фізіологічний розчин, буферний розчин трипсину з рН = 8) за температури 37 °С, динаміку виходу стрептоміцину. Структуру одержаних композитів досліджували методом ІЧ-спектроскопії (ІЧ-спектрометр з Фур'є перетворенням «Tensor-37, фірми Bruker»). Встановлено, що при введенні стрептоміцину відбуваються зміни по всій області ІЧ-спектру, які вказують на те, що активні групи стрептоміцину впливають на процеси структуроутворення ЕПУ матриці переважно за рахунок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків.

Для вивчення можливості проходження хімічної іммобілізації стрептоміцину на ЕПУ носії проведена модельна реакція стрептоміцину з фенілгліцидиловим ефіром за температури 80 °С. Проходження реакції контролювали методом ІЧ-спектроскопії. Було показано можливість хімічної іммобілізації стрептоміцину на ЕПУ носії, але низький вихід продукту, наявність у реальних системах більш реакційноздатних аміногруп отверджувача свідчить, що переважно відбувається фізична іммобілізація за рахунок водневих зв'язків.

ЭПОКСИДНО-КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКАЯ МАТРИЦА ДЛЯ ИМПЛАНТАНТОВ С ФЕРРОЦЕНОМ

Галатенко Н.А., Бондаренко П.О.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, p_bond@ukr.net

При создании имплантатов в качестве носителей лекарственных средств могут быть использованы различные материалы: полиуретаны, полиамиды, полисилоксаны, полиэпоксиды и т.п. Важным требованием для биодеструктируемой матрицы является химическая инертность полимера, что обеспечивает подавление негативных реакций живых тканей на вживляемый имплантат. В тоже время полимерная матрица должна обеспечивать необходимые прочностные параметры и скорость его деструкции в организме.

В настоящей работе исследована возможность применения эпоксидно-кремнийорганической полимерной матрицы с введенным ферроценом для имплантации в живой организм с целью лечения онкологических заболеваний.

Эпоксидно-кремнийорганический компаунд готовили на основе дифенилолпропанового эпоксидного олигомера DER-331 («Bayer», ФРГ) и олигометилфенилметоксисилоксана, содержащего реакционноспособные гидроксильные и метоксильные группы (ОМС). Молекулярная масса DER-331 составляла 480 дальтон, содержание эпоксидных групп – 21,6% масс. Кремнийорганический олигомер синтезировали по методике контролируемым гидролизом этерифицированных метиловым спиртом метилтрихлорсилана и фенилтрихлорсилана, взятых в соотношении 1:2 моль. Молекулярная масса ОМС составляла 1300 дальтон. В качестве отвердителя использовали изофорондиамин реактивной квалификации («Ciba», Швейцария). Катализатором поликонденсации служил очищенный вакуумной дистилляцией 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол. Содержание ОМС в композициях по отношению к DER-331 варьировали от одного до десяти мольных процентов. Ферроцен в композицию вводили из расчета поступления в организм с имплантатом в количестве от 2 до 4 мг на 1 кг веса тела пациента. Отверждение композиций проводили при температуре $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ в течение 48 часов.

Данные ИК-спектрального анализа указывают на участие в процессах сшивки функциональных групп DER-331 (эпоксидные группы и вторичные гидроксилы) и ОМС (гидроксильные и метоксильные группы). Выход сшитого полимера уменьшается с повышением содержания в композиции силоксановых фрагментов с 79 до 92 %. Введение в композицию даже 1% моль ОМС приводит к значительной эластификации полимера (увеличение относительного удлинения при разрыве в 7,5 раза), что согласуется с данными по определению методом ДСК температурных переходов второго рода.

Проведенные исследования показывают перспективность предложенного способа модификации для создания полимерной матрицы имплантата и выбрать оптимальные соотношения олигомерных компонентов композиции.

РОЗПОДІЛ ПРОДУКТІВ ЗАМІЩЕННЯ У ДЕНДРІМЕРАХ

Кондратов С.О.¹, Шийчук О.В.², Сиротінська І.Д.³

¹Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету ім. В.Дала, *kondratov@rune.lg.ua*

²Прикарпатський національний університет ім. В.Стефаника, м. Івано-Франківськ

³Івано-Франківський національний медичний університет

В сучасній комбінаторній хімії значну увагу надається хімічній модифікації дендрімерів. Реакції заміщення кінцевих груп X у дендрімерів перебігають за рівнянням:



При будь якій кількості m молекул реагенту Y, що уведені у дендрімер з функціональністю f ($m < f$) можуть утворюватися усі можливі продукти заміщення – від повністю незаміщеного до повністю заміщеного. При плануванні синтезів важливо мати попередні теоретичні оцінки розподілу продуктів з різним ступенем заміщення. Мета роботи – одержання аналітичного виразу цієї функції розподілу в залежності від початкової кількості кінцевих груп і середнього ступеня заміщення.

Згідно і принципом Флорі уведемо припущення, що реакційна здатність усіх груп X, що заміщуються, є однаковою незалежно від їх кількості та розташування у молекулі. Позначимо: $N \rightarrow \infty$ - загальна кількість молекул дендрімера, $M \rightarrow \infty$ - початкова кількість молекул реагенту Y ($0 < M \leq N \cdot f$), v - середній ступінь заміщення.

Розроблено теоретико-імовірнісну модель заміщення, що заснована на розгляді зміни розподілу типів заміщення після введення у систему у деякому стані додатково однієї молекули Y. Одержані різницеві рівняння, які, з врахуванням великої кількості молекул у системі, можуть бути перетворені на рекурентну систему диференціальних рівнянь. Послідовне розв'язання цих рівнянь приводить до загального виразу для вмісту дендрімеру зі ступенем заміщення k :

$$p(k) = \frac{N_k}{N} = C_f^k \cdot \left(\frac{v}{f}\right)^k \cdot \left(1 - \frac{v}{f}\right)^{f-k} \quad (1)$$

Розподіл (1) – це відомий у теорії ймовірності розподіл Бернуллі, що при $f \rightarrow \infty$ переходить у нормальний розподіл. За формулою (1) можна оцінити частку кожного продукту заміщення протягом реакції при різних співвідношеннях концентрацій реагентів.

КРЕМНІЙОРГАНІЧНІ СЦИНТИЛЯЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ДЕТЕКТУЮЧИХ ПРИСТРОЇВ

Горбачова Т.Є., Андрющенко Л. А., Бедрик О.І., Тарасов В.О.

Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,
610001, м. Харків, пр. Леніна, 60, gorbacheva@isma.kharkov.ua

Кремнійорганічні сцинтиляційні матеріали, унаслідок своїх унікальних властивостей, мають значні перспективи для створення великих за об'ємом сцинтиляційних лічильників для використання у фізиці високих енергій.

В даній роботі досліджено вплив структури силоксанів, хімічної будови люмінесцентних домішок і висококиплячих розчинників на оптичні, сцинтиляційні властивості гумо- і гелеподібних сцинтиляційних матеріалів та їх стабільність.

Вивчено співвідношення компонентів сцинтиляційних композицій на їх життєздатність та швидкість затвердження за механізмом поліприєднання.

Визначено оптимальні склади сцинтиляційних матеріалів на основі олігометилфенілсилоксанів із кінцевими вінілсилоксигрупами та умови одержання сцинтиляторів, що забезпечують їх високу прозорість, однорідність і сцинтиляційні характеристики на рівні традиційного сцинтилятора із полістиролу. Цінними властивостями розроблених кремнійорганічних сцинтиляторів є те, що вони не потребують енерговитрат при вулканізації.

Розроблені кремнійорганічні сцинтилятори як найкраще відповідають комплексу вимог до матеріалів для використання у сучасних детектуючих системах. Вони мають високі еластичні та оптичні показники, що забезпечує можливість створення великих за об'ємом детектуючих пристроїв і стійкість їх сцинтиляційних характеристик у широкому діапазоні температур.

ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ТІОЦІАН-ПОХІДНИХ ГІДРОХІНОНУ

Прокопенко В.М., Галаган Р.Л., Мінаєв Б.П., Дрижак А.С.

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульвар Шевченка, 81, Черкаси, Україна, 18031, val.chem@rambler.ru

Реакція полімеризації тіоціаногену $(\text{SCN})_2$ досліджувалась в ряді робіт [1-2]. Продуктом полімеризації є речовина загальної формули $(\text{SCN})_n$ структура якої, незважаючи на численні дослідження різними методами, остаточно не встановлена. Такий полімер являє собою діамagnetну речовину жовто-коричневого кольору, доволі хімічно інертну і неелектропровідну. Однак, як було з'ясовано в роботі [3] до полімеризації здатні також тіоціан-похідні органічних сполук, зокрема ароматичних амінів та фенолів. Так при спробі отримати дитіоціаногідрокінон автором [3] було одержано полімерний матеріал, що відповідає формулі $(\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{SCN})_2)_n$. Для такого складу полімеру можна записати ряд гіпотетичних структур.

В доповіді наводяться результати квантово-хімічних розрахунків ряду гіпотетичних структур полімерних похідних політіоціаногену за напівемпіричними методами. За результатами квантово-хімічних розрахунків модель на основі 1,3,5-триазинан-2,4,6-трیتیолу самоорганізована у колону не може існувати, тому нами були розглянуті й інші моделі з більш вірогідною можливістю існування. Їх структури також наведено у доповіді.

Поряд з сучасною планарною технологією наноелектронних пристроїв майбутня молекулярна електроніка потребуватиме застосування жорсткого каркасу для просторової організації активних елементів, що можливо забезпечити за рахунок використання стереорегулярних органічних і неорганічних полімерних структур. Отже, перспективи застосування молекулярних систем як базових елементів молекулярної та наноелектроніки обумовлюють необхідність і актуальність розробки теоретичних основ переносу заряду в органічних гетероструктурах молекулярного розміру.

1. Cataldo F. Possible structure of paratiocyanogen: An IR and UV study. / Franco Cataldo // Polyhedron. – 1992, 11. – P. 79-83.
2. Herbert A. Frchtl The Structure of $(\text{SCN})_x$: A Study Using Molecular and Solid-State Density Functional Theory Calculations / Herbert A. Frchtl, Tanja van Mourik, Chris J. Pickard, J. Derek Woollins // Chem. Eur. J. 2009, №15, P. 2687-2692.
3. Карловская Н. Е. Кинетика тиоцианирования и синтез некоторых органических соединений: дис. На соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.04 / Карловская Нина Евгеньевна. – Черкасы, 1985. – 174 с.

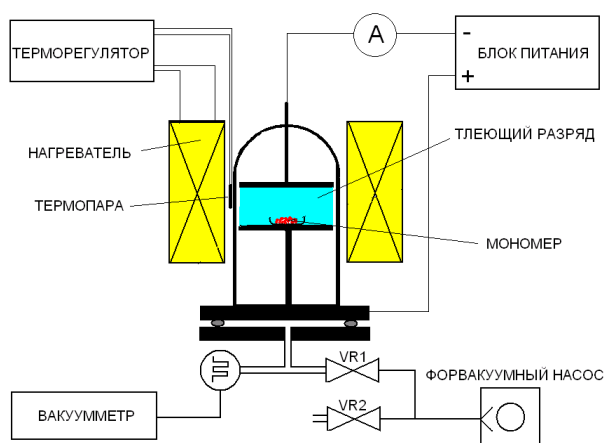
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРА ИЗ 1-НАФТИЛАМИНА

Семенов И.В., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А.

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, Россия, Москва, 117393, Профсоюзная ул., 70, plasma@ispm.ru

В настоящее время метод полимеризации в плазме, позволяющий получать полимеры из органических соединений различных классов в виде тонких пленок и покрытий, используют для синтеза полимеров, обладающих полупроводящими свойствами. Исходными веществами служат, как правило, анилин, пиррол, тиофен и их производные. Известно, что 1-нафтиламин может применяться в органических люминесцентных устройствах, в этой связи получение полимера в плазме представляет несомненный интерес.

В данной работе впервые с помощью полимеризации в разряде постоянного тока получены тонкие пленки полимера из 1-нафтил-амина.



Процесс полимеризации осуществлен в специальной вакуумной реакционной камере (рис.), позволяющей использовать в качестве исходных соединений вещества с высокой температурой плавления, не являющиеся жидкостями при комнатной температуре. Найдены оптимальные условия получения пленок на подложках различной природы, помещенных на аноде или катоде.

Микроинтерферометрическим методом определена толщина пленок, осажденных на катоде (~600

нм) и аноде (~100 нм), установлено, что пленки не растворимы в основных органических растворителях. Методом пиролизной хроматографии исследован элементный состав полимера и показано, что в процессе его образования сохраняется значительное количество азота. С помощью Фурье-ИК-спектроскопии и УФ-спектроскопии установлено, что в составе полимера имеется значительное количество бензоидных и хиноидных структур, а соединение нафтиламинных фрагментов происходит, в основном, в 1,4-положении. Методом ТГА исследована термостабильность полученного полимера в атмосфере воздуха и аргона.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 10-03-00772-а, Госконтракта № 02.740.11.0143 и гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-2467.2008.03.

МЕТОДИКА УСКОРЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК, ДЕГРАДИРУЮЩИХ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Свидченко Е.А.¹, Сурин Н.М.¹, Кузнецов А.А.¹, Чмутин И.А.²

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН Россия, 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная 70, evgensv@yandex.ru

²Концерн «Наноиндустрия», Россия, 117246, г. Москва, Научный проезд, 20, стр.4.

В последнее время появился новый тип упаковочных полимерных материалов, способных биodeградировать в окружающей среде – полиолефины, полистирол, содержащие активные добавки, промотирующие окисление полимера до низкомолекулярных продуктов. Данный процесс является лимитирующей стадией всего процесса биodeградации этих материалов, что принципиально отличает их от биоразлагаемых полимеров типа полилактида.

В связи с этим обычные методики оценки способности пленок к биodeградации («компостные») не подходят для данного типа материалов. Кроме того, они длительны и требуют большого количества образцов.

Нами разработан экспресс-метод ускоренного старения образцов полипропилена с активными добавками, позволяющий за 4-8 ч оценить способность пленок к окислительной деградации.

Отработка методики проводилась на промышленных образцах двухосноориентированной полипропиленовой пленки толщиной 25 мкм производства фирмы Superfilm: Supereco® (биodeградируемая) и Suplain® (немодифицированная).

Экспресс-метод заключается в интенсивном фотооблучении образцов пленок светом с длиной волны 200-350 нм и последующем нагреве образца. Контроль степени разрушения образца осуществляется методом спектрофотометрии в УФ- и видимой области спектра, при котором определяется общее содержание кислородсодержащих групп, образующихся при окислении пленки. Сочетание интенсивного деструктирующего воздействия с методом неразрушающего контроля позволило значительно сократить время испытаний и необходимое количество образцов.

Определены длительность стадии фотолиза и температура стадии термолиза. Показано, что результаты оптических измерений хорошо коррелируют с результатами механических испытаний.

Установлено, что уже через 1 ч нагрева пленка Supereco® полностью теряет прочность и разрушается. Для пленки Suplain® нагрев в течение 18 ч в тех же условиях не приводит к снижению прочности.

МОДЕЛЬНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ПРИРОДНИХ ВУГЛЕВОДІВ

Янович І.В., Ахранович О.Р., Савельєв Ю.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
02160, Київ, Харківське шосе, 48, yanovych@ukr.net

Термін "biodegradable polymer" – невід’ємна частина "зеленого словника". Раніше зусилля науковців були спрямовані на створення матеріалів, стійких до дії різних факторів навколишнього середовища. Новий підхід у розробці полімерних матеріалів - отримати полімери, які зберігають експлуатаційні характеристики тільки протягом періоду використання, а потім зазнають фізико-хімічних та біологічних перетворень під дією факторів навколишнього середовища і легко включаються в процеси метаболізму природних біосистем. Використання вуглеводів у синтезі деградуючих полімерних матеріалів у цьому відношенні є актуальним, оскільки вони є відновлюваними в природі, здатні швидко розкладатись.

Для дослідження характеру взаємодії ізоціанатного та вуглеводного компонентів у складі прекурсорів, що використовуються при отриманні ПУ та ППУ, було проведено ряд синтезів модельних систем на основі моно- та дисахаридів природного походження. З вуглеводів було обрано лактозу, сахарозу і глюкозу. Модельні сполуки (МС) отримували за реакцією вуглеводів з ФІЦ у мінімальній кількості ДМФА (мольне співвідношення 1:2 для лактози і сахарози; 1:2 і 1:1 для глюкози, 75°C, 60-90 хв.).

Отримані МС являють собою білі дрібнокристалічні порошки, добре розчинні в етанолі, ДМФА, ДМСО, ацетоні, етилацетаті, сірчаному ефірі, діоксані, МЕК. Нерозчинні в воді, гексані, толуолі. Вихід продуктів реакції становить ~ від 65 до 70 %.

Структуру отриманих МС вивчали за допомогою ЯМР- та ІЧ-спектроскопії.

Молярну масу МС визначали методом ебуліоскопії. Значення молярних мас глюкозовмісних МС з різним мольним співвідношенням реагуючих компонентів виявились близькими і відповідають сумі молярних мас молекули глюкози і двох молекул ФІЦ. Значення молярних мас лактозовмісної та сахарозовмісної сполук свідчать про те, що в реакції беруть участь три гідроксильні групи кожної молекули дисахариду.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ В РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Батуашвили М.Р., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Шмакова Н.А., Кузнецов А.А.

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, Россия, Москва, 117393, Профсоюзная ул., 70, plasma@ispm.ru

Сополимер тетрафторэтилена с этиленом (Ф-40) характеризуется высокой термо- и химической стойкостью, хорошими диэлектрическими показателями, отличной прочностью, жесткостью, сопротивлением к истиранию, стойкостью к радиационному излучению (зарубежные аналоги – Tefzel, Neoflon ETFE, Fluon ETFE). Однако, как и другие полифторолефины, этот сополимер характеризуется низкими значениями поверхностной энергии, иными словами, его поверхность является гидрофобной и для расширения области применения необходимо улучшение контактных свойств.

С помощью разработанного нами метода модифицирования тонких пленок полифторолефинов с использованием разряда постоянного тока, позволяющего разделить эффект воздействия отрицательно и положительно заряженных компонентов при расположении образцов пленок на аноде и катоде, проведена обработка в плазме пленок сополимера тетрафторэтилена с этиленом. Свойства поверхности пленок охарактеризованы экспериментальными значениями краевых углов смачивания (θ) по воде и глицерину и рассчитанными на их основе величинами работы адгезии, поверхностной энергии, ее полярного и дисперсионного компонентов. Исследовано изменение поверхностных характеристик пленок в зависимости от тока разряда и времени его воздействия, а также от времени хранения модифицированных пленок на воздухе при комнатных условиях. Установлено, что обработка в разряде постоянного тока приводит к значительному и устойчивому во времени увеличению поверхностной энергии пленок сополимера. Изменения химической структуры изучены методами Фурье-ИК-спектроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Показано, что под воздействием разряда на поверхности пленок образуется значительное количество кислородсодержащих групп, с образованием которых связана, по-видимому, существенная гидрофилизация поверхности. С помощью разработанного Т-теста проведены исследования адгезионных характеристик пленок (сопротивление отслаивания напыленного слоя Al).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президиума РАН 7П «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», Госконтракта № 02.740.11.0143 и гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-2467.2008.03.

РАДІАЦІЙНА МОДИФІКАЦІЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИТІВ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ З БАГАТОСТІННИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

Пінчук-Ругаль Т.М.¹, Дмитренко О.П.¹, Куліш М.П.¹, Грабовський Ю.Є.¹,
Стрельчук В.В.², Ругаль О.Г.¹, Стефурак М.В.¹, Лазаренко М.М.¹,
Заболотний М.А.¹, Шлапацька В.В.³, Шут М.І.³

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет,
вул. Володимирська 64, 01033 Київ, Україна

²Інститут фізики напівпровідників НАН України, пр. Науки, 41, 03028 Київ, Україна

³Інститут фізичної хімії імені Л.В.Писаржевського НАН України, пр. Науки, 31, 03028 Київ, Україна

⁴Національний педагогічний університет ім. М.П. Драгоманова,
вул. Пирогова, 9, 01030, Київ, Україна
pinchuk_tatiana@ukr.net

Останнім часом багатостінні вуглецеві нанотрубки знайшли широке застосування в різних галузях науки і техніки завдяки їх унікальним фізичним властивостям. Використання вуглецевих нанотрубок в якості наповнювача при створенні полімерних композитів, дозволяє отримувати матеріали з новими властивостями. Отримання композитів з хорошими фізико-механічними властивостями є можливим лише при достатньому спряженні поверхні нанотрубок з молекулами полімерів.

В даній роботі розглянута кристалічна структура, коливальні спектри, мікротвердість модуль Юнга та температурні залежності комплексної діелектричної проникності на частотах 5-10-20-50 кГц в інтервалі температур -100÷130 °С композитів полівінілхлориду з різним вмістом багатостінних вуглецевих нанотрубок (від 0,2 до 2,0 ваг.%) під дією високоенергетичного електронного опромінення ($E_e=1,8\text{MeV}$) з дозою 0,05 МГр. Полімерні композити були виготовлені шляхом пресування в циліндричній прес-формі. Для цього зразки плавивались при температурі 240 °С і пресувались під тиском 300 атм., а потім охолоджувались у вакуумі. Отримані зразки мають товщину 1мм, діаметром 15 мм.

Встановлено, що зміцнення композитів має місце лише при малій концентрації нанотрубок. Воно супроводжується зміною спектральних залежностей комбінаційного розсіяння світла та фотолюмінесценції, а також залежностей мікротвердості та модуля Юнга. Це свідчить про те, що відбувається спряження поверхні нанотрубок з молекулами полівінілхлориду.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛИМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Шуляк И.В., Грушова Е.И., Семенченко А.М.

Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск ул. Свердлова 13а. *ilyash@tut.by, grushova.e@mail.ru*

Поверхностно активные вещества (ПАВ) находят широкое применение в процессах флотационного обогащения полезных ископаемых и в частности калийных руд, поэтому изучение термодинамических характеристик растворов необходимо для обоснования целесообразности их применения во флотационных процессах и выборе их оптимальных расходов.

Объектами исследования в данной работе служили водные и водно-солевые растворы калиевых солей этоксилированных кислот АКУРО®FOAM RL40 и АКУРО®SOFT 70BVC. Концентрации данных ПАВ варьировались в диапазоне 0,4 – 2,5 г/дл. Кинематическую вязкость растворов ПАВ измеряли с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2, при температурах 20°C, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C.

На основании полученных данных по кинематическим вязкостям растворов ПАВ были рассчитаны характеристическая вязкость, константа Хаггинса и кажущаяся энергия активации вязкого течения. Установлено, что изменение характеристической вязкости с ростом температуры носит экстремальный характер, что, по-видимому, обусловлено изменениями в структуре раствора. На основании рассчитанных характеристик были качественно и количественно описаны термодинамические параметры взаимодействия системы ПАВ – вода.

Для данных систем были измерены концентрационные зависимости плотностей растворов при температурах 20°C, 25°C, 30°C. Измерения проводились пикнометрическим методом. На основании данных по плотностям растворов были рассчитаны парциальные молярные объемы ПАВ определенные на бесконечное разбавление. Расчет парциальных молярных объемов проводился по предложенной нами формуле. На основании парциальных молярных объемов были определены конформации ПАВ в растворе, а также оценена интенсивность взаимодействия ПАВ – вода.

Сопоставление полученных данных для водных и водносолевых растворов ПАВ позволило установить концентрационные и температурные области, при которых возможно использование данных ПАВ при флотации калийных удобрений.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Стрюцкий А.В., Гуменная М.А., Лысенков Э.А., Золотарев А.Р.,
Клименко Н.С., Шевченко В.В.

ИХВС НАН Украины, 02160 г. Киев, Харьковское шоссе, 48, Украина,
valshevchenko@yandex.ru

Золь-гель метод получения наноструктурированных органо-неорганических мембран для топливных элементов, является перспективным, так как позволяет повысить диапазон рабочих температур вышеупомянутых электрохимических устройств до 100-200⁰С в условиях низкой влажности.

В данном сообщении предложен способ синтеза новых прекурсоров для золь-гель процесса, а также материалов на их основе. Реакцией изоцианатного форполимера на основе олигооксиэтиленгликоля ММ 1000 и толуилеидиизоцианата (ОН/NCО=1:2) с 3-аминопропилтриэтоксисиланом (NCО:NH₂=1:1) был получен олигоэфирный алкоксисилильный прекурсор. Присутствие олигоэфирного фрагмента в составе прекурсора обеспечивает в мембранах на его основе протонный перенос в безводных условиях путем сегментальной подвижности олигомерных цепей по механизму Гротгуса. Ионогенный алкоксисилильный прекурсор синтезировали реакцией 3-изоцианатопропилтриэтоксисилана с калиевой солью 4-аминобензолсульфокислоты. Путём золь-гель конденсации вышеупомянутых прекурсоров при их различных соотношениях были синтезированы органо-неорганические мембраны. Взаимодействием диизоцианата на основе бутандиола и гексаметилендиизоцианата (ОН/NCО=1:2) с двойным мольным избытком олигооксиэтиленгликоля ММ 600 с последующей обработкой 3-изоцианатопропилтриэтоксисиланом (NCО:ОН=1:1) синтезировали олигомерный алкоксисилильный прекурсор сегментированного строения, содержащий гидрофобный алифатический и гидрофильный олигоэфирный блоки. Такое строение обеспечивает гетерогенность материалов на его основе с образованием регулярных протонпроводящих каналов. Сокоонденсацией данного прекурсора с ионогенным алкоксисилильным прекурсором при различных их соотношениях были получены пленочные материалы.

Синтезированные мембраны характеризуются протонной проводимостью в атмосфере сухого азота 10⁻⁶-10⁻⁵См/см при 80-100⁰С и 10⁻³-10⁻²См/см при 20-80⁰С в увлажненном состоянии. По результатам ТГА начало разложения композитов колеблется от 250⁰С до 350⁰С.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ СО СВОЙСТВАМИ ЛИТИЙПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Стрюцкий А.В., Лысенков Э.А., Золотарев А.Р., Гуменная М.А.,
Рудаков В.М., Клименко Н.С., Шевченко В.В.

ИХВС НАНУ, 02160 г. Киев, Харьковское шоссе, 48, Украина
ИПХФ РАН, 142432, г Черногловка, пр-т Академика Семенова, 1, Россия
strutsky@mail.ru

Литиевые источники тока (ХИТ) имеют высокие удельные энергетические характеристики и представляют интерес для энергоснабжения разнообразных автономных объектов. Применение в литиевых ХИТ твердых полимерных электролитов (ТПЭ) устраняет недостатки, сопряженные с использованием жидких электролитов (испарение, химическая активность по отношению к литию, возможность соинтеркаляции электролита и материала катода), однако полученные на сегодняшний день ТПЭ, как правило, имеют низкую ионную проводимость при комнатной температуре (10^{-5} - 10^{-8} См/см), характеризуются наличием концентрационной поляризации, а также возможностью образования переходного слоя с высоким сопротивлением на границе электрод/электролит

Введение в ТПЭ наноразмерного кремнийоксида, полученного золь-гель методом, способствует увеличению ионной проводимости, электрохимической стабильности, устойчивостью по отношению к литиевому электроду, а также уменьшению межповерхностного сопротивления между электролитом и литиевым электродом.

Предложен способ синтеза новых прекурсоров для золь-гель процесса, а также метод получения литий-проводящих ТПЭ на их основе. Олигоэфирный алкоксисилильный прекурсор (I) получали реакцией изоцианатного форполимера на основе олигооксиэтиленгликоля ММ 1000 и толуилендиизоцианата (ОН/NCО=1:2) с 3-аминопропилтриэтоксисиланом (NCО:NH₂=1:1). Ионогенный литийсодержащий алкоксисилильный прекурсор (II) получали реакцией 3-изоцианатопропилтриэтоксисилана с литиевой солью 4-аминобензолсульфокислоты. Путём совместной золь-гель конденсации вышеупомянутых прекурсоров при их соотношении I:II=60:40 был синтезирован гибридный пленочный материал, характеризующийся ионной проводимостью $1.5 \cdot 10^{-6}$, $2.2 \cdot 10^{-5}$ и $5.2 \cdot 10^{-5}$ См/см при температурах 20, 60 и 100°C соответственно. При введении в состав синтезированного материала соли LiClO₄ наблюдалось увеличение ионной проводимости ТПЭ, которая составляет $4.2 \cdot 10^{-6}$, $7.6 \cdot 10^{-5}$ и $1.3 \cdot 10^{-4}$ См/см при температурах 20, 60 и 100°C соответственно.

РЕЛАКСАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ ОЛІГОМЕРІВ З ПРИЩЕПЛЕНОЮ МУЛЬТИПРОТОННОЮ МІНЕРАЛЬНОЮ КИСЛОТОЮ

Лобко Є.В., Лисенков Е.А., Клепко В.В., Козак Н.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Україна, Київ, 02160, Харківське шосе, 48. lobko_zhenia@i.ua

Перспективною органічною основою для протонпровідних мембран є епоксидіанові сітки, які являються діелектриками відносно електронної провідності та допускають ковалентне зв'язування з мультипротонними кислотами. Тому, в даній роботі досліджено релаксаційні властивості та йонну провідність при постійному струмі органо-неорганічних систем на основі різних епоксидіанових олігомерів (ЕД-20, ЕД-8), зшитих у присутності мультипротонних кислот та блокованого поліізоціанату (ПІЦб).

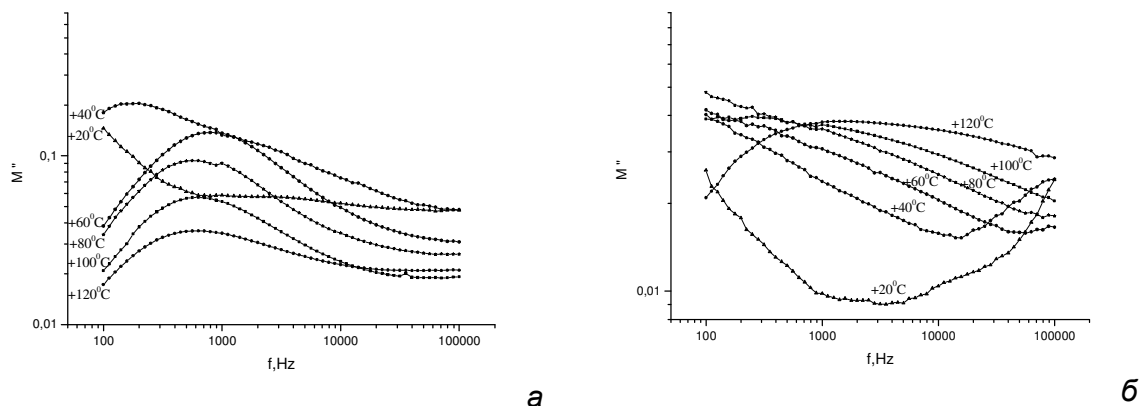


Рис.1. Частотні спектри уявної частини електричного комплексного модуля (M'') для епоксидних композицій, виміряні за різних температур:
а – ЕД-20: H_3PO_4 , б – ЕД-20: H_3PO_4 :ПІЦб = 4:2:1.

Прояв максимумів у температурному інтервалі від 60°C до 120°C на температурно-частотних залежностях $M''(f)$, пов'язаних з ефектами релаксації провідності, чітко спостерігається для двокомпонентної композиції на основі ЕД та H_3PO_4 (рис. 1, а), тоді як для систем на основі ЕД та ПІЦб спостерігається лише тенденція до прояву таких максимумів в інтервалі високих частот. Слід відмітити, що для композиції ЕД-20: H_3PO_4 (рис. 1, а), зміщення максимумів залежностей $M''(f)$ зі зростанням температури не є монотонним, тобто при температурі вище 60°C помітного зростання рухливості макроланцюгів не спостерігається, що можна пов'язати з видаленням води (сорбованої та введеної у реакційну суміш разом з H_3PO_4). Для трикомпонентних систем (рис. 1, б) прояв релаксації провідності спадає зі збільшенням частки ПІЦб у композиції.

Також виявлено зростання рівнів провідності при постійному струмі зі збільшенням температури (до 10^{-4}См/см при 100°C) за надлишку кислоти та при зростанні епоксидного числа вихідного олігомеру.

ЭПОКСИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Филипович А.Ю., Грищенко В.К. , Баранцова А.В., Агеева В.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Украина, г.Киев, Харьковское шоссе, 48, *oligomer8@bigmir.net*

Широкое развитие применения эпоксидных смол (ЭС) потребовало разработки методов модификации и совершенствования их свойств. Нами развиваются несколько направлений химической модификации эпоксидов для улучшения свойств отвержденных систем и изменения технологических свойств композиций. Наиболее широкое варьирование физико-химических и механических свойств эпоксидных полимеров возможно путем выбора соответствующего отвердителя. С этой целью нами исследовались системы на основе эпоксидных диановых смол и отечественных отвердителей производства ОАО "Армопласт"(Украина, г. Северодонецк). Это: алифатические УП-0633М, УП-0633, ДТБ-2 и полиамидные отвердители ПО-200, ПО-300, №2-5; основания Манниха УП-583Д, АФ-2, УП-606/2.

Известно, что введение уретановых групп в эпоксиполимеры способствует улучшению их адгезионных и упругодеформационных показателей. С этой целью нами изучалась модификация ЭС изоцианатсодержащими и неизоцианатсодержащими олигомерами. В качестве последних выбраны олигоциклокарбонаты (ОЦК) разной функциональности. Изучено влияние ОЦК на кинетику отверждения и вязкоупругие свойства систем, показано повышение адгезионной прочности, ударной вязкости, прочности на разрыв и относительного удлинения.

Различные варианты модификации свойств отвержденных эпоксидных систем, например, повышение эластичности и ударной прочности, улучшение электротехнических характеристик, могут быть решены за счет создания модифицированных ЭС и компаундов — смесей с другими высокомолекулярными соединениями — олигоэфиракрилатами, тиоколами, каучуками, кремнийорганическими соединениями. Обычно, такие добавки формируют свою полимерную сетку, взаимопроникающую с сеткой эпоксидного полимера. Но иногда, как, например, в случае бутадиеннитрильных каучуков, образуется отдельная мелко-дисперсная фаза, выполняющая функцию эластомерного наполнителя.

Представленные композиции позволяют получать материалы с высоким сухим остатком, повышенной химстойкостью к различным средам (нефть и нефтепродукты, растворители, минеральные и органические кислоты, спирты) при обычной и повышенной температурах.

РЕАКЦІЙНОЗДАТНІ ОЛІГОМЕРИ ТА ПОЛІМЕРИ НА ОСНОВІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ

Баранцова А.В., Шевченко В.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А.,
Фальченко З.В., Бубнова А.С.

Институт химии высокомолекулярных соединений, НАН Украины,
Украина, 02160, Киев-160, Харьковское шоссе, 48, avbarants@yandex.ru

Досліджено методи синтезу реакційноздатних олігомерів шляхом хімічних трансформацій жирних кислот рослинних олій і їх використання для створення та модифікації полімерних матеріалів.

Розроблено гідрозидні похідні рослинних олій, введення яких у кількості 1-2% підвищує технологічні характеристики гумових сумішей та фізико-механічні властивості гумових виробів. На основі рослинних олій отримано четвертинні амонійні солі, які виявилися перспективними активаторами вулканізації гум у порівнянні зі стеариновою кислотою, котра використовується в даний час.

Розроблено метод синтезу олігоуретантризоціанату (ТІРО) шляхом взаємодії рицинової олії з 2,4,-толуїлендіізоціанатом. ТІРО був використаний для розробки герметиків, олігомерних ініціаторів радикальної полімеризації, блокополімерів різної природи, у тому числі кремнійвмісних, активаторів вулканізації каучуків і т.п. На основі ТІРО створено двохкомпонентний заливочний компаунд, який має у 3 рази вищу еластичність у порівнянні з промисловим компаундом КТ-102, це забезпечує можливість його використання для герметизації систем, що працюють в умовах підвищених деформацій. На основі ТІРО та реакційноздатних дієнових каучуків були розроблені блокополімери, перспективні як пластично-еластичні матеріали, що експлуатуються при низьких температурах: модуль пружності $E_{\max} = 580$ МПа (-110°C); модуль механічних втрат $E''_{\max} = 28$ МПа (-20°C); тангенс кута механічних втрат $\tan \delta = 0,22$ (-20°C) та $0,4$ (30°C).

Проведено модифікацію композиційних лакофарбових матеріалів похідними рослинних олій з використанням фурфурілового спирту чи кремнійвмісних сполук. Розроблені покриття характеризуються прискореним процесом плівкоутворення на повітрі і стійкістю до дії агресивних середовищ.

На основі епоксидованої соєвої олії та ненасичених карбонових кислот синтезовані олігоестертріоли, здатні до послідовного тверднення по реакціям поліконденсації (з ізоціанатними форполімерами) і полімеризації (УФ опромінення). Подвійний механізм твердіння дозволяє отримувати матеріал, формувати з нього вироби певної форми і розмірів, а потім підвищувати його фізико-механічні характеристики.

ИЗУЧЕНИЕ БИОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ПРОТИВОТУБЕРКУЛЁЗНЫМ ПРЕПАРАТОМ

Кулеш Д.В., Галатенко Н.А.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
ул. Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, d_kulesh@mail.ru

Способность к биодеструкции является одной из основных свойств полимеров медицинского назначения класса полиуретанов. Особенно важно изучить этот процесс при создании полимерных материалов с биологической активностью с целью использования их в качестве имплантационного материала. Большое значение для выяснения механизмов биодеструкции полимерных имплантатов имеет изучение изменений их структуры под влиянием разных модельных сред, имитирующих физиологические условия, и внутренней среды организма экспериментальных животных, что даст возможность в дальнейшем прогнозировать процесс биодеструкции полимерных материалов в организме человека.

С целью изучения биодеструкции полимерных материалов с протитуберкулёзным препаратом – изониазидом были проведены физико-механические испытания полимерных образцов до и после их пребывания в модельных средах, а также после их имплантации в организм экспериментальных животных. Полимерные образцы на основе сетчатого полиуретана с иммобилизованным изониазидом и образцы без изониазида (контроль) помещались в модельные среды (среда 199, 0,01% буферный раствор химотрипсина, реактив Фентона), а также имплантировались в организм экспериментальных животных. Биодеструкцию образцов оценивали по изменению физико-механических показателей полиуретановых образцов до и после инкубации в модельных средах, а также после их имплантации в организм экспериментальных животных.

Физико-механические исследования показали, что добавление изониазида к полиуретану приводило к значительному уменьшению (более чем на 50%) показателей прочности на разрыв и относительного удлинения за счет разрыхления полимерных звеньев, и, соответственно, ослабление межмолекулярных водородных связей. При инкубации полимерных образцов в модельных средах наблюдалось некоторое увеличение прочности на разрыв, что можно объяснить перераспределением водородных связей в доменной структуре полиуретана. Параллельно происходило уменьшение показателей относительного удлинения. При имплантации полимерных образцов в организм экспериментальных животных наблюдалось падение относительного удлинения и незначительное увеличение прочности на разрыв.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ N-(2-КАРБОКСИЭТИЛ)ХИТОЗАНА С ИБУПРОФЕНОМ В ОЧИСТКЕ ВОДЫ МЕТОДОМ НАНОФИЛЬТРАЦИИ

Шкавро З.Н.¹, Кочкодан В.М.¹, Березин А.С.², Скорик Ю.А.²

¹Институт коллоидной химии и химии воды Национальной академии наук Украины, Киев, пр. Вернадского 42, 03142 Украина, v.m.kochkodan@iccwc.kiev.ua

²Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова 14, 197376 Россия, yury_skorik@mail.ru

В природных водах все чаще находят разнообразные фармацевтически-активные соединения, которые негативно влияют на различные системы организма человека, но практически не удаляются из воды традиционными методами водоподготовки. Перспективным методом очистки воды является связывание растворенных органических токсикантов с помощью модифицированных аминополисахаридов в полимерные комплексы с последующим извлечением их из воды на высокопроизводительных нано- или ультрафильтрационных мембранах [1].

В настоящей работе приведены результаты использования полученного нами ранее N-(2-карбоксиэтил)хитозана (КЭХ) [2] для удаления из воды фармацевтического препарата ибупрофена гибридным методом комплексообразования-нанофильтрации.

Задержание мембраной несвязанного ибупрофена зависит от pH раствора и повышается при переходе в щелочную область. Однако даже ионизированная форма препарата ($pK_a=4.9$) удаляется недостаточно эффективно. Введение КЭХ в раствор ибупрофена перед мембранной очисткой позволяет существенно повысить степень его извлечения. Так, при pH=4.4 наблюдается увеличение коэффициента задержания с 60 до 100 %, которое обусловлено образованием эффективно извлекающихся мембраной комплексов КЭХ с токсикантом. Следует отметить, что при контакте раствора ибупрофена с КЭХ перед нанофильтрацией в течение 3 часов коэффициент задержания выше (особенно при невысоких степенях отбора пермеата), чем в случае мембранной очистки непосредственно после добавления КЭХ. Этот факт свидетельствует о необходимости более длительной предварительной стадии комплексообразования.

Взаимодействие КЭХ с ибупрофеном в водных растворах изучали методами УФ-спектроскопии, pH-потенциометрии и ЯМР спектроскопии (1H , ^{13}C , COSY, HMBC, HSQC). В работе обсуждаются состав, структура и устойчивость образующихся комплексов.

1. Siyanytsya V., Kochkodan V., Goncharuk V. *Desalination* 2008 **223(1-3)** 91-96.

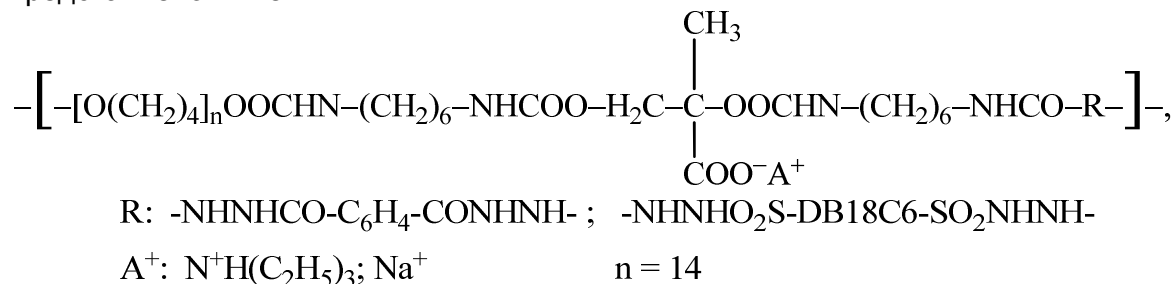
2. Skorik Y.A., Gomes C.A.R., Vasconcelos M.T.S.D., Yatluk Y.G. *Carbohydr. Res.* 2003 **338(3)** 271-276.

СОЗДАНИЕ СТОЙКИХ АНИОНОАКТИВНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ДИСПЕРСИЙ

Брыкова А.Н., Литвяков В.И., Савельев Ю.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Киев-160, 02160 Харьковское шоссе 48

Производство водных полиуретановых дисперсий постоянно возрастает, что объясняется их экологической безопасностью, негорючестью, хорошими физико-механическими свойствами полимерных материалов, полученных на их основе, технологичностью применения. Важным направлением в развитии водных полиуретановых дисперсий является создание ионных дисперсий, не содержащих в своем составе дополнительных эмульгирующих веществ. Данное сообщение посвящено разработке способа получения стабильных во времени, полифункциональных анионоактивных полиуретановых (АПУ) дисперсий на основе полиокситетраметилэгликоля ($M=1000$), 1,6 – гексаметилендиизоцианата, различных удлинителей (дигидразида изофталевой кислоты, (макро)гетероциклических соединений) и диметилпропионовой кислоты в качестве анионоактивной составляющей, химическое строение цепи, которых представлено ниже:



Структура макромолекулы и надмолекулярная организация полиуретанов была подтверждена методами ИК – спектроскопии, РСТА, ДСК. Введение в макроцепь диметилпропионовой кислоты позволило нам придать полиуретанам способность к самодиспергированию в воде с образованием стабильных во времени (5 лет) дисперсий. По истечении пяти лет свойства АПУ дисперсии остались практически неизменными, в частности первоначальное значение pH варьируется от (8,05 - 8,55) до (7,45 - 7,69), размер частиц от (40,3 – 83,5) нм до (50,4 – 89) нм. Физико – механические показатели полимерных материалов, полученных из АПУ дисперсий, хранившихся в течении пяти лет, остались в том же числовом диапазоне: значения σ колеблются от 23,4 МПа до 23,5 МПа, ε - от 780% до 700%.

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ГІБРИДНИХ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ НАПОВНЕНИХ ОКСИДАМИ І ДИСПЕРСНИМИ МЕТАЛАМИ

Юрженко М.В., Мамуня Є.П., Паращенко І.М., Гладкий Е.П.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
м. Київ, Харківське шосе, 48. 4ewip@ukr.net

Гібридні органо-неорганічні полімерні системи (ОНС) – це новий клас полімерних матеріалів, що поєднують у своїй структурі як органічні так і неорганічні блоки та, відповідно, мають їх сукупні властивості, що обумовлює унікальність цих систем. Попередні дослідження ОНС, що були синтезовані *in situ* у спільній полімеризації уретанового олігомеру – макродіізоціанату (МДІ) з 3,6% NCO-груп, поліізоціанату (ПІЦ) з 32% NCO-груп та силікату натрію (СН), який існують в олігомерній формі у водному розчині, показали, що в реакціях МДІ та СН утворюється рідкозшита гібридна органо-неорганічна сітка (РС) з T_g в області -40 °С і максимумом інтенсивності термоокислювальної деструкції в області 300 °С, тоді як в реакціях ПІЦ та СН утворюється густозшита гібридна органо-неорганічна сітка (ГС) з T_g в області 250 °С та максимум інтенсивності термоокислювальної деструкції в межах $450-550$ °С. В ОНС з обома складовими органічного компоненту співіснують обидві гібридні органо-неорганічні сітки, причому властивості ОНС обумовлені домінуючою сіткою.

В роботі синтезовані ОНС з РС у присутності оксидів різних металів (Fe_3O_4 та Al_2O_3) та з ГС з різним вмістом дисперсної фази SiO_2 макро- та нанорозмірів (скляний порошок та аеросил 175), а також Al_2O_3 . Виявлено, що оксид Al_2O_3 у 2 рази знижує діелектричну константу РС і приблизно настільки ж підвищує її електропровідність. Іони Al^{3+} приймають участь у формуванні гідратного шару в розчині СН з можливим утворенням зв'язків $Al-O-Si$ поряд з наявними в СН зв'язками $Na-O-Si$. Відомо, що структурований поверхневий шар води має підвищену густину і знижену діелектричну проникність. Оксид Fe_3O_4 впливає на діелектричні властивості РС аналогічним чином. В той же час модифікація РС та ГС оксидами Al_2O_3 та SiO_2 надає органо-неорганічним системам термостійкості, ділянки в'язкотекучого стану та термоокислювальної деструкції зсуваються на ~ 100 °С в сторону вищих температур. Очевидно, що розчинення аеросилу відбувається досить швидко завдяки великій питомій поверхні (175 м²/г), що свідчить про взаємодію оксиду з фазою СН і утворення більш жорсткої ОНС, а така модифікована неорганічна фаза утворює термостійкий каркас. Таким чином, оксиди Al_2O_3 та SiO_2 є найбільш ефективними модифікаторами, які поліпшують теплофізичні властивості ОНС.

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ИНИЦИИРУЮЩАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЛИГОМЕРНЫХ ФОТОИНИЦИАТОРОВ НА ОСНОВЕ БЕНЗОФЕНОНА

Агеева В.В., Остапюк С.Н.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Украина, 02160, Киев-160, Харьковское шоссе, 48, *oligomer8@bigmir.net*

Методом ИК-спектроскопии при УФ-отверждении тонкого ($l \sim 1.5 \times 10^{-5}$ м) слоя модельной жидкой фотополимеризующейся композиции (ЖФПК) на основе смеси олигоэфиркарбонатметакрилата ОКМ-2 и метилметакрилата при их соотношении (70:30) % об. исследована относительная иницирующая эффективность олигомерных фотоинициаторов (ОФИ), содержащих концевые фрагменты бензофенона, отличающихся природой и величиной олигомерного блока, а именно: олигооксипропиленгликолевый (БФПГ, ММ = 200, 1000, 2000), олигоэфируретановый (БФПГУ, ММ = 1000, 2000, а также БФПГУДС, ММ = 2000 (содержит в молекуле как концевой бензофеноновый фрагмент, так и концевую метакрилатную группу)). Источником УФ-излучения служила лампа ДРТ-1000.

Установлено, что исследованные нами ОФИ в отличие от их низкомолекулярного аналога - изобутилового эфира бензофенон-*n*-карбоновой кислоты (ИББК) могут самостоятельно, т.е. при отсутствии в составе донорно-акцепторных иницирующих систем активатора – третичного амина, инициировать фотоотверждение ЖФПК. При этом иницирующая эффективность ОФИ возрастает при увеличении ММ олигомерного блока как для БФПГ, так и для БФПГУ, благодаря увеличению как гибкости молекулы ОФИ, так и содержания в системе простых эфирных групп, которые являются источником подвижного атома водорода, способного отщепляться фотовозбужденными бензофеноновыми фрагментами ОФИ с образованием пары олигомерных радикалов, инициирующих далее процесс фотополимеризации ЖФПК.

При одинаковой величине олигооксипропиленгликолевого блока, наличие в составе молекулы БФПГУ уретановых групп, способных к значительному межмолекулярному взаимодействию с полярными фрагментами ЖФПК, приводит к снижению иницирующей эффективности этих ОФИ по сравнению с БФПГ. Введение концевой метакрилатной группы в молекулу БФПГУДС-2000 не приводит к значительному изменению иницирующей эффективности по сравнению с БФПГУ-2000, однако позволяет в значительной степени иммобилизовать ОФИ и продукты его фотовосстановления в сетке фотоотвержденного полимера.

КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ОЛІГОУРЕТАНАКРИЛАТІВ І МОДИФІКОВАНОГО У РІЗНИЙ СПОСІБ МОНТМОРИЛОНІТУ

Гончар О.М., Савельєв Ю.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
02160, Київ, Харківське шосе, 48, *lexgon@ukr.net*

Композити і нанокомпозити на основі аніоноактивних олігоуретанакрилатів і шаруватих силікатів привертають увагу дослідників. Це обумовлено необхідністю поліпшення фізико-механічних показників плівкових матеріалів на основі іономерних олігоуретанакрилатів при досить низьких концентраціях неорганічного наповнювача.

В нашій роботі були отримані в розчині ксилолу нові композити на основі аніоноактивного олігоуретанакрилату з модифікованим у різний спосіб монтморилонітом.

Як правило для одержання композитів на основі олігоуретанакрилатів і монтморилоніту застосовується монтморилоніт модифікований а) четвертинними амонієвими іонами які мають у своєму складі великий аліфатичний фрагмент (C_{12} – C_{20}) або б) алкіламонієвими іонами, які містять реакційноздатні групи. Перший тип модифікованого монтморилоніту (а) добре диспергується в органічному середовищі, але недостатньо міцно зв'язаний з полімерною матрицею, а другий тип (б) здатний утворювати хімічний зв'язок із фрагментами макромолекул, але погано диспергується в органічному середовищі.

Вперше як модифікатори використовуються цетиламоній бромід (ЦТАБ) і диметиламонійетилметакрилат хлорид (ДМАЕМАХ) одночасно. Композити на основі олігоуретанакрилату й монтморилоніту модифікованого ЦТАБ, ЦТАБ і ДМАЕМАХ одночасно й ДМАЕМАХ, одержували в розчині ксилолу. Отримані з розчину плівки зшивалися в присутності фотоініціатора 2-пропілолфенілкетону під дією УФ опромінення.

Модифікований різними способами монтморилоніт і композити на основі олігоуретанакрилату вивчалися методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів. Результати дослідження показали, що різні способи модифікації поверхні монтморилоніту впливають на міжшарову відстань у його структурі.

Отримані шляхом фотоініційованої полімеризації композити на основі олігоуретанакрилату з монтморилонітом мають міцність на розрив на 70-90 % більше ніж у вихідної полімерної матриці, яка отримана при таких же умовах що і вище згадані композити.

**КОМПОЗИТЫ НА БАЗЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ
УРЕТАНМОЧЕВИНОСИЛСЕКВИОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ
И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ ОРГАНИЧЕСКОЙ
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ**

Борон Г.Ю.¹, Берников Д.В.¹, Серов В.Г.², Робота Л.П.², Савельев Ю.В.²

¹Киевский национальный университет им. Т. Шевченка,
01601 Киев, ул. Владимирская, 64

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
02160 Киев-160, Харьковское шоссе, 48. vsevolods@ukr.net

В составе уретанмочевиносилсеквиоксановых полимеров присутствуют различные структурные фрагменты, которые могут формировать различные физические связи с низкомолекулярными веществами наполнителями. Также было показано что у таких полимеров можно регулировать образование пористой структуры. Исходя из этих предпосылок, такие полимеры могут быть удобным материалом для создания композитных систем с активными низкомолекулярными добавками. Кроме того, органо-неорганические полимеры показали свою перспективность и как полимеры с повышенной устойчивостью к действию физических и химических деструктирующих факторов и т.д. Еще одним аспектом, вызывающим научный интерес к таким системам, является потенциальная возможность управления процессами самоассоциации, которые происходят во время золь-гель синтеза таких полимеров.

В качестве низкомолекулярных веществ были использованы ацетаты различных металлов (K, Na, Zn, Ni), а также биологически активные 1,10-декаметилен-бис[диметиламмоний] дихлорид (декаметоксин) и 1,2-этилен-бис-(N-диметил-карбдецилоксиметил)-карбментоксиметил)-аммоний дихлорид (этоний), которые являются бис-четвертичными аммониевыми солями.

Практический интерес к подобным системам может находиться в области необрасающих покрытий (где в качестве активного вещества используются соли тяжелых металлов или четвертичных аммониевых солей) или в области биомедицинских материалов (декаметоксин и этоний известные фармацевтические средства). При этом состав уретанмочевиносилсеквиоксановых полимеров возможно модернизировать в широких пределах что позволяет регулировать взаимодействие полимеров с низкомолекулярными веществами и, как следствие, регулировать транспорт низкомолекулярных веществ из полимерной матрицы в окружающую среду.

ГУАНІДИНВІСНІ ОЛІГОМЕРИ ЯК ОТВЕРДЖУВАЧІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

Вортман М.Я., Лемешко В.М., Вакулюк П.В., Фуртат І.М., Шевченко В.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Національний університет Києво-Могилянська академія

Цінні властивості полімерних матеріалів на основі епоксидних олігомерів (висока адгезія, хімічна стійкість, хороші електроізоляційні властивості, отвердження без виділення летких продуктів з малою усадкою) обумовили швидке зростання їх виробництва та використання їх як захисних покриттів, клеїв, компаундів, матричних матеріалів для композицій та ламінантів. Хімічна будова сітчастої епоксидної смоли, її структура залежить від метода отвердження епоксидних груп. [

Нами був розроблений підхід, зв'язаний з синтезом поліфункційних гуанідинвісних ароматичних та аліфатичних олігомерів лінійної та розгалуженої будови реакцією епоксидних смол з гуанідинхлоридом та використання їх та в суміші з диетилентриаміном (ДЕТА) як отверджувачів епоксидних смол. Олігомерна природа цих сполук, а також наявність в їх складі різних типів реакційноздатних та полярних груп робить їх привабливими як складової отверджувальної суміші амінного типу для епоксидних композицій. Метою даної роботи було дослідження фізико-мезанічних характеристик отвердженої гуанідинвісними олігомерами епоксидної смоли.

Гуанідинвісні олігомери були отримані реакцією епоксидних смол ДЕГ-1, Еpicsote 828, Лапроксид-703 з гуанідинхлоридом з кінцевими аміногрупами при різному співвідношенні вихідних компонентів. Запропоновані гуанідинвісні олігомери або їх суміш з ДЕТА в процентних співвідношеннях 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 використовували для отвердження смоли Еpicsote-828 при формуванні адгезійних сполук (співвідношення NH/епоксидна група = 1). Визначали межі міцності при рівномірному відриві (σ_0) і зсуві (σ_c) адгезійних сполук.

Показано, що при використанні гуанідинвісних олігомерів як отверджувачів, значення міцності при рівномірному відриві і зсуві в порівнянні з ДЕТА зростає в 1,5- 2 рази.. Найвищим значенням величини σ_c та σ_0 характеризується система, для отвердження якої використовувався олігомер з найбільшою ММ. Виходячи з приведеного можна укласти, що визначальний вплив на адгезійні характеристики отверджених гуанідинвісними олігомерами епоксидних смол за інших рівних умов грає ММ олігомеру. Отримані сітчасті полімери можуть бути використані як покриття з антимікробною активністю.

МОДЕЛЬНА РЕАКЦІЯ МІЖ БУТИЛГЛІЦИДИЛОВИМ ЕТЕРОМ ТА ГУАНІДИНХЛОРИДОМ

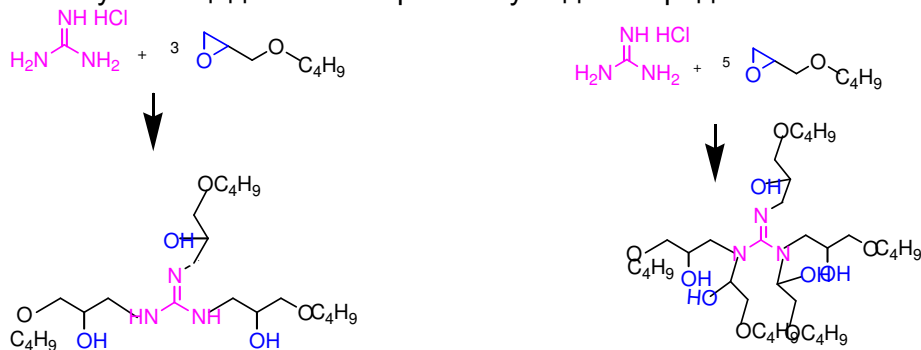
Вортман М.Я., Тригуб С.О., Лемешко В.М., Вакулюк П.В., Фуртат І.М., Шевченко В.В

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Національний університет Києво-Могилянська академія

Починаючи з останніх років двадцятого століття широко проводяться дослідження спрямовані на надання полімерним макромолекулам біоактивності та використання їх для знезараження. Використання гуанідину для синтезу відповідних полімерних сполук йде, в основному, в напрямку синтезу поліалкіленгуанідинів з метою надання йому додаткових функціональних можливостей та практичним використанням як антисептиків і фунгіцидів, особливо в процесах очищення води. Слід відзначити також, що хімія олігомерних похідних гуанідину дотепер практично не вивчалась. В той же час, як свідчить загальний розвиток олігомерного напрямку в полімерній хімії, саме олігомерна хімія гуанідину може відкрити нові функціональні можливості похідних цієї сполуки.

В нашому дослідженні в основу синтезу катіоноактивних олігомерів, в яких катіоноактивна функція вводиться за рахунок гуанідиній-хлоридного фрагменту, була покладена реакція гуанідину з оксиранами. Метою даної роботи було вивчення умов перебігу реакції між гуанідином та епоксидом на модельних сполуках- між бутилгліциділовим етером та гуанідинхлоридом.



До спиртового розчину бутилгліциділового етеру додавали спиртовий розчин гуанідину в основній формі при співвідношенні компонентів 3:1 та 5:1. Реакцію проводили 3 год в інтервалі температур (50÷60)⁰С. Контроль за завершеністю реакції проводили методом ІЧ спектроскопії за зникненням смуг поглинання епоксидних груп в області 920 см⁻¹. В залежності від співвідношення вихідних реагентів отримані розгалужені олігоетери різної будови. Будова синтезованих модельних сполук підтверджена даними елементного аналізу, методом ебуліоскопії, мас-спектрометрії, ЯМР ¹H та ¹³C спектрометрії. Отримані модельні сполуки були використані для вивчення бактерицидної активності по відношенню до різних типів бактерій в залежності від їх структури та комплексоутворюючої здатності по відношенню до йонів перехідних металів та урану.

ЗАЩИТА РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ, ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ГРИБОВ

Чуенко А.И.¹, Суббота А.Г.¹, Грищенко В.К.², Баранцова А.В.², Жданова Н.Н.¹

¹Институт микробиологии и вирусологии им. Д.К.Заболотного НАН Украины

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
helmhammer@rambler.ru

Для защиты резин от воздействия микроскопических грибов в середине прошлого века в их состав были введены фунгициды – альтакс, каптакс, тиурам, соединения тяжелых металлов и др. Такие вещества, кроме фунгицидного действия, выполняют функцию инициаторов или ускорителей процесса вулканизации резины.

В ходе наших исследований наблюдалось обширное грибное поражение изделий, изготовленных на основе вторичного сырья – резиновой крошки. С помощью методов ИК-спектроскопии выявлены изменения в химическом составе образцов, что могло свидетельствовать о начальных процессах их деструкции.

Повреждению исследованных изделий способствовало введение в их состав резиновой крошки, контаминированной микроскопическими грибами, и пластификатора Пластол – А, изготовленного на основе льняного масла, имеющего низкую грибостойкость.

Следует отметить, что в составе изученных образцов в качестве агента вулканизации был применен тиурам. По мнению авторов грибное поражение материала, содержащего тиурам, вероятно также, связано с его длительным применением в резиновой промышленности и появлением штаммов микроскопических грибов, обладающих устойчивостью к такому фунгициду.

В последние годы, для защиты различных материалов от грибного поражения используют синтетические вещества на основе четвертичных аммонийных солей (ЧАС), что связано с их высокой фунгицидной активностью и безопасностью для человека.

Известно, что использование ЧАС в качестве компонента эластомерных композиций сопровождается сокращением времени достижения оптимума вулканизации, при сохранности высоких физико-механических свойств резин.

Для оценки перспективности применения ЧАС в качестве средств защиты резиновых материалов от действия микроскопических грибов необходимо изучить грибостойкость резин, содержащих такие вещества в своем составе.

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ КОПОЛІМЕРУ ЕТИЛЕНУ З ВІНІЛАЦЕТАТОМ МЕТОДОМ АМІНОЛІЗУ

Мишак В.Д., Токар О.М., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Лебедев Є.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук, НАН України,
02160, Київ, Харківське шосе, 48, Україна ihvsnas@i.com.ua

Зростання обсягів виробництва і споживання полімерних та еластомерних матеріалів обумовлюють постійне збільшення та накопичення відходів. Значні території Землі забруднюються промисловими та побутовими полімерними відходами. Тому проблема переробки та утилізації відходів пластмас та гуми є дуже актуальною. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є створення композиційних матеріалів з використанням вторинної сировини, які характеризуються низькою міцністю. Для покращення фізико-механічних властивостей цих матеріалів вводять компатибілізатори, які підвищують адгезійну взаємодію між компонентами композиційного матеріалу. Перспективними сполуками для отримання блоккополімерів є функціоналізовані термопласти, низькомолекулярні синтетичні каучуки та функціоналізовані олігомери рослинного походження.

Метою роботи є функціоналізація кополімеру етилену з вінілацетатом (СЕВА).

В даній роботі ми використовували кополімери етилену з вінілацетатом марок СЕВА 11306, еватан 28150 та еватан 4055 з різним вмістом ацетатних груп. Функціоналізація термопласту проходила в результаті реакції амінолізу. В якості омилюючого агента використовували моноетаноламін. В результаті реакції відбувається прищеплення гідроксильних груп на поверхню термопласту. Процес функціоналізації кополімерів етилену з вінілацетатом проводили при різних температурних умовах. Наявність прищеплених –ОН груп визначали за допомогою метода ІЧ-спектроскопії.

На основі отриманих функціоналізованих термопластів будуть синтезовані привиті блоккополімери, які у подальшому будуть використані в якості компатибілізаторів при створенні нових композиційних матеріалів з підвищеними фізико-механічними властивостями.

ВІДНОВЛЕННЯ ЙОНІВ СРІБЛА АМІНОГРУПАМИ ПОЛІМЕРА І ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИТІВ

Гресь О.В., Лебедев Є.В., Матюшов В.Ф.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
02160, Київ-160, Харківське шосе, 48; h_gres@mail.ru

Введенням частинок металічного срібла в поліуретан-акрилатні та поліуретанові плівки досягається надання плівковим полімерним матеріалам нових властивостей, зокрема можливість їх використання як антибактеріальних матеріалів. Отримання нанорозмірних частинок срібла в полімерному матеріалі дозволяє досягнути максимальні антибактеріальні властивості срібла при його мінімальній кількості в композиті. Композити з наносріблом отримані шляхом відновлення йонів срібла в полімерних плівках взаємодією йонів срібла з реакційноздатними аміногрупами, що входять до складу полімера.

Сорбцію йонів срібла поліуретан-акрилатними та поліуретановими плівками проводили з водного розчину при мольному співвідношенні Ag^+ до аміногруп полімера 20:1 при концентрації Ag^+ 0,188 М до припинення зміни вмісту йонів срібла. Максимальний час сорбції становить 6 год для полімера на основі поліоксипропіленгліколю. Методом рентгеноструктурного аналізу в широких та малих кутах доведено припущення про утворення різних розмірів частинок срібла в полімерних зразках в залежності від обраної поліестерної матриці. Одержані композитні плівки зі сріблом на основі поліестеру поліоксипропіленгліколю ППГ з $\text{MM} = 2002$, тетраізопропоксиетилендіаміну (ТІПЕД) з кристалічним сріблом, що доведено ШКР. Для композитів зі сріблом на основі полярного поліефіру поліетиленгліколядипінату – гетерогенний розподіл електронної густини, для композитів на основі ПДА відбувається утворення наночастинок срібла сферичної або овальної форми.

Отримані композити з наночастинами срібла можуть бути перспективними для використання як антибактеріальні матеріали, оскільки наночастинки срібла розміром 5-50 нм володіють сильною антибактеріальною та цитотоксичною активністю *in vitro*.

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДОМ ПІРОЛІТИЧНОЇ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ КОМПЛЕКСІВ ВКЛЮЧЕННЯ МІЖ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ ТА ЙОГО ПОХІДНИМИ З ОРГАНІЧНИМИ СПОЛУКАМИ

Рябов С.В., Бойко В.В., Дмитрієва Т.В., Бортницький В.І., Комлякова О.М.,
Осташко В.В., Керча Ю.Ю.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна, s.riabov@ihvs.nas.gov.ua

Метод піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) широко використовується для дослідження полімерів та полімерних матеріалів в зв'язку з тим, що дозволяє оцінювати особливості молекулярної будови складних органічних об'єктів за складом продуктів їх деструкції під дією високих температур. Закономірності розщеплення молекул, які спостерігаються в мас-спектрах, дозволяють детально описувати будь-який тип молекул, що є основною перевагою мас-спектрометрії перед іншими фізичними методами дослідження полімерів та їх сумішей. ПМС має досить високу чутливість (10^{-7} %) і селективність.

Методом ПМС вивчена термічна деструкція комплексів включення β -циклодекстрину (β -ЦД), метил- β -ЦД, 2-гідроксипропіл- β -ЦД та сілілірованого похідного β -ЦД з 4-нітрофенолом, барвником-нільським блакитним, 1,5-діхлорпентаном, діючою речовиною лікарського препарату «Німодіпін», фенсукіналом та феноксатином. Дослідження проводилися на мас-спектрометрі МХ-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей в діапазоні масових чисел 1 – 4000. Обробку мас-спектрів летких продуктів термодеструкції об'єктів дослідження проводили за допомогою комп'ютерної програми, яка дозволяє реєструвати інтенсивність кожного газоподібного продукту по інтегральній площі під відповідним піком. Одержані мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами каталогів.

Встановлено характер розкладу фізичних сумішей β -ЦД і його похідних з вищеназваними органічними сполуками та їх комплексів включення при програмованому підвищенні температури до 400°C.

Аналіз температурної залежності зміни інтенсивності виділення летких продуктів піролізу об'єктів дослідження, склад йонних фрагментів, що утворюються при терморозкладанні зразків при різних температурах, їх індивідуальна питома інтенсивність, показують на можливість одержання у водному середовищі стійких комплексів включення по типу «гість-господар» між β -ЦД та його похідними («господарі») та органічними речовинами («гості»).

Запропоновані можливі схеми утворення комплексів включення.

НЕКОТОРЫЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР – ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Дмитриева Т.В., Бортницкий В.И., Логвиненко П.Н., Сироватка Л.А.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Харьковское шоссе 48, Киев, 02160, Украина, ihvsnas@i.com.ua

Исследование влияния поверхности твердого тела на деструктивные и механохимические процессы в полимерах и их растворах позволили выработать основные положения гетерогенной механодеструкции полимеров: в присутствии обновляемой поверхности твердого тела процесс механодеструкции протекает глубже и с большей скоростью; фракционный состав полимера изменяется в сторону снижения степени полидисперсности и повышения содержания низкомолекулярных фракций; деструктирующее влияние поверхность твердого тела оказывает только в процессе обновления.

В статических условиях, когда поверхность является атомарно чистой, она обладает достаточным запасом энергии, чтобы инициировать полимеризацию на поверхности.

При длительном контакте динамически развивающейся поверхности с деструктируемым полимером образующиеся низкомолекулярные продукты сорбируются поверхностью, которая катализирует их вторичные превращения.

На примере систем ПАА – Cu и ПАА – Al исследовано выделение водорода при термодеструкции полимера.

Температура начала выхода водорода при пиролизе полиакриламида, полученного в результате механического воздействия на гетерогенную систему полимер-металл повышается на 100 - 140°C и определяется природой металла.

Механодеструкция термореактивного композиционного материала приводит к образованию летучих продуктов, способных к химическому взаимодействию с контактной поверхностью металла и созданию тонкослойных покрытий.

Адсорбция продуктов деструкции на поверхности твердого тела и вторичные процессы превращения обуславливают ее модификацию с образованием более термостойких соединений.

Практическое применение перечисленные процессы находят при различных видах обработки металлов: шлифование, полирование, деформационное формование, приработка, повышение надежности пар трения и др.

ВПЛИВ ХІМІЧНОЇ СТРУКТУРИ СІТКИ-МАТРИЦІ НА СЕЛЕКТИВНІСТЬ МОЛЕКУЛЯРНО-ІМПРИНТОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ

Сергеева Л.М.¹, Гончарова Л.А.¹, Бровко О.О.¹, Матюшов В.Ф.¹, Сергеева Т.А.²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Київ, 02160, Харківське шосе, 48; *glove@meta.ua*

²Інститут молекулярної біології і генетики НАН України,
Київ, 03143, вул. Заболотного, 150

Однією з найважливіших характеристик мембранних матеріалів є селективність. Селективне визначення вмісту токсичних сполук, які належать до однієї групи, зокрема гербіцидів триазинового ряду, є актуальним у вирішенні екологічних проблем.

Метою даної роботи було дослідити вплив хімічної структури сітки-матриці на формування селективних молекулярно-імпринтованих полімерів (МІП).

Для цього було синтезовано два типи МІПів у вигляді тонких пористих плівок. Перший тип, структурно-неподібні до триазинових гербіцидів МІПи, являли собою напів-ВПС на основі три(етилєнглїколь)диметакрилату та олігоуретанаакрилату. Лінійним компонентом-пороутворювачем був полієтиленглїколь ММ20000. Другий тип МІПів формували за допомогою структурно-подібних до триазинових гербіцидів жорстких поліізоціануратів у складі сітки-матриці - 1,3,5-(триаллїл)-ізоціанурату та 1,3,5-(триметакрилуретан)-ізоціанурату. Диметилформамід в обох випадках виступав в якості розчинника. Плівки формували за допомогою фотоініційованої радикальної полімеризації, як фотоініціатор обрали 2,2-диметокси-2-фенїлацетифенон.

Адсорбційну здатність отриманих МІПів визначали, використовуючи експериментальну установку для твердофазової екстракції. Водні 10⁻⁵М розчини триазинових гербіцидів та їхніх структурних аналогів фільтрували через МІПи переважно зі швидкістю 0,5 мл/хв.

Отримані структурно-неподібні МІПи селективно адсорбували молекулу-аналїт атразин із суміші триазинових гербіцидів. Натомість, структурно-подібні мембрани були здатні до ефективної сумарної адсорбції всіх триазинових гербіцидів (атразину, симазину, десметрину) разом з невисоким рівнем неспецифічного зв'язування його близького структурного аналогу (метрибузину).

Отже, в результаті проведених досліджень визначено один з базових принципів для формування селективних молекулярно-імпринтованих полімерів - це хімічно-структурна неподібність молекули-аналїта і основної полімерної сітки-матриці.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НАТРІЮ ХЛОРИДУ З МОНО- ТА ПОЛІМЕРНИМИ ДОМІШКАМИ

Алексєєв О.М., Ткачов С.Ю.

Фізичний факультет Київського національного університету,
просп. Академіка Глушкова, 2, tkachevserg@gmail.com

В роботі досліджувалась електропровідність та в'язкість водних розчинів натрію хлориду за наявності мономерних (глюкоза) та полімерних (декстран з молекулярною масою 40000) домішок. Ці дослідження спрямовані на прояснення таких питань, як структура водних розчинів мономерів та полімерів, характер взаємодії йонів з електронейтральними молекулами мономерів та полімерів. Вибір такого об'єкту як трикомпонентна система вода-натрій хлорид-декстран зумовлений і практичним інтересом, оскільки така система може бути розглянута як модельна система плазми крові.

При порівнянні електропровідності розчинів з однаковою ваговою концентрацією домішок мономеру та полімеру, а, отже, з приблизно однаковою концентрацією мономерних ланок виявлено, що наявність незв'язаних ланок (глюкоза) не спричиняє впливу на електропровідність в межах похибки вимірювань (якщо порівнювати з електропровідністю електроліту без домішок), в той час як присутність в розчині ланок, зв'язаних в ланцюги (декстран) зменшує електропровідність. Це свідчить про те, що саме статистичні клубки полімеру, які є найбільш ймовірними формами існування молекул полімеру в розчині, а не окремі мономерні молекули є перешкодами для руху йонів.

Використовуючи дані з вимірювань в'язкості водних розчинів декстрану, визначений радіус клубка цього полімеру в залежності від температури (в інтервалі 20-80 °C) та наявності йонів натрію й хлору.

ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАРБОКСИЛАТНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Робота Л.П., Кузьмак Н.А., Чумикова Г.Н., Марковская Л.А.,
Пархоменко Н.И., Савельев Ю.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
02160 Киев, Харьковское шоссе, 48, yusav@i.kiev.ua

Функциональные полиуретаны (ПУ), стойкие к биокоррозии под действием плесневых грибов, наиболее активных биодеструкторов, могут быть созданы при наличии в их составе как ионных групп, так и катионов металлов, которые являются составляющими фрагментами биофоров.

Синтезирован медьсодержащий карбоксилатный диол взаимодействием 1,5-пентандиола (ПД) с фталевым ангидридом с последующей реакцией промежуточного продукта – моногидрокси- пентилового эфира фталевой кислоты с ацетатом меди. Состав полученного продукта – моногидрокси-пентилфталата меди (II) - МГПФС_u - подтвержден элементным анализом и ИК-спектроскопией.

МГПФС_u использован в качестве удлинителя диизоцианатного прекурсора (на основе ПФ-1000:4,4'ДФМДИ = 1:2).

Для выяснения влияния МГПФС_u на свойства и структуру ПУ, синтезованы ПУ-1 (удлинитель - МГПФС_u), ПУ-2 (удлинитель – смесь МГПФС_u с ПД – 1:1) и ПУ-3 (удлинитель ПД).

Исследованы физико-механические свойства, характеристическая вязкость, паропроницаемость, влагопоглощение, удельный вес и степень биодетериорации полученных ПУ «до» и «после» воздействия комплекса микроорганизмов, термоокислительная устойчивость.

Степень биодетериорации (K_d и K_e) ПУ-1 равна 92,5 та 88,6%, соответственно, тогда как ПУ-3 сохраняет лишь 50% исходных прочностных свойств. В соответствии с ГОСТ 9.048 – 9.053-75 (91) и ISO 846:1997(E) фунгицидный/фунгистатический эффект «0» баллов проявляет ПУ-1, «0-1» балл проявляет ПУ-2, где как удлинитель использована смесь МГПДС_u з ПД. ПУ-3 не проявляет фунгицидных свойств.

Структурные особенности полученных полиуретанов исследованы с помощью широкоугольного рассеивания рентгеновских лучей, СЭМ и компьютерного моделирования методом молекулярной механики.

По показателю потери 5% массы в условиях термоокислительной деструкции ПУ располагаются в ряд: ПУ1(315°) > ПУ- 2 (300 °) > ПУ- 3 (268 °).

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПОЛИУРЕТАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТРИ(ГИДРОКСИ)МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ

Робота Л.П., Пархоменко Н.И., Литвяков В.И., Серов В.Г.,
Кузьмак Н.А., Савельев Ю.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
02160 Киев, Харьковское шоссе, 48, yusav@i.kiev.ua

Структурно-химическая модификация полимерных материалов, основанная на введении в полимерную матрицу функционализированных модификаторов, является распространенным методом улучшения их свойств. В последнее время в качестве такого модификатора используются слоистые силикаты, одним из которых является монтмориллонит, который служит для получения нового типа нанокомпозитов, являющихся материалами полифункционального назначения. Введение в полимерную матрицу небольшого количества монтмориллонита позволяет существенно улучшить физико-механические и барьерные характеристики.

Путем ионного обмена при обработке натриевой формы монтмориллонита асканского месторождения трис(гидроксиметил)-метан аммоний хлоридом получен органоимодифицированный монтмориллонит (оММТ) с содержанием реакционноспособного органического модификатора 3,68% и 15% гигроскопической влаги.

Ксилольно-диметилформамидная суспензия оММТ после ультразвукового облучения использована в качестве удлинителя диизоцианатного прекурсора (ПФ-1000:4,4'ДФМДИ = 1:2) в присутствии дибутилдиоловодилаурата.

В среде диметилформамида получены слоистые полиуретаны (ПУ) с содержанием оММТ 2,5, 5 и 10 % оММТ, а также ПУ, дополнительно содержащие соли цинка: 3% хлорида и 0,1% ацетилацетоната при комнатной температуре.

Соотношение мочевиновых и уретановых фрагментов в составе ПУ с 2.5% оММТ составляет 1 : 2,12 (32% мочевиновых и 68% уретановых фрагментов),

Исследованы физико-механические свойства, паропроницаемость, влагопоглощение, удельный вес и степень биодетериорации полученных ПУ «до» и «после» воздействия комплекса микроорганизмов, термоокислительная устойчивость.

Структура полученных полиуретанов исследована с помощью ИК-спектроскопии, ШРРЛ и СЭМ.

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА-СВОЙСТВА МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Робота Л.П.

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

Распространенным видом деструкции полимерных материалов (как природных, так и синтетических), приводящей к снижению и потере их эксплуатационных свойств, является биологическая коррозия под действием микроорганизмов. Поэтому создание биологически устойчивых полиуретанов (ПУ), как наиболее распространенного класса материалов, является актуальным.

Путем модификации (как физической, так и структурно-химической) ПУ матриц линейной, разветвленной и сшитой структур получены стойкие к микробиологической коррозии ПУ. Способ модификации путем введения биологически активных соединений (БАС) обуславливает тип прологированной активности ПУ (БА кратковременного или длительного действия). Физическое модифицирование полиуретанов проведено при использовании добавок неорганического (хлориды олова и цинка), синтетического [металлоорганические комплексы: цинка (II), меди (II) и олова (IV); производные оксихинолина, имидазолилметана, а также четвертичные аммониевые соли] и природного происхождения (растительные эфирные масла).

Структурно-химическое модифицирование проведено путем: блокирования концевых реакционноспособных групп макроцепи монофункциональными БАС („*end-capped*” модифицирование), а также введением бифункциональных БАС (ацетилацетонатов металлов) в состав макроцепи. Результатами исследований надмолекулярной структуры полученных ПУ показано, что при физическом модифицировании ПУ матриц неорганическими и металлоорганическими соединениями происходит химическое связывание модификатора полимерной матрицей, что предопределяет отсутствие их токсического действия. Высокая биологическая активность полиамидоуретанов (ПАУ) обусловлена повышенной концентрацией металлосодержащих фрагментов на их поверхности. Все ПАУ - аморфно-кристаллические со статистическим распределением микрообластей гетерогенности в объеме полимера при отсутствии существенного взаимодействия ацетилацетонатов металлов с гибкими сегментами макроцепи.

Найдена взаимосвязь состава и структурных особенностей ПАУ с их фунгицидными и антимикробными свойствами.

ОДЕРЖАННЯ ЕПОКСИ-ОЛІГОМЕРНИХ ПЛІВОК У ПРИСУТНОСТІ ПЕРОКСИДНОЇ ПОХІДНОЇ ЦІАНУРОВОЇ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ

Червінський Т.І., Яцишин О.І., Братичак М.М.

Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Ст. Бандери, 12, 79013, м. Львів, chert@polynet.lviv.ua

Полімерні композиції та матеріали на основі епоксидних смол характеризуються унікальними експлуатаційними властивостями і невичерпними можливостями їх модифікації, а тому їх широко застосовують у багатьох галузях промисловості. Покращення властивостей виробів можна досягти у випадку суміщення епоксидних смол з іншими високомолекулярними сполуками. Причому, найкращі фізико-механічні та хімічні показники проявляють вироби, в яких усі компоненти хімічно зв'язані між собою в єдиний полімер тривимірної будови.

У роботі вивчали можливість структурування епокси-олігомерних сумішей на основі промислової діанової епоксидної смоли ЕД-20 у присутності синтезованої нами пероксидної похідної ціанурової епоксидної смоли (ППЦЕС), для якої було знайдено молекулярну масу (M_n) 650, епоксидне число (Е.ч.) 9,0 % та вміст активного кисню ($[O]_{\text{акт.}}$) 3,8 %.

Епокси-олігомерні суміші, що складались з 70 мас. част. ЕД-20, 25 мас. част. ППЦЕС, 5 мас. част. нафтополімерної смоли з епоксидними групами та 10 мас. част. олігоестеракрилату ТГМ-3, готували внаслідок перемішування усіх компонентів при кімнатній температурі до однорідної суміші. Композиції наливом наносили на попередньо знежирені скляні пластинки та проводили їх структурування спочатку за нормальних умов впродовж 24 год., а потім за 383, 403 та 423 К впродовж 15, 30, 45 й 60 хв. Контроль за структурними змінами проводили внаслідок визначення вмісту гель-фракції та твердості полімерних плівок.

Встановлено, що кількість нерозчинних продуктів у такій суміші, структурованій при кімнатній температурі, складає 70 % та твердість отриманих плівок не перевищує значення 0,14 відн. од. Подальше нагрівання одержаних композицій сприяє як збільшенню твердості покриття (0.39-0.78 відн. од.), так і зростанню вмісту гель-фракції (74-83%), причому їх величина залежить від температури та тривалості структурування.

Отримані, таким чином, полімерні плівки у присутності ППЦЕС, можна рекомендувати як антикорозійні покриття по металу.

ПОВЕДЕНИЕ ФЛУОРЕСЦИРУЮЩИХ КОМПЛЕКСОВ Eu(III) В ПОЛИМЕРИЗУЮЩЕЙ СРЕДЕ СТИРОЛА

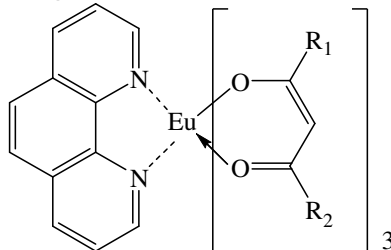
Жмурин П.Н., Коваленко В.В., Тицкая В.Д.

Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины,
пр. Ленина, 60, 61001 Харьков, Украина, *kovalenko@isma.kharkov.ua*

Использование комплексов европия с органическими лигандами в полимерной матрице открывает перспективы в создании высокоэффективных сцинтилляционных детекторов, люминесцирующих в красной области.

В настоящей работе изучена связь между химическим строением введенных в стирол разнолигандных комплексов Eu(III) и их способностью оказывать влияние на процесс полимеризации в массе.

Для этой цели были синтезированы комплексы Eu(III), образованные β -дикетонами с различным числом фенильных колец, 1,10-фенантролин-нейтральный лиганд общего строения:



где 1. R1 = -C₆H₅; R2 = -CH₃

2. R1 = R2 = -C₆H₅

3. R1 = -C₆H₄-C₆H₅; R2 = -CH₃

Получена зависимость скорости полимеризации стирола в массе в присутствии комплексов Eu(III) от химического строения молекулы лиганда.

Применение в качестве инициатора полистирольного «зародыша» позволило снизить температуру и сократить время процесса по сравнению с термической и инициированной 0.5 масс% 2,2-азодиизобутиронитрилом (АИБН) полимеризацией, и получить высокопрозрачные бездефектные образцы.

Определена средняя молекулярная масса полистирола в системе полистирол-комплекс Eu в зависимости от способа получения полимерного материала, химического строения и концентрации β -дикетоната Eu(III).

На основании исследования спектрально-люминесцентных свойств полученных полимеров установлено наличие интенсивной люминесценции Eu(III) в красной области спектра.

ОДЕРЖАННЯ НА ОСНОВІ РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ ВУГЛЕВОДНІВ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ З ФЛУОРВМІСНИМИ ГРУПАМИ

Червінський Т.І., Шуст О.В., Братичак М.М.

Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Ст. Бандери, 12, 79013, м. Львів, chert@polynet.lviv.ua

Відомо, що у промисловості на основі фракції C_9 внаслідок термічної, йонної або ініційованої полімеризації отримують нафтополімерні смоли (НПС) з ненасиченими зв'язками, які широко використовують у виробництві лаків, паперовій, радіотехнічній промисловостях тощо.

З метою розширення сфери використання НПС, на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу НУ «Львівська політехніка» розроблені методи отримання НПС з карбоксильними, гідроксильними, епоксидними й пероксидними групами. Наявність у молекулах НПС вище перелічених функціональних груп дозволяє використовувати такі смоли як активні добавки до полімерних композиційних матеріалів.

У роботі запропоновано отримувати на основі фракції C_9 НПС з флуорвмісними функціональними групами (НПСФ). НПСФ синтезували внаслідок радикальної полімеризації ненасичених вуглеводнів, що містились у фракції C_9 з використанням як ініціатора флуорвмісної пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-24 (ФППЕС). Особливістю ФППЕС є те, що її молекули містять лабільні –О–О– зв'язки, які здатні розкладатись за 383 К і вище з утворенням вільних радикалів, здатних викликати ініційовану кополімеризацію ненасичених сполук фракції C_9 . При цьому, радикали, що містять флуорвмісні фрагменти, входять у структуру утвореної смоли.

Для встановлення умов одержання НПСФ у присутності ФППЕС вивчено вплив кількості ініціатора, температури та тривалості кополімеризації на вихід й молекулярну масу синтезованих смол.

Встановлено, що НПСФ з виходом 34 % мас. на вихідну фракцію C_9 та молекулярною масою 1000 г/моль можуть бути отримані за 403 К впродовж 50 год. при вмісті ініціатора 2,5-5,0 % мас. від кількості вихідної фракції C_9 .

Запропоновано використовувати синтезовані НПСФ як добавки до промислових бітумів для покращення їх експлуатаційних характеристик.

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМАЛЕИМИДОВ И ДИОКСИДА ТИТАНА

Головань С.В., Матюшов В.Ф.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Киев, sergeygolovan@rambler.ru

Получены композиционные материалы, состоящие из сшитого полималеимида и наполнителя нанокристаллического диоксида титана. Исходными компонентами для полималеимида послужили олигобисмалеимиды (ОМ) различной молекулярной массы, синтезированные из 4,4'-диаминодифенилметана и 1,1'-(метилениди 1,4-фенилен)бисмалеимида при избытке последнего. В качестве прекурсоров для получения TiO_2 использовали его алкоксипроизводные.

Композиты получали из растворов смеси компонентов в диметилформамиде в виде тонких пленок. Было установлено, что производные титана в растворе диметилформамида вызывают быструю полимеризацию олигобисмалеимидов по концевым двойным связям, что подтверждено данными ИК-спектроскопии. Введение 2 моль уксусной кислоты на 1 моль титанатов позволяет перевести их в менее активные соединения и получить пленочные материалы, в которых образование диоксида титана происходит за счет реакции с влагой воздуха. Получение аморфного диоксида титана происходит в матрице олигобисмалеимида.

Сшивку олигомеров по концевым малеимидным группам и превращение аморфного TiO_2 в кристаллический проведено нагреванием пленочных образцов до температуры 200-250 °С в течение 2,5 часов. Получены оптически прозрачные образцы композитов. Исследование пленок методом рентгеноструктурного анализа показало, что в этих условиях происходит кристаллизация TiO_2 в анатазную форму. Средний размер частиц TiO_2 , рассчитанный по формуле Шерера составляет 7,6 нм. Сканирующая электронная спектроскопия показала, что TiO_2 равномерно распределен в полимерной матрице с размером частиц в пределах от 10 до 30 нм, что свидетельствует об агломерации получаемых нанокристаллитов.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Гудзенко Н.В., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Бусько Н.А.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
г.Киев, Харьковское шоссе, 48, gudn@bigmir.net

В настоящее время существенное развитие получили исследования по синтезу полимерных материалов на основе реакционноспособных олигомеров с концевыми функциональными группами. Свойства таких полимерных композитов зависят не только от молекулярной массы образующегося полимера, но и от способности к образованию межмолекулярных связей функциональных групп олигомеров. Регулирование природы концевых функциональных групп в олигомере дает возможность влиять на процессы ассоциации в полученных полимерах и, следовательно, на их физико-механические свойства, способствовать увеличению совместимости разных по химической природе полимеров и наполнителей, выполняя функцию компатибилизации.

Нами были синтезированы олигомеры и сополимеры с концевыми амидными группами на основе мономеров (изопрена, стирола) при иницировании 2,2'-азо-бис-изобутироамидом. Полимеризацию проводили в растворе метилового спирта при температурах 90-100 °С и разных соотношениях мономер-инициатор в течении 10 часов. Выход составил 25-60 %. Определена молекулярная масса олигомеров $M_n = 3000-10000$.

Таблица. Характеристики синтезированных функционализированных олигомеров с амидными группами

Олигомер	[M]/[I]	M _n	Содержание амидных групп, %	Функциональность	Выход, %
I	50:1	3400	2,48	1,92	45
II	100:1	4200	2,10	2,00	40
III	200:1	9700	0,88	1,94	31

Из данных таблицы видно, что изменяя соотношение мономер/инициатор можно регулировать молекулярную массу олигомеров, а получаемые олигомеры являются бифункциональными продуктами.

Строение инициатора и олигомеров подтверждено методами ИК-и ЯМР-спектроскопии. Синтезированные олигомеры были исследованы физико-химическими методами ДСК, ТГА, ДТА. Температура стеклования находится в пределах 209-213 К. Начальная температура разложения 360 °С.

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ ТЕРМОСТІЙКІ ОЛІГОМЕРИ ТА МОДИФІКОВАНІ ПОЛІМЕРНІ НАНОКОМПОЗИТИ

Ласковенко Н.М., Лемешко В.М., Мишак В.Д., Семіног В.В.,
Гомза Ю.П., Лебедєв Є.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
02160, м. Київ, Харківське шосе, 48, *nilla.laskovenko@gmail.com*

Комбінація органічних та неорганічних компонентів і золь-гель методу є ідеальною для формування органо-неорганічних нанокompозитних матеріалів нового типу, які є перспективними для їх використання в різних нових технологіях.

Золь-гель методом синтезовано органо-неорганічні олігомери та нанокompозити різноманітної хімічної структури.

Дослідження реакції гідроліз-конденсації тетраетоксисилану (ТЕОС) в присутності функціоналізованих силанів — фенілтриетоксисилану (ФТЕОС), поліфенілетоксисилоксанів (ПФЕОС) Мм (460, 1200) показали (ІЧ-спектральний і функціональний аналізи), що в кислому середовищі при температурі (20–50)°С і ретельному інтенсивному перемішуванні реакції проходять з повним перетворенням етоксильних груп як у розчині органічних розчинників, так і в безрозчинниковій системі. Співполіконденсація ТЕОС : ПФЕОС надає можливості змінити структуру олігомерів-полімерів на молекулярному рівні за рахунок зміни числа зв'язок і тим самим змінити температуру розм'якшення а, значить, і температуру переробки матеріалу. Наявність фенільних радикалів у бічному ланцюгу і змінена структура сприяють високій термостійкості кінцевих продуктів. Відомо, що, температура розм'якшення кремнезему ~1300°С, в той час як при співполіконденсації і співвідношенні ТЕОС : ПФЕОС = 1:0,3; 1:0,5 температура розм'якшення співполімера становить (110–120)°С, термостійкість (температура втрати 2% маси зразка) — (350–400)°С. Одержані продукти білі, або злегка кремові порошки, з доброю розчинністю в більшості органічних розчинників. Дослідження структури синтезованих органо-неорганічних олігомерів-полімерів методом малокутової рентгенівської дифрактометрії показали, що вони наноструктуровані. Показано, що одержані олігомери-полімери водостійкі, розчиняються у більшості органічних розчинників.

Модифікація поліпропілену, довогланцюгового перхлорвінілового, сітчастого поліуретанового та поліметилсилоксанового полімерів синтезованими органо-неорганічними олігомерами до візуально спостережуваної неумісності-гетерогенності модифікованої системи дала можливість отримати наноматеріали збільшеною водо-, та хімічною стійкістю, міцністю при розтягуванні, відносною твердістю.

РЕЗИСТИВНІ СЕНСОРИ ВОЛОГОСТІ НА ОСНОВІ ЙОНПРОВІДНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

Несін С.Д., Міненко М.М., Гомза Ю.П., Клепко В.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе 48, Київ, 02160, Україна; nesin@i.ua

Нами розроблена методика визначення рівнів відносної вологості середовища з використанням резистивних сенсорів. Конструкція вимірювальної системи складається із сенсорного датчика, основою якого є підкладка з фольгованого склотекстоліту розмірами 22 x 12 мм², на поверхні якого витравлені зустрічно-штирьові електроди, відстань між якими становила 400 мкм при загальних розмірах сенсорної зони 15 x 9 мм². На всю поверхню пластинки наносили шар йонпровідного наноконкомпозитного матеріалу товщиною біля 50 мкм (рис. 1).

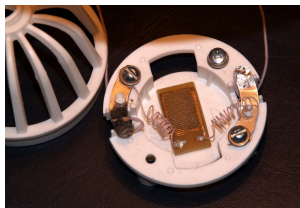
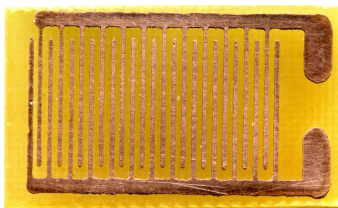


Рис. 1. Підкладка (зліва) і конструкція сенсорного датчика (справа)

Для дослідження імпедансних характеристик резистивних сенсорів такої конструкції використовувався спеціально виготовлений випробувальний стенд, який створював задані умови вологості середовища. Сенсорні характеристики реєструвались з допомогою діелектричного спектрометра.

Дослідження лабораторних прототипів резистивних сенсорів вологості з використанням в якості сенсорного шару йонвмісних епоксiamінних золь-гель матеріалів показало, що варіювання характеристик вологості газового середовища веде до зворотніх змін значень провідності постійного струму (або значень ємності) які реєструються з використанням простої вимірювальної схеми (типу мосту змінного струму). Діапазон змін сигналу демонструє близьку до лінійної залежність від значень відносної вологості середовища, що дозволяє проводити постійний контроль даної характеристики.

Виготовлення резистивних сенсорних датчиків запропонованої нами конструкції дозволяє реалізацію процесу їх масового виробництва з використанням методу трафаретного друку преполімеру на підкладку із наступною термообробкою.

ТЕПЛО- ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОГО ПОЛІМЕРУ ТА КАРБОНАНОТРУБОК

Корсканов В.В., Мамуня Є.П., Карпова І.Л., Лобок С.І.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе 48, 02160, Київ, Україна, ihvs@ukrpack.net

Отримані наноккомпозити (НК) на основі епоксидного полімеру (ЕП) та карбонанотрубок (КНТ) з вмістом КНТ 0; 0,00028; 0,00044; 0,00055; 0,00111; 0,00167; 0,00222; 0,00557; та 0,0837 об'ємних частини.

Полімерна матриця являла собою епоксидіановий олігомер (ЕДО) на основі бісфенолу А з відносно низькою в'язкістю ($\approx 500\text{--}600$ мПа·с), епоксидна еквівалентна вага ≈ 184 г/екв.

У якості зшивача для ЕДО використовували аліциклічний поліамін – ізофорондіамін, який забезпечував швидке гелеутворення.

Отримання ЕП проводили шляхом змішування компонентів при кімнатній температурі з наступною витримкою у вакуумі на протязі 24 годин. Подальше термічне доотвердження здійснювали на протязі 4-х годин при температурі 473 К.

Формування НК проводили змішуванням розрахованої кількості КНТ з ЕДО, активного перемішування і наступною обробкою ультразвуком при частоті 44 МГц на протязі однієї години. Після додавання необхідної кількості зшивача зразки формували на тефлоновій підложці у вакуумі при температурі 293 К на протязі 24 годин. Термічне доотвердження проводили аналогічно до ЕП.

Виявлено, що густина ρ досліджених зразків при вмісті КНТ менше 0,003 об'ємних частин досить добре підпорядковується адитивному правилу. Натомість при $\varphi > 0,003$ спостерігається доволі суттєве відхилення експериментальних значень від адитивних у бік зменшення. Це значить що в області складів ЕС/КНТ $> 0,003$ досліджені зразки набувають поруватої структури внаслідок значної питомої поверхні КНТ.

Експериментальні значення коефіцієнта теплопровідності (рис. 2а) при $\varphi \leq 0,002$ проявляють слабку тенденцію до підвищення, при $0,002 \leq \varphi \leq 0,003$ спостерігається інтенсивне зростання λ . Далі, при $0,003 \leq \varphi \leq 0,006$ зростання теплопровідності сповільнюється. Для складів з $\varphi \geq 0,006$ характерне стрімке зменшення λ . Ці дані цілком узгоджується з результатами вимірювання густини.

При збільшенні концентрації КНТ спостерігається різкий підйом електричної провідності σ на декілька десятинних порядків при об'ємній концентрації наповнювача вище 0,001. Це свідчить про наявність досить низького порогу перколяції електричної провідності у досліджених зразках.

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ У СИСТЕМІ КВЕРЦЕТИН-ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН-ГІДРОКСИПРОПІЛЦИКЛОДЕКСТРИН

Бабич І.В., Рябов С.В., Керча Ю.Ю.

Відділ модифікації полімерів, Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Відомо, що флавоноїди мають широку фармакологічну активність, зокрема антипероксидантну, протизапальну, протиракову, хемопревентивну, тощо. В свою чергу кверцетину (3,3',4'5'7-пентагідроксифлавіон), що є поліфенольним флавоноїдом, притаманні антивірусні, протиракові і протиалергічні властивості.

Однак, біодоступність кверцетину і використання його в фармацевтичних препаратах обмежені його низькою розчинністю в воді. В той час відомо, що кверцетин утворює комплекси включення з циклодекстринами і піролідонем, в результаті чого покращується розчинність цього флавоноїда у воді.

Нами вивчалась розчинність кверцетину в присутності гідроксипропілциклодекстрину (HP- β -CD) і полівінілпіролідону (PVP) різної молекулярної маси (2500 – 40 000). Концентрація кверцетину визначалась методом УФ спектроскопії. Побудовано діаграми фазової розчинності для комплексів кверцетин/HP- β -CD та кверцетин/HP- β -CD/PVP. Відповідно до концепції Хігучі і Коннора [1], залежність можна віднести до AL типу, що відповідає утворенню комплексу першого порядку. Показана лінійна залежність між зростанням водної розчинності кверцетину і концентрацією HP- β -CD ($r = 0.997$).

Розраховані константи стійкості комплексу кверцетин/HP- β -CD та кверцетин/HP- β -CD/PVP (1128 і 1667 відповідно) показують, що зростання розчинності кверцетину зумовлене не сумарним впливом полімерів, а утворенням потрібного комплексу.

Показано що при зменшенні молекулярної маси полівінілпіролідону до 2500 ефективність комплексоутворення зростає більш, ніж на 10 %.

1. T. Higuchi, and K. A. Connors, Phase-solubility techniques. Adv. Anal. Chem. Instr. 1965, 4, p.117–212.

ДОСЛІДЖЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ ПОЛІІМІДОВІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ МЕТОДОМ НІТРОКСИЛЬНИХ ЗОНДІВ

Шанталій Т.А., Козак Н.В., Драган К.С., Клепо В.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
48, Харківське шосе, Київ-160, 02160, Україна

Метод спінових зондів з використанням стабільних нітроксильних радикалів широко застосовується для дослідження молекулярної і фазової структури та динаміки полімерних систем.

Було досліджено наноккомпозити на основі полііміду (ПІ) і тетраетоксисилану. В таблиці наведені розраховані значення часу кореляції парамагнітного зонду (пмз) в ПІ наноккомпозитах з різним вмістом неорганічної компоненти.

Шифр зразка	Кількість ТЕОС, %	Вміст SiO ₂ , %	ρ , г·см ⁻³	Час кореляції, $\tau \times 10^9$ с
ПІ-0	Вихідний ПІ	0	1,38	29
ПІ-5	5	3,97	1,40	42
ПІ-20	20	8,43	1,43	41
ПІ-50	50	16,2	1,45	37
ПІ-100	100	26,6	1,47	111

Розраховані величини часу кореляції τ відповідають „швидкій” фракції пмз, що знаходиться у композиті. З наведених даних видно, що введення неорганічної складової в ПІ матрицю приводить до зменшення її рухливості у всіх випадках, що вказує на часткову іммобілізацію органічних макроланцюгів при формуванні неорганічних мікрообластей. При цьому за максимального вмісту SiO₂ у наноккомпозиті така загальмованість є найвищою. При введенні у композит ТЕОС у всіх випадках спостерігається зростання часу кореляції пмз у порівнянні з вихідним ПІ. Введення максимальної в розглянутому ряду композитів кількості ТЕОС (100%), що відповідає розрахованій кількості SiO₂ в складі наноккомпозиту 26,6%, приводить до значного зростання τ (тобто зменшення рухливості пмз) у порівнянні з вихідним ПІ майже втричі. А у випадку проміжних значень введенного ТЕОС (5,20,50 %) зростання величини τ незначним чином залежить від складу композиту. Таким чином, такий розподіл часів кореляції обертання ТЕМПО в наноккомпозитах свідчить про вплив неорганічної складової на поліімідну матрицю.

НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІІМІДУ ТА КАРБОНАНОТРУБОК

Шанталій Т.А., Драган К.С., Фоменко А.О., Клепко В.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
48, Харківське шосе, Київ-160, 02160, Україна

Дослідження нанокомпозитів на основі поліамідів (ПІ) та карбонанотрубок (КНТ), яким останнім часом приділяється значна увага, набуває все більшого значення. Актуальними є дослідження по визначенню методів одержання таких композитів та їх властивостей.

Для одержання нанокомпозитів, був використаний двохстадійний метод синтезу поліамідів, коли на першій стадії утворюється поліамідокислота, а потім протікає її циклодегідратація з перетворенням в поліамід. На відміну від описаних в літературі методів введення КНТ у розчин поліамідокислоти, ми попередньо готували суміш вихідного діамінодіфенілметану з необхідною кількістю КНТ диспергуванням в невеликій кількості розчинника - диметилацетаміду, а потім проводили реакцію по одержанню поліамідокислоти і далі поліаміда. Одержані зразки з різним вмістом КНТ від 0,01 до 0,5%.

Дослідження термостійкості проводили з використанням термогравіметричного аналізу. Було показано, що на першій стадії відбувається втрата ваги, яка пов'язана з випаровуванням залишків води та розчинника. Кінцева втрата ваги починається при температурі $\approx 560^{\circ}\text{C}$ для зразка з вмістом КНТР 0,05%, та $\approx 580^{\circ}\text{C}$ для зразка з вмістом КНТР в 10 разів більшим.

Дослідження діелектричних властивостей показали, що при переході від композитів з вмістом 0,1% КНТ до композитів з вмістом 0,5% КНТ спостерігається різке зростання як діелектричної проникності ϵ' , так і діелектричних втрат ϵ'' (рис. 1), що пов'язано з досягненням порогу перколяції КНТ композитах на основі ПІ.

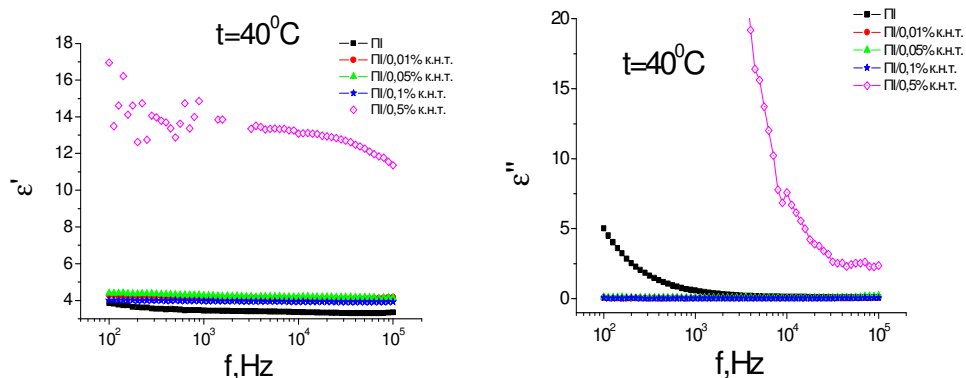


Рис. 1. Частотні залежності ϵ' та ϵ'' для ПІ наповнених КНТ

ВПЛИВ КАРБОНАНОТРУБОК НА В'ЯЗКОПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПОВНЕНОГО ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ

Колупаєв Б.Б., Лисенков Е.А., Волошин М.О., Клепко В.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе 48, Київ, 02160, Україна; ealisenkov@mail.ru

Особливістю високомолекулярних сполук являється існування специфічних в'язкопружних властивостей, обумовлених структурою матеріалу. Особливо перспективними виступають дослідження в області ультразвукових частот, оскільки тут найбільш повно проявляється взаємозв'язок між структурою полімеру і його в'язкопружними характеристиками (модулями пружності і внутрішнього тертя). Результати досліджень останніх років показують, що особливо інтенсивно структуру полімеру можна направлено змінювати за допомогою нанорозмірних частинок, серед яких особливе місце належить КНТ. З іншого боку в даний час виникла підвищена зацікавленість до можливих направлених змін акустичних властивостей ПЕГ за допомогою КНТ. Це обумовлено тим, що ці системи починають знаходити широке практичне застосування. Метою роботи було дослідження впливу КНТ на в'язкопружні властивості ПЕГ.

Поведінку ПЕГ/КНТ систем, які містили (0÷1,0) об.% КНТ, оцінювали дилатометричним методом, а також по температурній залежності релаксаційного модуля і декременту затухання. На основі дилатометричних досліджень показано, що при $T < T_{пл}$, спостерігається деяке розупорядкування матеріалу. При $T > T_{пл}$ має місце ущільнення композиту, яке викликане орієнтаційною дією активних центрів поверхні КНТ на структурні елементи полімерної матриці. Результати дослідження в'язкопружних характеристик ГПС, вказують на зменшення активності наповнювача ПЕГ по мірі зростання величини його вмісту понад 0,5 об.% КНТ. Це обумовлено тим, що активні центри поверхні КНТ блокуються атомами кисню мономерної ланки, частина з яких, завдяки силам полярної взаємодії, вже прореагували з поверхнею наповнювача. Використовуючи феноменологічний підхід [1], визначали лінійні розміри структурних елементів, які беруть участь у дисипації енергії УЗ-коливань. Зростання величини ефективної довжини структурного елементу ПЕГ за рахунок модифікації системи карбонанотрубками вмісту (0÷1,0) об.% вказує на структурне впорядкування композиту.

1. Колупаєв Б.Б., Клепко В.В., Лебедев Е.В., Колупаєв Б.С. Фононная релаксация и внутреннее трение в гетерогенных системах на основе поливинилхлорида // Высокомолек. соедин., А. – 2010. – 52, №1. – С. 1-5.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ ОЛІГОМЕРІВ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Бардаш Л.В.¹, Файнлейб О.М.¹, Буато Ж.², Сейтр Ж.²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе 48, Київ 02160, Україна, *lyubabardash@yahoo.com*

² Université de Lyon, Lyon, F-69003, France ; Université Lyon 1, IMP/LMPB Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux, Bât ISTIL, 43 bd du 11 Novembre, Villeurbanne, F-69622, France

З часів відкриття вуглецевих нанотрубок (ВНТ) у 1991 р. науковцем Iijima [1] з'являється все більше публікацій присвячених синтезу полімерних наноккомпозитів на їх основі. Зацікавленість у використанні ВНТ в якості наповнювача пояснюється поєднанням таких властивостей як висока термостійкість, механічні показники, електро- та теплопровідність, що пов'язано, перш за все, з особливостями будови ВНТ. Поєднання такого наповнювача з полімерами дозволило створити матеріали з особливим комплексом властивостей, які було неможливо реалізувати при введенні інших наповнювачів. Однак, в процесі синтезу наноккомпозитів постала проблема диспергування ВНТ, оскільки тільки гомогенне розподілення наповнювача в матриці полімера забезпечує високий рівень властивостей отриманого наноккомпозиту.

В даній роботі представлені результати досліджень структури та властивостей наноккомпозитів, синтезованих на основі термопластичного полібутилентерефталату (ПБТ) або термореактивного поліціанурату (ПЦ) наповнених мультистінними вуглецевими нанотрубками (МСВНТ). Для синтезу використовували циклічні олігомери бутилентерефталату (ЦБТ) або олігомери діціанового естеру бісфенолу А (ДЦБА) з низькою в'язкістю розплавів, що є важливим для якісного диспергування БСВНТ.

Були вивчені кінетичні закономірності формування ПБТ та ПЦ в присутності МСВНТ за допомогою, відповідно, реологічних вимірювань та методом ІЧ-спектроскопії; визначені термічні властивості наноккомпозитів методами ТГА та ДСК. Вимірювання електропровідності обох типів наноккомпозитів дозволили визначити низький поріг перколяції та механізм переносу заряду. Методами СЕМ та ТЕМ досліджено структурні особливості зразків наноккомпозитів ПБТ/МСВНТ та ПЦ/МСВНТ в широкому діапазоні складів.

[1] Iijima S., Nature, **354**, 56 (1991)

NOVEL THERMOSTABLE FOAMS SYNTHESIZED BY POLYMERIZATION OF HIGH INTERNAL PHASE EMULSIONS

Fainleib A.¹, Gusakova K.¹, Bardash L.¹, Purikova O.¹, Menner A.², Bismarck A.²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе 48, Київ 02160, lyubabardash@yahoo.com

² Polymer and Composite Engineering (PaCE) Group, Department of Chemical engineering,
Imperial College London, South Kensington Campus, London SW7 2AZ, UK

In recent years, open porous materials synthesized by polymerization of high internal phase emulsions (HIPEs) have attracted more and more attention because of their specific properties, applications in biological tissue scaffolds, catalysis supports and ion-exchange resin ect. More precisely HIPEs are emulsions in which the dispersed phase occupied more than ~ 74% of the emulsion volume, i.e. more than the maximum packing fraction for identical spheres. The polymerisation of the continuous monomer phase of the emulsion, leads to the formation of highly porous (up to 95%) low density polymer foams, so called polyHIPEs. However, conventional polyHIPEs (usually containing styrene or acrylates as monomers) have not yet found industrial applications because of their brittleness and low temperature resistance.

In the present study the PS/PCN polyHIPEs with the structure of semi-Interpenetrating Polymer Networks (semi-IPNs) with different component ratio were synthesized and characterized. It has been established that the final polyHIPEs based on PS/PCN polyHIPEs are have higher thermal stability and higher glass transition temperature compared to the pure PS polyHIPEs. Depending on method of synthesis and composition the obtained polyHIPEs show varying in wide interval density values and porosity volume.

ОРГАНОСИЛОКСАНЫ ПРИ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ САНАЦИИ БЕТОНАКолесник Д.Ю.¹, Сахно В.И.², Файнлейб А.М.³¹Государственный научно-технический центр инспекции качества и сертификации дорожной продукции, ул. Каунасская, 3, Киев 02160, Украина, kolesnik_yr@mail.ru²Институт ядерных исследований НАН Украины, проспект Науки, 47, Киев, sakhno@kinr.kiev.ua³Институт химии високомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе, 48, Киев 02160, Украина, fainleib@i.kiev.ua

По мнению специалистов 25 - 30 % объема финансирования строительной отрасли расходуется на восстановительные работы, вызванные коррозией. Одним из путей защиты от коррозии и повышения долговечности бетонных конструкций является их окрашивание и поверхностная пропитка гидроизолирующими материалами. Среди указанных материалов органосилоксаны находят широкое применение в качестве гидрофобизаторов. Их недостаток – высокая вязкость, малая глубина проникновения в бетон, истираемость защитных слоев при эксплуатации в абразивных условиях (дороги, полы и пр.). В последнее время радиационно-химические технологии привлекают внимание благодаря минимальным энергозатратам, высокой скорости процессов, возможностью проведения реакций при температуре окружающей среды, отсутствием остаточной радиоактивности.

Нами изучен процесс пропитки бетона низковязкими органосилоксанами, в том числе с непредельными группами и их смесями с диметилсилильными и метилгидридсилильными производными. Отверждение композиций осуществляли под действием ускоренных электронов с энергией 4...5 Мев и плотностью тока 200...400 мА/см², в диапазоне доз 25...300 кГр.

ИК-спектральные исследования показали, что степень превращения винильных групп ненасыщенных олигомеров после облучения дозой 300 кГр достигает 95-98 %. Сопоставление ИК-спектров и данных по определению содержания гель-фракции модельных систем позволяет сделать вывод о том, что при дозах выше 25-50 кГр наряду с ростом и сшиванием макромолекул происходит их радиационная деструкция.

Установлено, что, проникая в бетон на глубину более 10 мм, органосилоксаны подвергаются полимеризации и кальматируют поры и капилляры, при этом резко снижается водопоглощение образцов, повышается их механическая прочность и химическая устойчивость.

Регулируя состав органосилоксановых композиций для пропитки бетона и условия их радиационного отверждения удается получать новые цементные материалы с уникальными свойствами.

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ І ВЛАСТИВОСТІ НАПІВ-ВПС, СИНТЕЗОВАНИХ НА ОСНОВІ УРЕТАНДІЄНОВИХ ОЛІГОМЕРІВ І ДИМЕТАКРИЛАТІВ

Бровко О.О., Сергеева Л.М.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна, *brovko@ihvs.nas.gov.ua*

Синтезовано та вивчено фазову морфологію та властивості послідовних поліуретан–поліметилметакрилатних напів-ВПС. При синтезі поліуретану традиційний олігоестер або олігоетер, був замінений на гідроксилвмісний бутадієновий каучук марки СКД-ГТР – олігобутадієнгликоль. Синтезували дві серії напів-ВПС: напів-1-ВПС та напів-2-ВПС. Напів-1-ВПС складалась з ПММА та поліуретан-бутадієнної сітки (ПУБС). ПУБС синтезували з олігобутадієнгликолю, толуїлендіізоціанату та триметилпропану. Напів-2-ВПС, навпаки, складались з лінійного поліуретабутандієну (ПУБД) та сітчастого метилметакрилового кополімеру триетилєнгликольдиметакрилату (ТЕГДМ) і метилметакрилату (ММА). В обох напів-ВПС уретановмісний компонент формувався першим в розчині ММА або ММА+ТЕГДМ. Як ініціатор радикальної полімеризації використовували 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон.

Властивості й фазову морфологію синтезованих напів-ВПС вивчали, використовуючи методи динамічного механічного аналізу (ДМА), термомодульованої диференційної сканувальної калориметрії (ТМ-ДСК) і сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ).

За даними ДМА і ТМ-ДСК було встановлено, що, по-перше, напів-1-ВПС і напів-2-ВПС являють собою фазоворозділені системи і, по-друге, що в даних напів-ВПС формується значна за об'ємом міжфазова область. Як результат, матеріал на основі цих напів-ВПС можуть ефективно поглинати механічну енергію в значному інтервалі температур. Показано, що найліпші демпферні властивості мають зразки з великим вмістом ММА складової. Значний внесок цього компонента у демпферні характеристики обумовлено особливостями його хімічної будови та релаксаційними процесами, які в ньому відбуваються, а саме наявністю двох релаксаційних переходів: α -перехід (350-400K) та β -перехід (250-350K).

Роль поліуретанбутадієнної складової полягає у покращенні механічних властивостей та розширенні температурної області з підвищеним рівнем розсіювання механічної енергії у бік від'ємних температур внаслідок формування своєї власної фази та, ймовірно, міжфазової області, яка має більш пухку упаковку порівняно з фазам вихідних компонентів.

КОЛОРИМЕТРИЧНІ ТЕСТ-СИСТЕМИ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ МОЛЕКУЛЯРНО-ІМПРИНТОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МАЛИХ БІООРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛ

Горбач Л.А.¹, Бровко О.О.¹, Слінченко О.А.¹, Сергєєва Л.М.¹, Сергєєва Т.А.²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Київ, 02160, Харківське шосе 48

²Інститут молекулярної біології та генетики НАН України,
Київ, 03680, Заболотного 150, gorbachla@bigmir.net

Застосовуючи технологію молекулярного імпринтингу – матричний синтез, отримано колориметричні тест-системи медичного призначення для проведення діагностики, якісного та кількісного контролю концентрації біоорганічних молекул, зокрема креатиніну.

Пористою основою тест-систем слугували мікрофільтраційні полівініліденфторидні мембрани, на поверхні яких у водному розчині, проводячи у присутності креатиніну фотоініційовану радикальну кополімеризацію N,N'-метилєн-біс-акриламід у функціонального мономера (ФМ) – 2-акриламід-2-метил-1-пропансульфонової кислоти, формували шар молекулярно-імпринтованого полімеру (МІП). Ступінь прищеплення мембран визначали за різницею ваги до та після процедури полімеризації. Після екстракції креатиніну в прищепленому поверхневому МІП-шарі утворювались сайти зв'язування, завдяки яким мембрани набували здатності селективно розпізнавати молекули креатиніну.

Особливості взаємодії креатиніну з ФМ досліджували методом ІЧ-спектроскопії.

Контроль кількості адсорбованого креатиніну МІП мембранами із розчинів проводили за допомоги якісної реакції Яффе. Показано, що забарвлення МІП мембран залежить від вмісту адсорбованого креатиніну та змінюється від помаранчевого-червоного до світло – жовтого. Саркозин, сечовину, D(+) глюкозу та креатин застосовували для тестування селективності креатинін-імпринтованих полімерних мембран. Оптимізовано умови проведення якісної реакції Яффе, які дозволяють специфічно визначати тільки креатинін.

Таким чином, запропоновано новий підхід до створення тест-систем на основі композиційних МІП мембран, в основі якого - зміна забарвлення тонкої полімерної плівки в залежності від концентрації креатиніну в розчині. За принципом роботи такі тест-системи можна порівняти з дією «лакмусового папірця».

Робота виконана за фінансової підтримки Національної академії наук України.

МОЛЕКУЛЯРНО-ІМПРИНТОВАНІ МЕМБРАНИ ЯК ОСНОВА АНАЛІТИЧНИХ КОЛОРИМЕТРИЧНИХ ТЕСТ-СИСТЕМ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ФЕНОЛІВ В РЕАЛЬНОМУ ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Горбач Л.А.¹, Бровко А.А.¹, Слинченко Е.А.¹, Сергеева Л.М.¹, Сергеева Т.А.²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Київ, 02160, Харківське шосе 48

²Інститут молекулярної біології та генетики НАН України,
Київ, 03680, Заболотного 150, gorbachla@bigmir.net

На основі акрилат-олігоуретанакрилатних полімерів, за технологією молекулярного імпринтингу, отримано ряд молекулярно-імпринтованих полімерних (МІП) мембран. При проведенні темплатного синтезу в МІП мембранах цілеспрямовано створювали сайти зв'язування фенолу, завдяки яким мембрани набували можливості селективно розпізнавати як молекули фенолу, так і молекули його структурних аналогів. Як функціональні мономери (ФМ) використовували органічні кислоти, відібрані за результатами комп'ютерного моделювання: ітаконову, метакрилову та 2-акриламід-2-метил-1-пропансульфонову.

Контроль кількості адсорбованого фенолу МІП-мембранами з водного розчину проводили за допомоги якісної кольорової реакції фенолу з 4-аміноантипірином і $K_3[Fe(CN)_6]$ в аміачному середовищі. Запропоновано схему комплексу, при утворенні якого відбувається забарвлення полімерних тест-систем у малиновий колір. Показано, що інтенсивність забарвлення залежить від концентрації фенолу та змінюється від темно-малинового до ледь рожевого, стійке забарвлення яких зберігається тривалий термін.

Доведено, що застосування ітаконової кислоти як ФМ забезпечує найбільш інтенсивне забарвлення.

Показана можливість застосування аналітичних тест-систем для кількісного визначення загального вмісту фенолів у реальних водних середовищах.

Таким чином, запропоновано новий підхід до створення аналітичних тест-систем на основі МІП мембран, в основі якого зміна забарвлення тонкої полімерної плівки в залежності від концентрації фенолу в розчині. За принципом роботи такі тест-системи можна порівняти з дією „лакмусового папірця”. Вони придатні для визначення кількісного та якісного вмісту фенолів у воді без застосування дорого обладнання, поза лабораторії.

Робота виконана за фінансової підтримки Національної академії наук України.

ТЕРМОМЕХАНОХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ ТА КОМПОЗИТИ НА ЙОГО ОСНОВІ

Мишак В.Д., Семиног В.В., Грищенко В.К., Лебедєв Є.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Київ, Харківське шосе, 48, ihvsnas@i.com.ua

При сучасних об'ємах виробництва і споживання виробів із термопластичних полімерів проблема використання їх відходів стає дуже актуальною для суспільства, як з економічної сторони, оскільки це значні сировинні резерви держави і їх повернення в виробництво важливе технологічне завдання, так і соціальної, тому що створюють напругу для навколишнього середовища.

Одним із перспективних напрямків використання вторинних термопластичних полімерів є їх модифікація. Відомо, що в процесі переробки, експлуатації матеріал піддається термо-фотодеструкції, що приводить до появи активних функціональних груп, які спроможні ініціювати реакції окислення і структурні зміни, тобто вторинні термопласти можливо розглядати як активовані структури, що містять значну кількість кисневмісних груп і активних центрів в вигляді вільних радикалів. Вироби із таких матеріалів характеризуються значно нижчими фізико-механічними властивостями та терміном експлуатації. З метою покращення властивостей вторинних термопластів необхідно їх модифікувати.

Метою роботи було вивчення впливу модифікуючої дії добавок продукту реакції резорцину з уротропіном (РУ-1) на властивості вторинного поліетилену та композицій на його основі з гумовою крихтою. Термомеханохімічне модифікування ВПЕ, гумової крихти та їх композицій проводили продуктом РУ-1, в екструдері, вміст модифікуючої добавки в композиціях змінювали в інтервалі від 0,1 до 20 %. Композиції піддавалися гомогенізації і формуванню під дією теплових та зсувних деформацій.

Структурно-хімічні особливості ВПЕ та його гумонаповнених композицій в присутності РУ-1 оцінювали за допомогою методів ІЧ-спектроскопі та рентгеноструктурного аналізу. Оцінку впливу модифікуючої дії РУ-1 проводили також за визначенням відносної зміни показника текучості розтопу, визначення вмісту гель-фракції, фізико-механічних характеристик.

Показано, що взаємодія молекул РУ-1 в процесі термомеханохімічної модифікації з реакційноздатними групами на поверхні ВПЕ і еластомеру дозволяє впливати на процес структуроутворення композицій та визначає їх фізико-механічні, технологічні властивості. Ці результати можуть бути цікавими для розробки нових технологій і композиційних матеріалів.

МОДИФІКОВАНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ ТА ЕЛАСТОМЕРНИХ ВІДХОДІВ

Семиног В.В., Мишак В.Д.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Київ, Харківське шосе, 48, ihvsnas@i.com.ua

Нагальні потреби захисту довкілля, а також накопичення у все зростаючих масштабах промислових та побутових відходів полімерних матеріалів, пластмас і еластомерів сприяють зростанню наукових досліджень, направлених на вирішення проблем їх повторного використання. Зважаючи на важливість проблеми рециклінгу полімерних та еластомерних відходів, актуальним питанням є створення перспективних композиційних матеріалів на їх основі. Найбільш економічно обґрунтованим та перспективним методом переробки полімерних та гумових відходів є їх подрібнення, з наступним одержанням грануляту термопластів і дисперсного вулканізату, які, в свою чергу, можна використати як компоненти при створенні полімерних термопластичних композиційних матеріалів-гумопластів.

Мета роботи - дослідження структури та властивостей полімерних композитів на основі вторинного ПЕ, які містять еластомерний наповнювач (дрібнодисперсну гумову крихту), модифікованих сополімерами етилену з вінілацетатом (СЕВА) з різним вмістом вінілацетатних груп.

Показано, що визначальний вплив на властивості композицій має співвідношення між полімером матриці та дисперсним гумовим наповнювачем, але такі матеріали характеризуються не високими показниками міцності за рахунок низького рівня адгезійної взаємодії на межі розподілу поліолефін – гума. Адгезійну міцність на межі розподілу між компонентами полімерної суміші можливо підвищити і шляхом введення в композицію різних модифікуючих полімерних добавок, компатибілізаторів, сполук які покращують сумішення компонентів полімерної суміші. За звичай, у вигляді полімерних компатибілізаторів (ПК) застосовують кополімери, які мають споріднені функціональні групи з реакційноздатними чи функціональними групами компонентів полімерної суміші, і сприяють їх суміщенню, наприклад СЕВА.

Проведені дослідження показують ефективність модифікуючої дії

СЕВА з різним вмістом полярних вінілацетатних груп на властивості композитів на основі вторинного поліетилену, наповненого гумовою крихтою, що проявляється в покращенні механічних і деформаційних характеристик композитів. Встановлено залежність механізму руйнування композитів від вмісту добавки. Ефективність СЕВА безпосередньо залежить від вмісту вінілацетатних груп.

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ПИРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА НА СТРУКТУРУ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Старокадомский Д.Л., Головань С.В.

Институт химии поверхности им.А.А.Чуйко НАН Украины, Киев

Институт высокомолекулярных соединений НАН Украины, г.Киев,
sergeygolovan@rambler.ru

Проведены исследования по влиянию удельной поверхности пирогенного кремнезема на структуру и свойства полиэпоксидов (ПЭ) на основе ЭД-20. Применялись кремнеземы (1-2 мас%) следующих марок: А-50, А-100, А-175, А-300 и А-455 с удельной поверхностью, соответственно 50-450 м²/г.

Морфологию композитов исследовали сканирующей электронной микроскопией. Из данных микроскопии (рис.1) видно, что структура поверхности полимера изменяется после наполнения – снижается количество пор (сравн.рис 1-1, 1-2 и рис.1-3), появляются агломераты (рис.1-4, 1-5) и системы «агломерат-воздух» (рис.1-6,С).

Структурные изменения композитов влияют на прочностные характеристики (таб) и химстойкость в агрессивных средах (рис. 2).

Таблица. Изменение прочностных характеристик (в % к. U) при наполнении 2 мас%

НК, марка (S, м ² /г)	σ , рост к σ_U , % $\sigma_1 - \sigma_2$	τ , рост к τ_U , % (стальная подложка)	Θ , рост к Θ_U , %	M, rel. un.%
0 % (композит U)	100 - 100	100	100	103
A-50 (60 м ² /г)	103 - 118	97 - 108 *	80	102,5
A-100 (120 м ² /г)	105 - 107	108	85	102
A-300 (340 м ² /г)	107 - 114	100	118	101,6
A-450 (455 м ² /г)		106*	1	

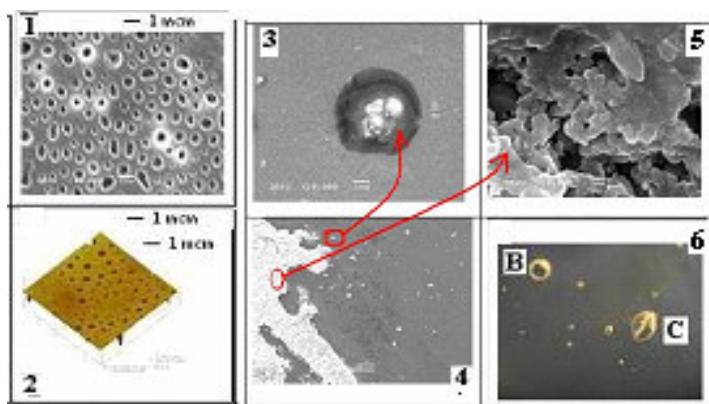


Рис.1. СЭМ-фото: 1 – ненаполненного ПЭ, 3-5 – с 1 мас% А-100; 2 – АСМ ненаполненного ПЭ; 6 – микрофото ПЭ с 1 мас% А-100 (увелич. в 90 раз).

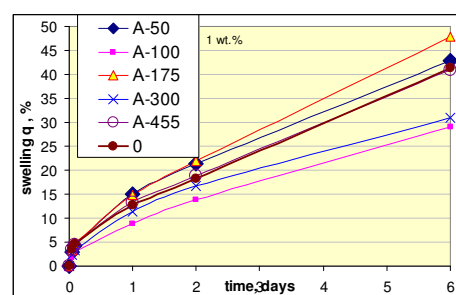


Рис.2. Кривые набухание-время для ПЭ с 1 мас% различных НК.

Таким образом, введение 1-2 мас% кремнезёма в ПЭ приводит к заметным структурным изменениям в композите, что может отражаться в повышении его прочности (на 10-25%) и химстойкости (на 30-50%).

ФОРМИРОВАНИЕ *in situ* СМЕСИ ПММА/ПУ: РЕОКИНЕТИКА, МОРФОЛОГИЯ

Бабич О.В., Гетманчук И.П., Антоненко О.И, Косянчук Л.Ф., Шумский В.Ф.

ИХВС НАН Украины, 02160 Киев, Харьковское шоссе 48, shumsky@ihvs.nas.gov.ua

Исследовано реологическое поведение линейных полиметилметакрилата (ПММА), полиуретана (ПУ) и их смесей в процессе формирования *in situ* при температуре 60°C в зависимости от кинетики реакций. Реокинетические характеристики измеряли в режимах стационарного течения при постоянном напряжении сдвига и гармонических колебаний при малых амплитудах сдвиговой деформации и постоянной частоте.

Суммарный процесс изменения вязкости при формировании бинарной полимерной матрицы ПУ/ПММА, а также ее компонентов ПУ и ПММА может рассматриваться как состоящий из нескольких последовательных стадий, каждая из которых описывается кинетическим уравнением со своим набором реокинетических констант. Установлено, что гелеобразование в исследованных системах начинается в момент достижения равенства динамических модулей упругости и потерь и завершается в момент перехода системы в высокоэластическое состояние, т.е. сам процесс гелеобразования происходит в заметном временном интервале.

Изучена эволюция морфологии смесового потока в стеклянном рабочем узле плоскость-плоскость реометра ПИРСП для различных составов формирующейся смеси ПУ/ПММА при различных скоростях сдвига. При содержании ПУ 25% после фазового расслоения наблюдали дисперсно-капельную структуру, ее ориентацию в направлении потока, разрушение и коалесценцию капелек. В смеси, содержащей 25% ПММА, после расслоения образуются веретенца, ориентированные в радиальном направлении, толщина которых вблизи геля-точки составляет ~200 мкм. Для смеси 50/50 через определенное время наблюдали образование капелек из ПММА, их укрупнение через коалесценцию, растяжение и разрушение, и в предельном случае формирование кольцеобразной структуры из ПММА в среде ПУ. Обсуждается возможный механизм такого поведения.

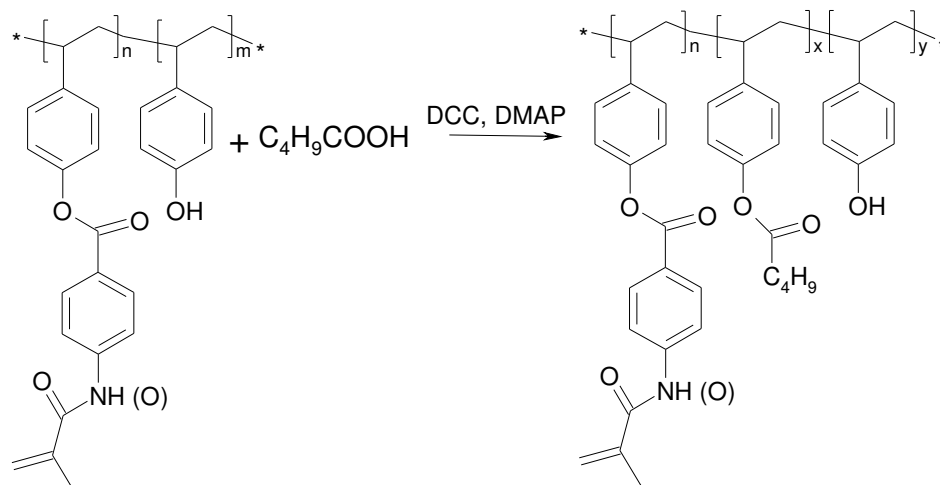
ФОТОАКТИВНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІГІДРОКСИСТИРОЛА

Гладиш С.І., Вретік Л.О., Загній В.В., Сиром'ятніков В.Г.

Кафедра хімії високомолекулярних сполук, хімічний факультет,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул.Володимирська 60, 01033 Київ, Україна, vretik@list.ru

На кафедрі розроблені нові полімерні матеріали, тонкі плівки яких після опромінення лінійнополяризованим світлом виявляють здатність до орієнтації рідких кристалів (РК) [1]. Важливо, що основним фотохімічним процесом, що призводить до фототрансформації анізотропії, є перегрупування Фріса.

Дана робота є продовженням досліджень, присвячених розробці методик синтезу та вивченню фотоорієнтуючої здатності фотоактивних полімерів, одержуваних шляхом полімераналогічних перетворень полігідроксистирола:



Встановлено, що можна досягнути високих ступенів перетворення вихідного полігідроксистирола – мінімальний вміст вільних гідроксильних груп в кінцевих продуктах, розрахований за даними ПМР-спектроскопії, становив ~10%. Всі одержані зразки були протестовані на якість РК орієнтації та наявність кута переднахилу РК. Показано, що на ці параметри впливає як природа та вміст ариламідних або арилестерних ланок (якість орієнтації закономірно збільшується із зростанням n), так і кількість ланок із гідрофобним фрагментом – залишком валеріанової кислоти.

[1] L. Vretik, O. Yaroshchuk, V. Syromyatnikov, V. Zagney, L. Paskal, L. Dolgov, V. Kyrychenko, C.-D. Lee, "Mol.Cryst.Liq.Cryst."-2007-Vol. 479, P.121-134.

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА МОРФОЛОГІЯ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СУМІШІ ПОЛІМЕРІВ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Левченко В.В.¹, Мамуня Є.П.¹, Буато Ж.², Давиденко В.В.¹, Лебедєв Є.В.¹

¹Інститут Хімії Високомолекулярних Сполук НАН України,
Харківське шосе 48, Київ, 02160, Україна; passwolf@ukr.net

²Laboratoire des Matériaux Polymères et des Biomateriaux, Université Claude Bernard Lyon1, 15
Boulevard A. Latarjet, 69622, Lyon, France.

Дослідження електропровідних полімерних композитів, наповнених електропровідним наповнювачем, в основному сфокусоване на зниженні перколяційного порогу та покращенні їх механічних властивостей. Тому, особливий інтерес викликають композити на основі суміші полімерів наповнених електропровідним наповнювачем, через можливість досягнення в них низького перколяційного порогу за рахунок ефекту подвійної перколяції.

Були дослідженні морфологія, електричні та механічні властивості електропровідних полімерних сумішей на основі кополіаміду (КПА), поліпропілену (ПП) та вуглецевих нанотрубок (ВНТ).

Електричні властивості наповнених полімерних сумішей суттєво залежать від їх морфології. Скануюча електронна мікроскопія та оптична мікроскопія показали, що вуглецеві нанотрубки локалізовані в фазі кополіаміду. Розбавлення концентрату КПА/ВНТ невеликою кількістю ПП призводить до утворення структури композиту у формі провідної КПА/ВНТ матриці, що містить ізольовані включення ПП. Подальше збільшення вмісту ПП в композиті призводить до перетворення структури у форму взаємопроникних КПА/ВНТ та ПП фаз з подальшим трансформуванням у структуру, де провідні включення КПА/ВНТ ізольовані в матриці ПП.

Для встановлення залежності між електричними властивості та морфологією, було досліджено провідність на постійному струмі КПА/ВНТ та КПА/ВНТ/ПП композиції, в залежності від вмісту нанотрубок. Для композицій КПА/ВНТ перколяційний поріг становив 1,5 об. % ВНТ у порівнянні з 0,7 об. % ВНТ для КПА/ВНТ/ПП. Це може бути пояснено впорядкованим розподілом нанотрубок в гетерогенній полімерній матриці, де ВНТ локалізовані у фазі КПА.

Для демонстрації впливу просторового розподілу наповнювача в на електричні властивості композитів, також були дослідженні зразки на основі концентрату ПП/ВНТ розбавленні чистим КПА. Дослідження електричних властивостей на постійному струмі показали збільшення порогу перколяції з 0,7 об.% ВНТ для композитів ПП/ВНТ до 1,4 об.% ВНТ для композитів ПП/ВНТ/КПА. У цьому випадку, можна стверджувати, що при змішуванні в екструдері нанотрубки перейшли з фази ПП до фази КПА.

ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНИХ ВЗАЄМОДІЙ В СУМІШІ ПОЛІІЗОПРЕН-ПОЛІАКРИЛАМІД ПРИ ВУЛКАНІЗАЦІЇ

Фабуляк Ф.Г., Острогруд А.Ю.

Національний авіаційний університет, Київ

Особливістю виробництва виробів із гуми виступає нерозривне поєднання в них хімічних і фізико-хімічних процесів, основою яких є вулканізація – технологічний процес перетворення каучуку або каучукової суміші в еластичну гуму, тобто в матеріал з необхідними експлуатаційними властивостями. Можна стверджувати, що тільки завдяки відкриттю вулканізації каучук став технічно цінним матеріалом – тобто гумою.

Перша теорія вулканізації, яка базувалася на результатах точних експериментальних даних, була запропонована Вебером. Вебер встановив, що при вулканізації проходить хімічна реакція приєднання сірки до каучуку, причому кінцевим продуктом приєднання є сульфід наступного складу: $(C_5H_8S)_n$. В 1910 р. Але Оствальд висунув теорію, яка розглядала вулканізацію як фізичне явище, основою якого є адсорбція сірки каучуком. Хімічній взаємодії сірки з каучуком Оствальд надавав другорядне значення.

Вказані теорії викликали інтерес до вулканізації, в результаті чого проводились багаточисленні дослідження цього процесу.

Але до цього часу відсутні результати досліджень по взаємозв'язку особливостей структури реагуючих сумішей з хімічною взаємодією каучуку з вулканізуючим компонентом.

Для проведення досліджень використовували латекс, отриманий методом випаровування. Для одержання зразків використовувався латекс заправлений аміаком, з температурою вулканізації 70-80°C. Поліакриламід – використовувався українського виробництва: 8%-вий водний гель.

Викладений експериментальний матеріал особливостей хімічних взаємодій сумішей каучуку в латексі–поліакриламід і вулканізуючим інгредієнтом однозначно підтверджуються дослідженнями квазірівноважного стажу одержаних гум оцінкою довжини відрізка макромолекули між вузлами вулканізаційної сітки і густиною вузлів просторової сітки.

Експериментально показано, що в дослідженому квазірівноважному стані одержаних гум довжини відрізків макромолекул між вузлами трьохвимірної сітки і густина вузлів трьохвимірної сітки відповідно проявляють мінімальні і екстремальні значення при вмісті поліакриламиду 1 мас.ч. і 4 мас.ч., що вказує на взаємозв'язок у прояві властивостей в'язкопластичних рідин з властивостями вулканізованих гум сумішей латексу-поліакриламиду, а також демонструє тезис про те, що в основі оптимальних вулканізаційних хімічних взаємодій лежать структурні особливості композиційних гумових сумішей, які обумовлені ліофобно-ліофільними взаємодіями інгредієнтів.

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ ПОЛІУРЕТАН – СУЛЬФАТ КАЛЬЦІЮ

Давиденко В.В., Сировець Г.П., Пинчук В.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе 48, 02160 Київ, Україна, davydenko@ihvs.nas.gov.ua

Вивчали теплофізичні властивості композицій на основі поліуретану та сульфату кальцію методами ТГА і ДСК. Сульфат кальцію вводили в систему трьома способами: змушували олігомер з сухим порошком напівводного сульфату кальцію, з водною суспензією напівводного сульфату кальцію та з водною суспензією двоводного сульфату кальцію. В першому випадку полімер тверднув під дією вологи повітря, інші композиції тверднули під дією води, яка входить в склад суспензії (співвідношення вода – сульфат кальцію, 0,54). Для порівняння використовували поліуретан, якій затверджували еквівалентними кількостями води. На відміни від сухого порошку та двоводного сульфату кальцію, напівводний сульфат кальцію здатний до структурних та фізико-хімічних перетворень під час твердіння композиції.

Введення в поліуретан сухого сульфату кальцію та суспензії двоводного сульфату кальцію, практично не впливає на термостабільність композицій і не змінює характер залежності втрати ваги від температури. Введення суспензії напівводного гіпсу покращує термостабільність композиції в порівнянні з ненаповненим поліуретаном. Температура максимальної швидкості втрати ваги збільшується на 20°C. З метою позбавитись впливу передісторії отримання зразків, проводили два нагрівання кожного зразку в ДСК експерименті. Температура склування зразків – T_g для першого нагрівання слабо залежить від складу композиції та типу наповнювача, і складає від -22°C до -26°C. Для першого нагрівання також характерна втрата адсорбованої води та втрата води кристалогідратом сульфату кальція, величина цих ефектів залежить як від типу, так і від кількості наповнювача в композиції. Прогрів зразків приводить до суттєвої зміни характеристик наповнених композицій при другому нагріванні. Температура склування наповнених систем зменшується на 13-15°C і становить -35 - -37°C. T_g ненаповненого поліуретану майже не змінюється і становить -25°C. Як і для першого прогріву, T_g слабо залежить від кількості наповнювача в композиції. Зниження T_g для наповнених систем пов'язано з релаксацією напружень та збільшенням вільного об'єму поліуретану на границі розподілу фаз полімер - наповнювач при нагріванні.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МОНОМЕРА НА КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Зоолшоев З.Ф., Боброва Н.В., Смирнов М.А.

Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Большой пр.31, 199004, Санкт-Петербург, Россия, zoolfar@mail.ru

Изучено влияние концентрации мономера на кинетику гелеобразования в водных растворах полиакриловой кислоты. Образцы ПАК были получены свободно радикальной сополимеризацией мономера акриловой кислоты при комнатной температуре. Концентрация мономера варьировалась от 7,5 до 25%. В качестве сшивателя использован N,N- метиленбисакриламид, а иницирующей системы – смесь персульфата аммония, сульфита натрия и соли Мора.

Для изучения кинетики гелеобразования в растворах АК-вода было исследовано нарастание вязкости в системе в процессе реакции сополимеризации при $T=25^{\circ}\text{C}$. Эксперименты проводились как в сдвиговом (реовискозиметр Реотест-2), так и в осциллирующем (микрореометр Фурье) режимах с рабочими узлами приборов цилиндр-цилиндр. Сдвиговую вязкость измеряли при градиенте скорости 5.4 с^{-1} , а модули запаса и потерь при 1 гц.

Были получены кинетические кривые гелеобразования в водных растворах АК в виде зависимости вязкости системы от времени при изменении концентрации АК. Исходный раствор мономера имел небольшую вязкость и в начале реакции вел себя как ньютоновская жидкость. Нарастание молекулярной массы по ходу реакций полимеризации и сшивания сопровождалось ростом вязкости. В момент гелеобразования происходит резкий скачок вязкости. Для каждой концентрации АК момент начала роста вязкости и считали началом гелеобразования.

В осциллирующем режиме точкой гелеобразования считали точку пересечения зависимостей от времени модулей запаса и потерь. Результаты, полученные обоими методами коррелируют между собой.

Полученная таким образом зависимость времени начала гелеобразования от концентрации акриловой кислоты в системе показала, что, увеличение концентрации АК в растворе приводит к уменьшению времени начала гелеобразования. Этот результат объясняется увеличением числа межмолекулярных контактов с увеличением числа реагирующих молекул в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 10-03-00421).

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КАРБОКСИЛВІСНИХ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ ЦИКЛОДЕКСТРИНУ

Рябов С.В., Кобилінський С.М., Осташко В.В., Керча Ю.Ю.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
02160, м. Київ, Харківське шосе 48, *kobylnskiy@ukr.net*

Циклодекстрини широко використовуються при розробці сорбентів для видалення органічних забруднювачів з води шляхом їх закріплення на різних матрицях (напр., силікагель, хітозан та ін.) [1-2], у харчовій, косметичній, сільськогосподарській та хімічній галузях, а також у технологіях пов'язаних із захистом навколишнього середовища, тощо.

Використання β -циклодекстринів (частково розчинні у воді) та різноманітних зшиваючих біфункціональних агентів для синтезу полімерів є перспективним напрямом для створення сорбентів зі специфічними властивостями. Найчастіше, при синтезі зшитих циклодекстринвісних полімерів, які є нерозчинними у воді, використовуються диізоціанати та епіхлоргідрин.

У представленій нами роботі було проведено дослідження реакцій β -циклодекстрину з тримелітовим ангідрид хлоридом (ТМА) та піромелітовим диангідрид (ПМДА, для порівняння) та синтезовано циклодекстринвісні полімери при різних мольних співвідношеннях вихідних компонентів і вивчено їх сорбційні характеристики по відношенню до ряду йонів, які є шкідливими для оточуючого середовища.

Показано перспективність синтезованих циклодекстринвісних полімерних матеріалів для сорбції та концентрування різних йонів, зокрема Pb^{2+} , при цьому більш кращі показники сорбції спостерігали для сорбентів ЦД-ПМДА порівняно з ЦД-ТМА, що може бути пов'язано з утворенням більш зшитих систем. Внаслідок високої стійкості комплексів синтезованих полімерів з йонами Pb^{2+} , можливе їх кількісне вилучення при концентрації цих йонів $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для сорбції йонів Cd^{2+} , навпаки, більш придатними є полімерні сорбенти ЦД-ТМА.

1. Kitaoka M., and Hayashi K. // Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry.- 2002.- 44.- P. 429–431.

2. Romo A., Penas F.J., Isasi J.R., Garcia-Zubiri I.X. Gonzalez-Gaitano G. // Reactive and Functional Polymers.- 2008.- 68.- P.406–413.

КОМПЛЕКСИ β -ДИКЕТОНАТІВ МЕТАЛІВ, ВВЕДЕНИХ В ПОЛІУРЕТАНОВУ МАТРИЦЮ, ЗА ДАНИМИ ЕЛЕКТРОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Лобко Є.В., Козак Н.В., Клепко В.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Київ, 02160, Харківське шосе, 48. lobko_zhenia@i.ua

Електронні спектри у видимій області плівок лінійних поліуретанів (ЛПУ), що містять 1 мас.% β -дикетонатів перехідних металів (міді, хрому, кобальту) (рис.) використані для оцінювання характеру комплексоутворення координаційної сполуки з полімерною матрицею.

Смуги електронних спектрів у видимій області розчинів β -дикетонатів металів у дихлорометані пов'язані з d-d-переходами в йонах металів. Електронні спектри поглинання металовмісних поліуретанів з $\varepsilon = 28$ л/моль $\times$ см, 33 л/моль $\times$ см, 40 л/моль $\times$ см та 117 л/моль $\times$ см (для ЛПУ+1% Cu(tfacac)₂, ЛПУ+1% Cr(acac)₃, ЛПУ+1% Cu(eacac)₂ та ЛПУ+1% Co(acac)₃, відповідно) мають вигляд аналогічний до спектрів розчинів. Це доводить, що при включенні в поліуретанову матрицю хелатна будова комплексів зберігається. При цьому зміна інтенсивності та уширення характеристичних смуг поглинання відповідних d-d-переходів можуть вказувати на додаткове комплексоутворення сполука металу – функційні групи поліуретану.

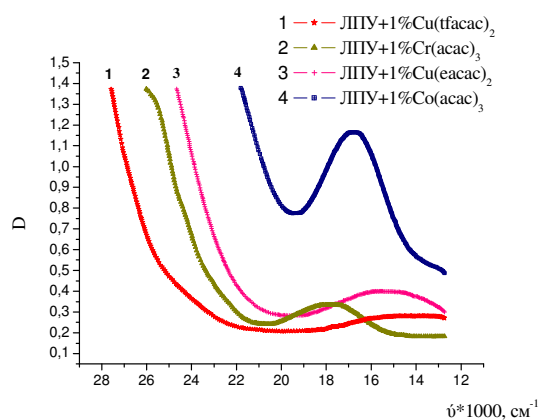


Рис.1. Електронні спектри поглинання плівок ЛПУ, модифікованих 1% Cu(tfacac)₂, Cr(acac)₃, Cu(eacac)₂ та Co(acac)₃

Система	Положення максимумів
ЛПУ+1% Cu(tfacac) ₂	13.4113060
	15.6803119
	17.0994152
	18.5419103
ЛПУ+1% Cu(eacac) ₂	12.7709552
	14.4970760
	16.0594542
	17.7378168
ЛПУ+1% Co(acac) ₃	14.9064327
	16.1929825
	17.2514620
	18.7777778
ЛПУ+1% Cr(acac) ₃	15.8187135
	16.6783626
	17.3333333
	18.0409357
	18.4678363
	20.0292398

Для оцінювання характеру комплексоутворення координаційної сполуки з полімерною матрицею області поглинання, які відповідають d-d-переходам йонів металів, були розкладені на гаусові компоненти за допомогою програми PeakFit. Отримані значення максимумів гауссових компонент наведені у таблиці. Для β -дикетонатів металів вплив додаткових макролігандів ЛПУ у порівнянні з розчином супроводжується зсувом максимумів гауссових компонент в короткохвильову область.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ МОДИФІКОВАНИХ БЛОККОПОЛІМЕРІВ ДЛЯ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Бубнова А.С., Сисюк В.Г., Грищенко В.К., Гранчак В.М., Давискиба П.М.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ,
Харківське шосе, 48, *asbubnova@ukr.net*

Покращання якості традиційних лакофарбових матеріалів (ЛФМ) на основі пентафталієвих та меламіно-алкідних смол досягається в результаті модифікації плівкотвірної системи ЛФМ за допомогою реакційноздатних блоккополімерів.

В роботі проведено дослідження фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей блоккополімерів різної хімічної природи. Для синтезу блоккополімерів використовували олігомерні продукти на основі алкідних, меламіно-алкідних, циклогексанонформальдегідних смол та триізоціанатних олігомерів аліфатичного та ароматичного походжень з різною кількістю функціональних груп. Реакційна здатність блоккополімерів задається на стадії їх синтезу, регулюється співвідношенням компонентів, їх природою та впливом на процес формування активних розчинників.

Досліджені кінетичні характеристики взаємодії ізоціанатних груп (метод ІЧ-спектроскопії) аліфатичного та ароматичного триізоціанату з алкідо-, меламіно-, та циклогексанонформальдегідними смолами. Ці результати дозволили застосовувати реакції для синтезу блоккополімерів з їх подальшим використанням в процесах модифікації. В процесі роботи виявлена можливість одержання однокомпонентного модифікованого ЛФМ на основі процесів структуроутворення функціональних блоккополімерів з плівкотвірною системою, що в результаті приводить до високої швидкості формування полімерної структури, обумовленої швидкістю формування полімерної структури, обумовленої сильними водневими зв'язками в уретанах.

Визначена важливість утворення в процесі синтезу форполімеру з метою повного блокування ізоціанатних груп для наступного процесу структурованого плівкоутворення.

Досліджено взаємозв'язок між кінетичними параметрами тверднення модифікованих ЛФМ та властивостями одержаних полімерних матеріалів, їх фізико-хімічних та фізико-механічних характеристик, можливість застосування в лакофарбовій промисловості та експлуатації в різних атмосферних умовах.

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМУ ІОННОЇ ПРОВІДНОСТІ ПОЛІМЕРНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ ПЕО-ППО-ПЕО БЛОККОПОЛІМЕРУ

Клепо В.В.¹, Жигір О.М.^{1,2}, Міненко М.М.¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України,
Харківське шосе, 48, Київ 03160, Україна

²НТУУ "Київський політехнічний інститут", пр-т Перемоги, 37, Київ 03056, Україна

Відомо, що іонний транспорт у полімерних електролітах (ПЕ) проходить, в основному, в аморфній області, і тому кристалічність високомолекулярного поліетиленоксиду (ПЕО) має негативні наслідки. В той же час можна очікувати, що поєднання аморфності поліпропіленоксидного (ППО) ланцюга з високою сольватуючою здатністю ПЕО в триблоккополімері типу ПЕО-ППО-ПЕО може привести до підвищення рівня іонної провідності в таких системах.

Нами були досліджені полімерні електроліти на основі триблоккополімеру $\text{P(EO)}_{20}\text{P(PO)}_{70}\text{P(EO)}_{20}$ середньої молекулярної маси $M_w=5800$ та LiClO_4 . Для порівняння результатів використовували також електроліти такого ж типу на основі поліетиленгліколю (ПЕГ) з $M_w=1000$ та поліпропіленгліколю (ППГ) з $M_w=4000$.

Дослідження впливу вмісту солі на молекулярну рухливість полімерних ланцюгів показали зниження останньої з вмістом солі. Причому, імобілізація молекул для системи ПЕО-ППО-ПЕО/ LiClO_4 менша, ніж для ПЕГ/ LiClO_4 та ППГ/ LiClO_4 . Згідно даних діелектричної релаксаційної спектроскопії та диференційної скануючої калориметрії, молекулярна рухливість електролітів з вмістом солі $\text{Li/O} = 1:8$ і вище збільшується в ряду $\text{ППГ/LiClO}_4 \rightarrow \text{ПЕГ/LiClO}_4 \rightarrow \text{ПЕО-ППО-ПЕО/LiClO}_4$.

Дослідження іонної провідності електролітів показали, що максимальні її значення досягаються при вмісті солі $\text{Li/O} = 1:8$. Причому встановлено, що поєднання гнучкості ППО ланцюга з високою сольватуючою здатністю ПЕО в триблоккополімері ПЕО-ППО-ПЕО дозволяє спостерігати найвищу іонну провідність в системі ПЕО-ППО-ПЕО/ LiClO_4 . При більшому вмісті солі в ПЕ провідність зменшується із-за домінування ефектів комплексоутворення.

Дослідження механізму іонної провідності свідчать про вплив вільного об'єму на процес переносу заряду у досліджуваних системах. Причому, з додаванням солі відбувається зростання енергії псевдоактивації для всіх досліджуваних систем, які за класифікацією Анджела можна віднести до "фрагільних".

ФЛУОРЕСЦИРУЮЩИЕ ДИФЕНИЛСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ КАК ОСНОВЫ ПЛАСТМАССОВЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

Жмурин П.Н., Вельможная Е.С., Тицкая В.Д., Бедрик А.И.

Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины,
61001, г. Харьков, пр. Ленина, 60, bedrik@isma.kharkov.ua

Повышение сцинтилляционной эффективности пластмассовых сцинтилляторов возможно достичь путем пространственной однородности распределения молекул активатора внутри полимерной цепи.

Одним из направлений в создании таких полимерных систем является синтез сополимеров, включающих люминесцирующий фрагмент в полимерную цепь.

В этой связи нами синтезированы флуоресцирующие метакрилатные и диметакрилатные производные дифенила.

На основе синтезированных мономеров получены сополимеры и пространственноразветвленные полимеры с метилметакрилатом и стиролом с различным процентным содержанием флуоресцирующего мономера.

Показано, что на начальной стадии сополимеризации образуется линейный полимер, который с увеличением конверсии макромолекулы, расходится на построение сетчатого полимера.

Степень сшивания зависит как от состава исходных ингредиентов, концентрации инициатора, так и от конкретных условий реакции.

Установлено, что сополимер 4,4'-бис-(метилен-2-метакрилат) дифенила с метилметакрилатом, при содержании от 1 до 30 масс.% люминесцирующего сополимера, сохраняет высокую прозрачность и интенсивность люминесценции.

Исследованы и проанализированы спектрально-люминесцентные свойства мономеров и их сополимеров с метилметакрилатом и стиролом.

EFFECT OF POROGENS OF DIFFERENT CHEMICAL STRUCTURE ON KINETICS OF FORMATION OF PRECURSORS FOR GENERATION OF POROUS POLYCYANURATES

Gusakova K., Grigoryeva O., Fainleib A.

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
48, Kharkivske shose, 02160 Kyiv, Ukraine, *kristina11111@i.ua*

Present studies on development of polymers and polymer compounds are mainly directed to generation of modified and functional polymer materials that can be used as membranes, adsorbent or filters in membrane technologies, sorption processes etc. Thus, porous crosslinked polymer materials, precisely thermosetting polycyanurates (PCNs), with controlled porosity and desirable complex of physical and chemical properties are of an advanced interest.

The present report is devoted to the investigation of the influence of porogens of different types on polycyclotrimerization of dicyanate ester of bisphenol E (DCBE). Poly- ϵ -caprolactone (PCL), dimethylphthalate or dibutylphthalate as porogens were used. The amount of porogen in PCN-based compositions was varied from 0 to 30 wt.%. Kinetics of generation of polycyanurate-containing film materials was controlled continuously using dynamic DSC. Samples with PCN/porogen compositions were placed into aluminium capsules and heated from 273 to 593 K with heat rate 1K/min. Cooling and repeated heating were performed at 10 K/min. Synthesis was carried out in air atmosphere. Enthalpy of the reaction of polycyclotrimerization was determined. It was established that the presence of porogen, its type, chemical structure and concentration change the kinetics of the reaction of formation of PCN networks. It was found that introduction of PCL into DCBE accelerates polycyclotrimerization of the latter due to the existence of reactive end OH-groups. Later on, the precursors obtained by such route were used in producing of porous polymer films based on polycyanurates.

ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИЦИАНУРАТОВ

Гусакова К.Г.¹, Файнлейб А.М.¹, Григорьева О.П.¹, Grande D.²

¹ Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
48, Kharkivske shose, 02160 Kyiv, Ukraine, *kristina11111@i.ua*

² Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Université Paris XII - Val-de-Marne,
2, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France, *grande@icmpe.cnrs.fr*

В настоящее время для изучения пористых материалов применяют новые подходы с использованием известных методов исследований. Изображения, полученные методами СЭМ, ТЭМ, АСМ и др. анализируются с помощью различных компьютерных программ, в результате чего можно получить полную характеристику пористой структуры исследуемых образцов.

В данной работе синтезированы и исследованы 4 серии пленочных образцов пористых сетчатых полициануратов (ПЦС), полученных путем синтеза ПЦС *in situ* с реакционноспособным и гидролитически лабильным поли-ε-капролактоном (ПКЛ) или с инертными высококипящими диметилфталатом (ДМФ) или дибутилфталатом (ДБФ) с последующим формированием пористой структуры разными методами (частичная или полная экстракция ПКЛ-, ДМФ- или ДБФ-содержащих ПЦС, гидролиз ПКЛ-составляющей из гибридной ПЦС/ПКЛ сетки, α-облучение с дальнейшим химическим травлением образцов модифицированных ПЦС). Изучение пористой структуры проводилось методами СЭМ и ДСК-термопорометрии. Определены размеры пор, их распределение по размерам и объем пор в образцах. Для проведения расчетов, с помощью компьютерной программы Origin 7.0 микрофотографии СЭМ были трансформированы в пиксельные матрицы с разрешением 1024 x 768 пикселей. Число измерений для каждой серии образцов составляло 350, а максимальная относительная погрешность результатов не превышала 8,4 %. При исследовании пористой структуры методом ДСК-термопорометрии, основанном на явлении понижения температуры плавления или затвердевания веществ, адсорбированных в порах, суммарная относительная погрешность составляла $\leq 6,5$ %. Установлено наличие нанопористой структуры в образцах всех серий, при этом, в зависимости от условий синтеза, содержания и химической природы порогенов, а также метода порообразования диаметр пор варьировался от ~15 до 150 нм, средний размер пор не превышал $\sim 30 \div 50$ нм, а суммарный объем пор составлял $\sim 0,045 \div 0,210 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$. Данные, полученные двумя методами, хорошо согласуются между собой, что подтверждает достоверность полученных результатов и возможность их использования при изучении морфологических особенностей пористых материалов.

ВПЛИВ РОЗРІДЖЕНОЇ АТМОСФЕРИ НА ПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ СІТЧАТИХ ПОЛІМЕРІВ

Актан О.Ю., Дорошенко О.М., Свечнікова О.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет, кафедра молекулярної фізики,
вул.Володимирська 60, 01601, ollie.june@gmail.com

Застосування полімерних покриттів в аерокосмічній техніці вимагає проведення досліджень щодо впливу знижених (порівняно з атмосферним) тисків на пружні властивості цих покриттів. За допомогою крутильного маятника досліджувався отверділий сітчатий полімер, синтезований з полідіетиленгліколядипінату (ММ 800) та гексаметилендіізоціанату при співвідношенні 1 : 2. Тверднення зазначеної полімерної композиції проводилось триметилолпропаном (ТМП) при 60°C на протязі 8 – 10 годин. При різних тисках вимірювався модуль зсуву G досліджуваної системи (рис.1). На рис.2. наведено температурну залежність модуля зсуву G при нормальному атмосферному тиску.

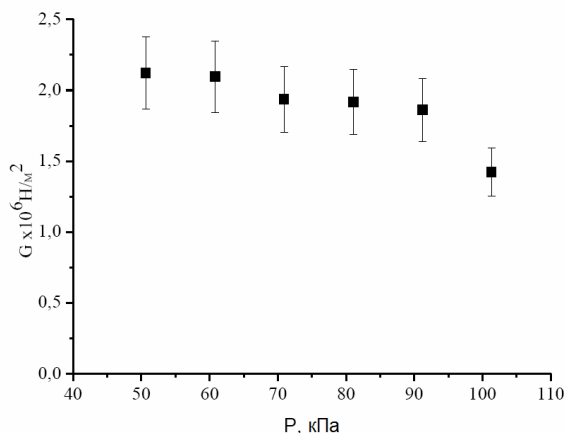


Рис.1. Залежність $G(P)$ досліджуваної полімерної композиції

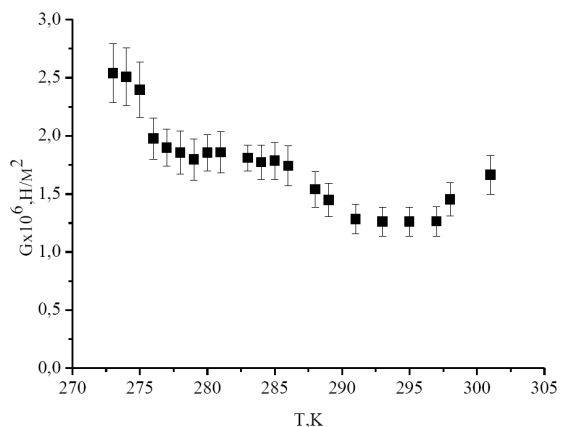


Рис.2. Температурна залежність модуля зсуву G при нормальному атмосферному тиску

Як видно з рис.1 зростання тиску приводить до зменшення модуля зсуву. Виявлений факт зменшення модуля зсуву при зростанні тиску знаходить своє пояснення в нелінійній теорії пружності і відноситься до так званого ефекту другого порядку, що по своєму змісту є різновидом відомого ефекту Пойтінга. Як відомо, цей ефект полягає в тому, що при простому зсуві поряд з дотичними, в площині зсуву виникають також нормальні напруження.

З рис.2 можна зробити висновок, що при температурі 293 К (температурі випробувань) досліджуваний сітчатий полімер знаходиться у високоеластичному стані. Зважаючи на це, виявлений в експерименті ефект пов'язаний із нелінійною ентропійною пружністю субланцюгів сітки.

ЭПОКСИДНО-ПОЛИСИЛОКСАНОВЫЕ КОМПОЗИТЫ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Леонова Н.Г., Михальчук В.М., Белошенко В.А.

Донецкий национальный университет,
83001 г. Донецк, ул. Университетская, 24, natalka_leonova@mail.ru

Эпоксидные полимеры, полученные катионной полимеризацией в присутствии трифторида бора, находят широкое применение в качестве клеев и адгезионных покрытий. Эти материалы могут быть сформированы при комнатной температуре в течение нескольких минут благодаря высокой активности катализатора отверждения.

С использованием золь-гель технологии катионной полимеризацией диглицидилового эфира дициклогексилпропана (EPONEX 1510) в присутствии 15%-ного раствора трифторида бора в диэтиленгликоле получены гибридные покрытия с содержанием кремнезема от 1 до 10 масс.%. Показано, что введение в полимеры 1 масс.% SiO_2 способствует повышению адгезии к алюминиевому субстрату, увеличению выхода золь-фракции и микротвердости эпоксидно-полисилоксановых композитов.

Исследована устойчивость полученных покрытий к высокотемпературному окислению и термоокислительной деструкции. Показано, что для гибридов с содержанием кремнезема 1-1,5 масс.% наблюдается снижение максимальной скорости поглощения кислорода в 1,5-2 раза, а дальнейшее увеличение концентрации полисилоксановых частиц приводит к ее росту.

Методом дериватографии установлено, что для немодифицированного полимера потеря массы начинается при температурах выше 200°C. Введение в композит 1 масс.% SiO_2 оказывает слабое влияние на параметры, характеризующие термоокислительные процессы в полимерах. Кривые *DTG* дериватограмм имеют сложный характер, что свидетельствует о наложении процессов термической и термоокислительной деструкции. Кривые *DTG* исследуемых материалов были математически разложены на четыре составляющие с применением распределения Гаусса. На основе анализа результатов аппроксимации пиков *DTG* можно предположить, что первая стадия деструкции не связана с процессами термоокислительной деградации низкомолекулярных веществ в системе, поскольку экстрагирование их из полимера оказывает слабое влияние на положение первого пика, а связана с участием фрагментов полимерной сетки, образующими топологические дефекты в сетчатой структуре эпоксидного полимера. Термоокислительной деградацией низкомолекулярных продуктов катионной полимеризации обусловлена вторая стадия процесса.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТОВ И ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Сухой К.М.¹, Гомза Ю.П.², Овчаров В.И.¹, Несин С.Д.², Сухая И.В.¹, Бурмистр М.В.¹

¹Украинский государственный химико-технологический университет,
49005 Днепропетровск, пр. Гагарина, 8, ksukhyy@rambler.ru

²Институт химии високомолекулярных соединений НАН Украины,
02160 Киев, Харьковское ш., 48

Одним из перспективных направлений химии композиционных материалов является разработка принципов получения полимерных нанокомполитов, которые являются новейшим типом конструкционных материалов.

Одним из классов таких нанокомполитов являются органоимодифицированные слоистые силикаты, которые в течение последних двадцати лет привлекают пристальное внимание ученых.

Главная причина существенного интереса во введении наноразмерных слоистых силикатов в полимеры – существенное улучшение эксплуатационных свойств полимерных комполитов, проявляющееся при относительно низком наполнении (1-10 масс.%).

Было исследовано усиление полиамида-6 (ПА-6) органоимодифицированными слоистыми силикатами и стеклянными волокнами, используя комполитные теории Халпина-Тсаи и Мори-Танака. Теоретические сравнения показывают, что эксфолиированный слоистый силикат имеет больший эффект усиления по сравнению со стеклянными волокнами за счет более высокого модуля и фактора формы, что позволяет достичь усиления по двум направлениям. Были сравнены теоретические предсказания свойств с экспериментальными данными для комполитов ПА-6+оргоимодифицированный слоистый силикат и ПА-6+стеклянные волокна. Приведена экспериментальная процедура для определения фактора формы нанокомполитов. Теории комполитов Халпина-Тсаи и Мори-Танака достаточно полно охватывают неэластическое поведение обоих типов комполитов. Определено, что экспериментальные данные и данные моделирования свойств комполитов находятся в хорошем соответствии.

ОСАЖДЕННЫЕ СИЛИКАГЕЛИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

Сухой К.М., Бурмистр М.В., Козлов Я.Н., Сухой М.П.

Украинский государственный химико-технологический университет,
49005 Днепропетровск, пр. Гагарина, 8, ksukhyy@rambler.ru

Перспективы развития энергетического комплекса связаны с увеличением доли нетрадиционных и возобновляемых источников энергии. Наибольшее применение получили тепловые аккумуляторы, в которых накопление энергии осуществляется за счет теплоемкости теплоаккумулирующих материалов (вода, гравий грунт). Более высокая плотность аккумулирования энергии достигается при применении теплоаккумуляторов с фазовым переходом. В качестве таких материалов применяются различные кристаллогидраты неорганических солей, различные органические соединения насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Наиболее перспективным является создание композитных теплоаккумулирующих материалов, объединяющих в одной структуре высокой сорбционной способности кристаллогидратов солей и хорошие технологические свойства пористых адсорбентов.

В работе, в отличие от традиционного метода пропитки силикагелей растворами кристаллогидратов, пористые композитные материалы получены методом осаждения жидких натриевых силикатных стекол серной кислотой. Получены композитные материалы, в трехмерносшитой силикатной матрице которых содержится 40 масс.% сульфата натрия.

Сорбция паров воды композитами, также как и массивным сульфатом натрия, происходит ступенчато, что указывает на связывание воды с образованием гидратированного состояния соли. Сравнение экспериментальных изобар сорбции для композитов с кривыми, рассчитанными как линейная комбинация сорбционных свойств составляющих (силикагеля пропитанного раствором сульфата натрия) показывает, что сорбционная емкость силикагеля увеличивается на порядок и составляет 0,6-0,8 гH₂O/г сорбента, что связано с протеканием в порах химической реакции между сульфатом натрия и парами воды, а матрица играет роль диспергирующего агента. Проведен термодинамический анализ цикла адсорбционного холодильника, в котором использовались синтезированные композиты. Показано, что их использование позволяет снизить температуру регенерации в цикле до 55-60 °С. Что является обнадеживающим фактором для создания высокоэффективных теплоаккумулирующих материалов.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ СИЛИКОФОСФАТНЫХ ИОНЕНСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Сухой К.М.¹, Гомза Ю.П.², Шилова О.А.³, Клепко В.В.², Миненко Н.Н.², Бурмистр М.В.¹, Козлов Я.Н.¹

¹Украинский государственный химико-технологический университет,
49005 Днепропетровск, пр. Гагарина, 8, ksukhyy@rambler.ru

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Россия, г. Санкт-Петербург

³Институт химии високомолекулярных соединений НАН Украины,
02160 Киев, Харьковское ш., 48

Золь-гель технология относится к наиболее молодым и перспективным нанотехнологиям. Для установления закономерностей структурообразования в золь-гель нанокompозитах широко используют концепцию фрактальных структур (агрегаты типа массовых и поверхностных фракталов). Температурный интервал эффективного функционирования протонпроводящих мембран составляет от 117°C до 177°C. В настоящее время отсутствуют протонпроводящие материалы для продолжительной эксплуатации в таком температурном режиме. Нами был синтезирован ряд силикофосфатных золь-гель нанокompозитов, которые демонстрируют высокие уровни ионной проводимости при температурах до 140 °C. Высокий уровень проводимости в значительной мере обусловлен наличием высокоразвитой пористой структуры, которая является типичной для золь-гель нанокompозитов. Однако, существенным недостатком силикофосфатов является их низкая стойкость к гидролитической деструкции.

Нами изучена возможность использования в качестве модифицирующих добавок полимерных четвертичных аммониевых солей (полиионенов) различной химической природы.

Рентгенодифракционные данные указывают на широкие возможности варьирования размеров и особенности упорядоченности составных элементов многоуровневой фрактальной структуры органо-неорганических золь-гель силикофосфатных нанокompозитов, а также об определяющем воздействии этих особенностей на уровень функциональной характеристики ионной проводимости в широком диапазоне температур. В случае использования гомогенизации ультразвуком обеспечивается значительное повышение уровней протонной проводимости модифицированных полиионенами золь-гель материалов.

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПРОДУКТОВ
ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА НА ПОВЕРХНОСТИ SiO_2 И $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$**

Сулим И.Я., Борисенко Н.В., Паляница Б.Б.

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина, sulim1981@mail.ru

С применением метода температурно-программированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПД МС) исследованы особенности химических превращений полидиметилсилоксана, адсорбированного на поверхности SiO_2 и $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$.

В качестве компонентов использовали кремнийорганическую жидкость марки ПМС-1000 ("Кремнийполимер", г. Запорожье, Украина); носители: пирогенный кремнезем марки А-380 (КОЭЗ ИХП НАН Украины), ОХ-50 (Degussa) и мезопористый силикагель Si-60 (Merck) с величинами удельной поверхности 342, 54 и 384 м²/г, соответственно, а также цирконийсодержащие кремнеземы ($\text{Zr1} - 5,9\%$, $\text{Zr4} - 15,5\%$ ZrO_2). Образцы $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ были получены методом молекулярного наслаивания ацетилацетоната циркония. Адсорбция ПДМС на поверхности SiO_2 и $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ проводилась из раствора гексана таким образом, чтобы количество адсорбированного ПДМС составляло 40 и 80 % от общей массы образца.

Согласно данным ТПД МС, метан (16 а.е.м.), гексаметилциклотрисилоксан (ГМЦТС) (207 а.е.м.) и ОМЦТС (281 а.е.м.) являются основными летучими продуктами термостимулированных поверхностных химических реакций в вакууме.

Выделение CH_4 для всех образцов происходит в двух температурных интервалах с максимумами 250 - 330 и 620 - 721 °С. Первый наблюдается лишь для $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ и обусловлен взаимодействием полимера с Si – O – Zr или Zr – O – Zr центрами. Интенсивность первого пика возрастает с увеличением содержания циркония от 5,9 до 15,5 % при одинаковом количестве ПДМС (40 масс.%). Второй температурный интервал с $T_{\text{макс}} = 620 - 721$ °С отвечает за взаимодействие ПДМС с кремнеземной матрицей.

Образование ГМЦТС (207 а.е.м.) наблюдается при $T_{\text{макс}} \sim 420 - 509$ °С для $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{ПДМС}$, тогда как для $\text{SiO}_2/\text{ПДМС}$ $T_{\text{макс}} \sim 550$ °С, что свидетельствует об участии в процессе деполимеризации нанесенной цирконийоксидной фазы. Более того, для образцов Zr1/Si-60/ПДМС40 и Zr4/Si-60/ПДМС40 образование ГМЦТС происходит в двух температурных интервалах с максимумами 173 - 197 и 470 - 509 °С, соответственно.

СТВОРЕННЯ НАНОРОЗМІРНИХ ПОЛІМЕРНИХ ШАРІВ НА ПОВЕРХНІ НЕОРГАНІЧНИХ СУБСТРАТІВ ПОЛІМЕРИЗАЦІЄЮ «ВІД ПОВЕРХНІ», ІНІЦІЙОВАНОЇ β -ДИКЕТОНАТАМИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Киця А.Р., Базиляк Л.І., Медведевських Ю.Г.

Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАНУ,
вул. Наукова, 3а, м. Львів-53, 79053, Україна, *bazylyak.l.i@nas.gov.ua*

Серед основних підходів до створення тонких полімерних шарів на молекулярному рівні є попередня функціоналізація поверхні закріпленням на ній реакційних груп, які здатні забезпечити прищеплення до поверхні полімерних молекул. Однак, при використанні відомих способів та ініціаторів мають місце два конкуруючі процеси, а саме, полімеризація, власне, «від поверхні», і побічний процес полімеризації в розчині, що приводить до утворення великої кількості полімеру в ньому; це обмежує, а іноді, практично і унеможливорює, його подальше використання і приводить до нецільового і нераціонального використання мономеру.

Запропоновано проводити попередню функціоналізацію поверхні неорганічного субстрату Al_2O_3 адсорбцією на ньому ацетилацетонату Кобальту (III) ($Co(acac)_3$), який є одночасно ініціатором полімеризації «від поверхні» [1], що дозволяє уникнути побічного процесу полімеризації в розчині і локалізувати процес полімеризації **тільки на поверхні** а, отже, виключити можливість утворення полімеру в об'ємі.

Досліджена полімеризація метакрилових (метилметакрилат (ММА) та 2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА)) мономерів, а також гексафторпропілену (ГФП) від поверхні неорганічного субстрату оксиду *Алюмінію* функціоналізованого ацетилацетонатом Кобальту (III).

Показано, що швидкість полімеризації, а також кількість утвореного на поверхні полімеру, не залежить від концентрації мономера в розчині. Даний факт вказує на локалізацію процесу саме на поверхні функціоналізованого Al_2O_3 , а також на те, що полімеризація відбувається через стадію адсорбції на ній мономера.

Встановлено, що на поверхні Al_2O_3 функціоналізованого $Co(acac)_3$ утворюється 8,4 % мас. полі-ММА, 6,5 % мас. полі-ГЕМА та 3 % полі-ГФП. Відповідно, розраховані товщини шару полімеру складають близько 35 Å для полі-ММА, 25 Å для полі-ГЕМА і 12 Å для полі-ГФП.

[1] А. Р. Киця, Л. І. Базиляк, Ю. Г. Медведевських, В. В. Кочубей Спосіб модифікації поверхні неорганічного субстрату Al_2O_3 // Патент № 88595 – Дата опубл.: 26. 10. 2009. – Бюл. № 20. – 4 стор.

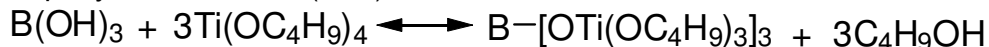
СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ БЛОКИРОВАНИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ ТЕТРААЛКОКСИТИТАНАТАМИ

Кузьменко Н.Я., Кузьменко С.Н., Тополя Е.П.

ГВНЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
пр. Гагарина 8, г. Днепропетровск, *iron_doppler@mail.ru*

Алкоксипроизводные ортотитановой кислоты (индивидуальные и олигомерные) широко используют в качестве исходного сырья для синтеза на их основе титансодержащих аминов – отвердителей эпоксидных смол, гидроксилсодержащих олигоспиртов – сырья для высокопрочных защитных полиуретановых покрытий; в качестве отвердителей теплостойких силоксановых каучуков и резин и т.д. И практически всех случаях, при введении в матрицу полимерного материала атома титана, последние отличаются более высокой прочностью, твердостью, сопротивлением износу, гидрофобностью и рядом других полезных свойств.

Используя метод переэтерификации, взаимодействием борной кислоты (БК) с тетрабутоксититаном (ТБТ) по схеме:



при соотношении БК:ТБТ от 1:3 до 1:1 в молях, синтезированы и охарактеризованы трис-[(трибутоксититанокси)бор] и другие более высокомолекулярные [ω-(бутокси)-титанокси]борсодержащие продукты, которые могут представлять собой не меньший интерес, чем исходные тетраалкоксититанаты.

Выделенные продукты представляют собой светлоокрашенные в желтый оттенок (от подвижных до вязких) жидкости, хорошо растворимые в тех же растворителях, что и индивидуальные алкоксипроизводные титана. Их структура подтверждена элементным и функциональным анализом, молекулярными массами, ИК-спектрами.

БОРСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОЭФИРОСПИРТЫ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТЫ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ДВУХУПАКОВОЧНЫХ КЛЕЕВ

Кузьменко Н.Я., Бугрим М.В., Костина И.В.

ГВНЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
пр. Гагарина 8, г. Днепропетровск, *iron_doppler@mail.ru*

Полиуретановые двухкомпонентные клея, как горячего, так и холодного отверждения широко используют для обеспечения прочного склеивания разнородных и однородных материалов в различных отраслях техники. Однако, проблема повышения прочности формируемого клеевого слоя является постоянно актуальной.

В связи с этим работы по использованию карбофункциональных борсодержащих олигоэфирспиртов (КБОЭС), как спиртовой компоненты для двухупаковочного полиуретанового клея представляют собой как научный, так и прикладной интерес. В качестве КБОЭС использовали олигоспирты, получаемые этерификацией борной кислоты олигоэфирдиолами формулу $\text{HO}-\text{R}'-\text{OOCR}''\text{COO}-\text{R}'-\text{OH}$ при соотношении от 1:1 до 1:3 в молях. В качестве изоцианатной компоненты исследовали форполимеры (аддукты) ТДИ÷ТМП и ДУДЭГ. Композиции готовили в виде 50 мас.% раствора в циклогексаноне. Совмещение компонентов осуществлялось легко, путем гомогенизации в течение 5÷7 мин.

Оценку прочности формируемого клеевого шва осуществляли на деревянных образцах 20х20х60 мм, породы «дуб», в комнатно-сухом состоянии. Подлежащие склеиванию поверхности деревянных образцов промазывали клеевым составом, выдерживали на воздухе 20÷30 мин для удаления растворителя, складывали намазанными поверхностями «крест на крест», помещали в приспособление, обеспечивающее удельное давление 0,1 МПа, выдерживали 24 часа при 20⁰С и термообрабатывали 4 часа при 100⁰С.

Исследовали влияние на прочность склеивания: количества карбофункциональных остатков у атома бора, длины цепи и природы индивидуального диола, кислотной составляющей, соотношения $-\text{NCO}/-\text{OH}$ группам и природы аддукта.

Полученные данные свидетельствуют, что достигаемая в этих случаях прочности клеевых соединений на отрыв колеблется в пределах 4,5÷7,2 МПа, что на 20÷36% выше чем прочности аналогичных клеевых соединений на основе исходных олигоэфиродиолов. Усиление прочностных характеристик обусловлено за счет формирования атомом бора в отвержденном клеевом слое и на границе с субстратом, дополнительной сетки физических координационных взаимодействий с атомами N и O.

АСОЦІАТИВНІ ВЗАЄМОДІЇ У БІНАРНИХ РОЗЧИНАХ ПОЛІМЕТАКРИЛОВА КИСЛОТА – ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ РІЗНОЇ ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ

Бурка О.А., Федущинська Л.Б., Яремко З.М., Солтис М.М.

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна, zyaremko@franko.lviv.ua

Водорозчинні полімери, зокрема поліелектроліти, і поверхнево-активні речовини (ПАР) знаходять широке застосування у вигляді змішаних розчинів, які містять один або кілька полімерів у суміші з однією або кількома ПАР. У залежності від складу компонентів змішані розчини можуть мати різний вплив на властивості дисперсій, зумовлений головно інтенсивністю міжфазної взаємодії у системі та міжмолекулярними (асоціативними) взаємодіями між компонентами. Введення ПАР у розчин полімеру призводить до зміни колоїдно-хімічних властивостей бінарних систем залежно від природи і кількісного співвідношення компонентів суміші.

У цьому повідомленні обговорюють вплив трьох ПАР різної хімічної природи: поліетиленгліколя октилфенілфосфату (Triton N-57) – неіоногенної ПАР з ККМ = 2,77 ммоль/л, лауретсульфонату натрію (Emal-270D) – аніонної ПАР з ККМ = 3,84 ммоль/л і N-алкіл-1,3-пропільдіаміна (Dinoram) – катіонної ПАР з ККМ = 2,50 ммоль/л на водні розчини аніонного поліелектроліту – поліметакрилової кислоти (ПМАК) з молекулярною масою 30000. Досліджено концентраційні зміни поверхневого натягу, питомої електропровідності та оптичної густини розчинів ПМАК, зумовлені добавками ПАР.

У бінарних розчинах ПМАК – Triton N-57 визначальний вклад у зміни поверхневого натягу має ПАР, а у зміни питомої електропровідності – ПМАК. Збільшення концентрації ПАР сприяє утворенню над-молекулярних структур із макромолекул ПМАК і оптична густина розчинів зростає.

У бінарних розчинах ПМАК – Emal-270D надмолекулярних утворень майже не виявлено – у всьому концентраційному діапазоні оптична густина розчинів практично не змінюється. ПАР має визначальний вклад у змінах поверхневого натягу, а питома електропровідність змішаних розчинів залежить як від концентрації ПМАК, так і від концентрації ПАР.

У бінарних розчинах ПМАК – Dinoram формування надмолекулярних утворень та агрегативні процеси протікають найінтенсивніше у порівнянні з іншими розчинами і мають найбільший вплив на питому електропровідність, характер змін поверхневого натягу подібний до бінарних розчинів ПМАК – Triton N-57.

РЕОЛОГІЯ І ФАЗОВА СТРУКТУРА ЗМІШАНИХ РОЗЧИНІВ ПОЛІМЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ І ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Сачко А.¹, Закордонський В.²

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
vzakordonskiy@ukr.net

Відомо, що формування міжмолекулярних асоціатів полімер-ПАР призводить до зміни фазової структури (гетерогенізації) змішаних розчинів і спричинює аномальний характер концентраційної залежності поверхневих та об'ємних властивостей системи. В цьому повідомленні наведено результати досліджень впливу добавок іоногенних (додецилбензолсульфонат натрію ДБСНа, бензетоній хлорид БТХ) та неіоногенних (поліетиленоксид ПЕО-2000, TRITON X-100) ПАР на в'язкість водних розчинів поліметакрилової кислоти (ПМАК).

Установлено, що зростання концентрації неіоногенних ПАР викликає пониження відносної в'язкості розчинів ПМАК, що описується кривою з мінімумом, положення якого співпадає з областю появи окремої мікрофази (помутніння) і відповідає стехіометричному співвідношенню ПМАК/НПАР. Глибина цього мінімуму зростає зі збільшенням вмісту НПАР в розчині. Такий характер концентраційної залежності в'язкості змішаних розчинів ПМАК-НПАР може бути пов'язаний з формуванням компактних стехіометричних асоціатів ПМАК-НПАР гідрофобної природи і подальшим виділенням їх у вигляді окремої макрофази (осаду). Глобулізація макроклубка ПМАК при пониженні рН розчину призводить до посилення гідрофобної взаємодії, інтенсифікації процесів фазового розшарування і пониження в'язкості. Підвищення рН ($\text{pH} > 5$) супроводжується різким наростанням в'язкості, спричиненим руйнуванням полімер-сурфактантних комплексів та посиленням структурованості системи внаслідок розгортання іонізованих макроклубків ПМАК.

Добавка іоногенних ПАР - катіонного БТХ та аніонного ДБСНа супроводжується помітним зростанням в'язкості розчинів. Фактором, який визначає реологічну поведінку змішаних розчинів ПМАК-БТХ є гідрофобізація макромолекул ПМАК внаслідок іонообмінної взаємодії ПМАК та БТХ, що спричинює посилення гідрофобної взаємодії в системі і формування просторової структури коагуляційного типу.

Змішані розчини ПМАК-ДБСНа в усьому дослідженому концентраційному інтервалі залишаються оптично прозорими. Вплив ДБСНа на реологічні властивості проявляється в області міцелярних розчинів ДБСНа ($C_{\text{ДБСНа}} > 10^{-3} \text{ M}$) і виражається у стрімкому наростанні в'язкості змішаних розчинів зі збільшенням концентрації ПАР. "Структуруючий" вплив ДБСНа пояснюється утворенням полімер-сурфактантних асоціатів типу "нитки з перлинами", що супроводжується розкручуванням макроланцюга ПМАК і посиленням структурованості системи.

ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ ПЛАЗМОЛІЗОМ СІРКОВОДНЮ

Знак З.О., Яворський В.Т., Оленич Р.Р.

Національний університет "Львівська політехніка",
м. Львів, вул. С. Бандери, 12, zznak@polynet.lviv.ua

Полімерна сірка належить до класу неорганічних полімерів і характеризується мольною масою в межах від 10^5 до 10^6 . Головно її використовують як вулканізатор у виробництві автомобільних та авіаційних шин, а в останні роки все ширше застосовують у галузі будівельних матеріалів, дорожньому будівництві, технологіях захисту від іонізуючого випромінювання, очищення стоків від іонів важких металів, електрохімічних джерелах струму тощо.

Традиційний метод одержання полімерної сірки, що ґрунтується на швидкісному охолодженні розплаву або парів сірки і дає змогу отримати продукт із невисоким (не більше 60 %) вмістом полімеру. Ця технологія є технологічно та морально застарілою, оскільки є високо енерговитратною, вимагає очищення продукту від низькомолекулярних модифікацій сірки, а також належить до екологічно небезпечних.

Розроблено теоретичні та технологічні засади принципово нової технології полімерної сірки, яка базується на полімеризації атомарної сірки, що генерується внаслідок розкладу сірководню в надвисокочастотній низькотемпературній плазмі. Атомарна сірка належить до бірадикалів, тому за механізмом радикальної полімеризації здатна утворювати лінійні макромолекули сірки. Установлено, що продукт із вмістом полімеру не менше 90 %, який відповідає міжнародним стандартам, утворюється за ступеня розкладу сірководню більше ніж 85 % та швидкості охолодження продуктів плазмолізу понад 80 К/с. Для одержання полімерної сірки з високою стабільністю як в часі, так і за підвищених температур, що необхідно для забезпечення рівномірності вулканізації та повноти використання вулканізатора, в плазмохімічну систему вводили газоподібні алкани та алкени. В плазмовому розряді вони дисоціюють з утворенням відповідних радикалів, які, взаємодіючи із ланцюговими високомолекулярними фрагментами сірки як бірадикалами, стабілізували їх – формувалась стабілізована полімерна сірка. З'ясовано, що контролюючи швидкість охолодження продуктів плазмолізу сірководню, вміст та хімічний склад органічних додатків тощо можна отримувати полімерну сірку із доволі вузьким молекулярно-масовим розподілом. Це дає змогу цілеспрямовано синтезувати полімерну сірку з наперед заданими властивостями для її застосування в конкретній галузі промисловості.

Собівартість полімерної сірки, отриманої вказаним методом, не перевищує 4 тис. грн./т за її ціни на світовому ринку 2,5...3 тис. \$/т.

ВПЛИВ БІОДЕГРАДАЦІЇ НА МОЛЕКУЛЯРНУ ОРГАНІЗАЦІЮ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ТА КРОХМАЛЮ

Мішуров Д.О.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків, вул.Фрунзе, 21, mishurov@kpi.kharkov.ua

Відомо, що здатність полімерів розкладатися і засвоюватися мікроорганізмами залежить від ряду їх структурних характеристик. Найбільш важливими є хімічна природа полімеру, молекулярна маса, розгалуженість макроланцюга (наявність і природа бічних груп)

Не менш значущим чинником, який впливає на біодеградацію, є надмолекулярна структура синтетичних полімерів. Компактне розташування структурних фрагментів напівкристалічних і кристалічних полімерів обмежує їх набрякання у воді і перешкоджає проникненню ферментів у полімерну матрицю. Це утруднює дію ферментів не тільки на головний вуглецевий ланцюг полімеру, але і на біоруйновані частини ланцюга. Аморфна частина полімеру завжди менш стійка до біодеструкції, чим кристалічна.

Тому метою роботи було вивчення біодеградації полімерних плівок на основі полівінілового спирту (ПВС) з додаванням в якості наповнювача крохмалю.

Об'єктами дослідження були: а) плівки з ПВС, які містили в якості наповнювача кукурудзяний крохмаль з розміром зерен 10 мкм у концентрації – 10, 30, 50 мас. % ; б) контроль – плівки з ПВС. Як біологічні об'єкти досліджень використовували тест-культури грибів-біодеструкторів: *Aspergillus niger van Tiegh.*, *Trichoderma viride Pers. ex Gray.*

В результаті теплофізичних досліджень (метод ДСК) встановлено, що після впливу мікроміцетів спостерігається падіння ступеню кристалічності плівок, що пояснюється тим, що при змішуванні наповнювача з синтетичним полімером компоненти суміші утворюють взаємнопроникну сітчасту структуру, яка забезпечує наповненому полімеру ефект додаткової деструкції. Як відомо, наповнювач може скупчуватися в менш впорядкованих областях полімеру. Крім того, густина упаковки макромолекул у граничних шарах системи «полімер-наповнювач» приблизно удвічі менше, ніж у решті об'єму неврегульованої фази полімеру. Тому при знищенні наповнювача бактеріями полегшується доступ мікроорганізмів до менш стійкої по відношенню до біодеструкції області полімеру.

Таким чином у результаті своєї життєдіяльності гриби проникають в структуру полімерної матриці і в процесі споживання наповнювача руйнують надмолекулярну структуру полімерної матриці ПВС, що відображується на зниженні ступеня кристалічності (~на 5%).

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНОКСАЗИНА. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

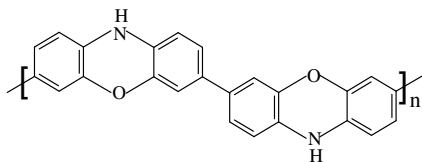
Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н.

Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН),
119991 Москва, Ленинский пр., 29 ozkan@ips.ac.ru

Гетероциклические полимеры феноксазина (ФОЗ), содержащие наряду с атомами азота атомы кислорода, включенные в цепь полисопряжения, впервые получены в условиях химической окислительной полимеризации двумя способами – в водных растворах спиртов (изопропиловый, метиловый, этиловый и *трет*-бутиловый) и в межфазном процессе, где рост полимера осуществляется на границе раздела фаз.

Изучено влияние способа полимеризации, а также концентрации реагентов, их соотношения, температуры и продолжительности реакции на выход и степень полимеризации полифеноксазина (ПФОЗ). Показано, что в межфазном процессе полимеризации ФОЗ разделение мономера и окислителя в органической и водной фазах позволяет получать продукты наибольшей ММ. При изучении окисления ФОЗ установлено, что для получения высокомолекулярных продуктов реакцию необходимо проводить в отсутствие кислоты. При этом выход полимера увеличивается с повышением концентрации мономера. Найдены оптимальные условия синтеза полимеров ФОЗ.

Методами ИК- и УФ-спектроскопии исследована химическая структура полученных полимеров в зависимости от условий синтеза. Рост цепи ПФОЗ осуществляется путем С–С- присоединения в *пара*-положении фенильных колец по отношению к азоту. Показано, что независимо от способа и условий полимеризации (даже при избытке окислителя) в структуре ПФОЗ присутствует только бензоидный амин.



Впервые проведено рентгенографическое исследование фазового состава ПФОЗ в зависимости от способа и условий полимеризации. Установлено, что полученные полимеры являются аморфными независимо от способа и условий полимеризации. Полимеры ФОЗ обладают высокой термостойкостью. Установлено, что основные процессы термоокислительной деструкции ПФОЗ начинаются выше 570°C.

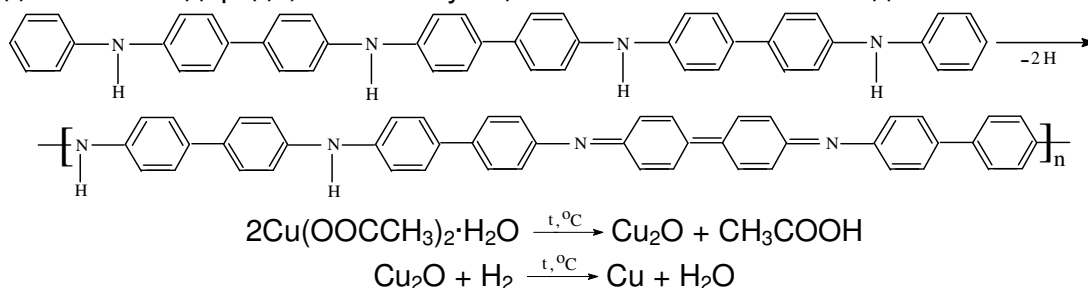
ПОЛИКОНДЕНСАЦІЯ ОЛИГОМЕРОВ ДИФЕНИЛАМИНА С ОБРАЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н.

Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН),
119991 Москва, Ленинский пр., 29 ozkan@ips.ac.ru

Межфазной окислительной полимеризацией дифениламина (ДФА) получен полимер, представляющий собой ароматический полиамин, в котором дифениленовые звенья разделены аминогруппами. Полидифениламин (ПДФА) имеет низкую ММ $(9 - 11) \times 10^3$ и степень окисления не превышает 5%.

Представлены результаты исследования термического превращения ПДФА в присутствии моногидрата ацетата меди $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в условиях ИК нагрева при 150-300°C. Содержание меди $[\text{Cu}] = 10$ мас.% относительно массы полимера без учета кислотного остатка. Методом ИК-спектроскопии установлено, при ИК нагреве ПДФА в присутствии $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 150-200°C происходит рост полимерной цепи и увеличивается степень окисления продукта. Об этом свидетельствует увеличение интенсивности полос поглощения при 812 и 1650 cm^{-1} , характеризующих неплоские деформационные колебания $\delta_{\text{C-H}}$ 4,4'-замещенных ароматических колец и валентные колебания связей $\nu_{\text{C=N}}$ хинодииминных структур. Установлено, что рост полимерной цепи происходит за счет конденсации макромолекул ПДФА, катализируемой моногидратом ацетата меди, с выделением водорода, способствующего восстановлению Cu^{2+} до Cu^0 .



В результате формируется наноструктурированный композитный материал на основе ПДФА и наночастиц Cu, образование которых подтверждено методами просвечивающей электронной микроскопии и РФА. Наночастицы имеют размеры $2 < d < 12$ нм. В зависимости от интенсивности ИК нагрева (150-300°C) можно получать нанокомпозиты, содержащие восстановленную и окисленную медь.

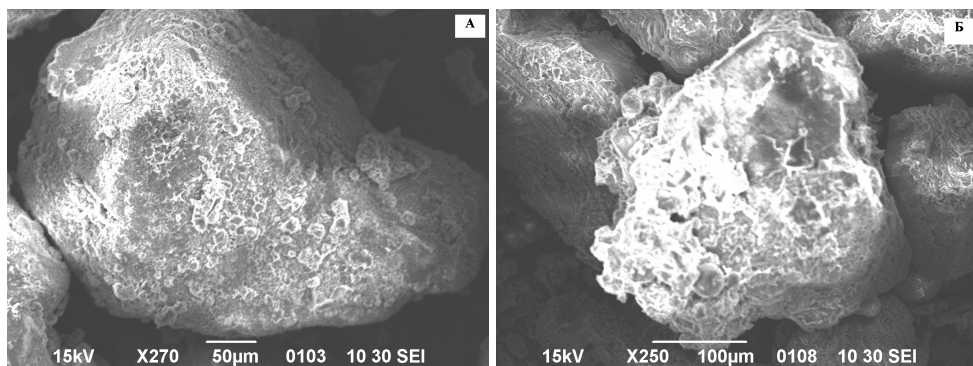
АДСОРБЦІЯ ПАК И ПВПД НА ПОВЕРХНОСТИ КЕРНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Садакбаева Ж.К., Кудайбергенов С.Е.

Лаборатория инженерного профиля,
Казахский Национальный Технический университет имени К. И. Сатпаева,
050013, Алматы, ул. Сатпаева, 22, Казахстан, zhansik_86@mail.ru

Исследован процесс адсорбции водных растворов полиакриловой кислоты (ПАК) и поливинилпирролидона (ПВПД) с концентрацией $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л и молекулярными массами $4,5 \cdot 10^5$ и $3,5 \cdot 10^5$, соответственно, на кернах месторождений Бакланый Северный и Харасан (Западный Казахстан). Предварительно просеянные и расфракционированные образцы кернов месторождения Бакланый Северный имели размеры частиц 45 μm , а месторождения Харасан – 250 μm . Показано, что активация поверхности кернов соляной кислотой значительно увеличивает адсорбцию полимеров по сравнению с необработанной поверхностью.

Морфология поверхности кернов изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа.



Микрофотографии структуры поверхности керна с месторождения Бакланый Северный “до” (А) и “после” (Б) активации поверхности горячей HCl.

Обнаружено, что активированная поверхность керна становится более шероховатой, в ней увеличивается доля активных центров, что в свою очередь способствует лучшей адсорбции полимеров на его поверхности. Изменения в структуре и составе керна после промывки его горячей соляной кислотой подтверждаются и данными рентгенофазового анализа.

Определены изотермы адсорбции и константы уравнений Фрейндлиха, Темкина и Лэнгмюра. Установлено, что изотерма адсорбции полимеров на поверхности кернов хорошо описывается уравнением Фрейндлиха. Полученные результаты представляют интерес для подбора эффективных полимерных реагентов для заводнения с целью увеличения нефтеотдачи пластов.

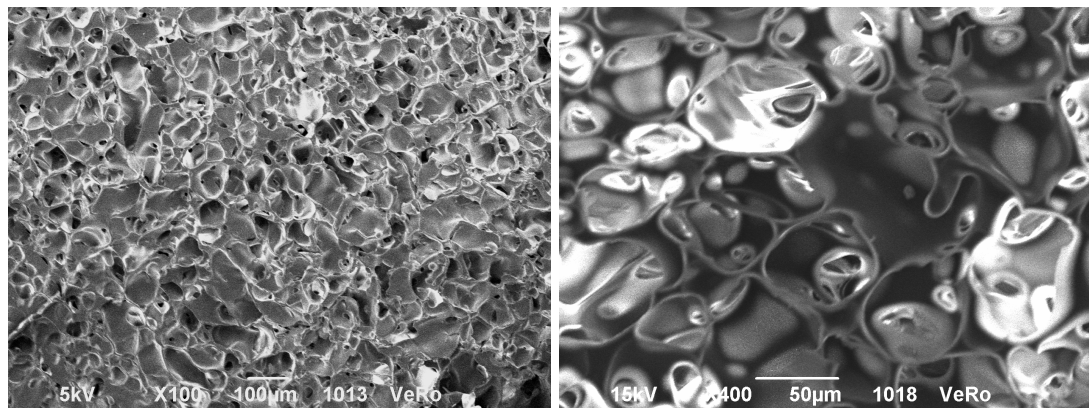
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ АМФОТЕРНЫХ КРИОГЕЛЕЙ

Садакбаева Ж.К., Берилло Д.А., Галаев И.Ю., Кудайбергенов С.Е.

Лаборатория инженерного профиля,
Казахский Национальный Технический университет имени К. И. Сатпаева,
ул. Сатпаева, 22, 050013, Алматы, Казахстан, skudai@mail.ru

Гидрофильные макропористые гетерофазные материалы с взаимопроникающими порами представляют большой интерес с точки зрения их использования в биотехнологии и медицине.

Серия амфотерных криогелей на основе акриламида (ААм), метакриловой кислоты (МАК) и аллиламина (АА) в присутствии метиленбисакриламида (МБАА) синтезированы при температуре минус 12°C в течение 48 ч. Качественный и количественный состав образцов установлен методами ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования. Структура полученных образцов исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Полученные в “крио” условиях гели имеют гетерогенную, губчатую, эластичную морфологию с размерами пор в диапазоне 10-80 мкм.



Микрофотографии структуры поверхности амфотерных криогелей состава ААм:МАК:АА = 20:40:40.

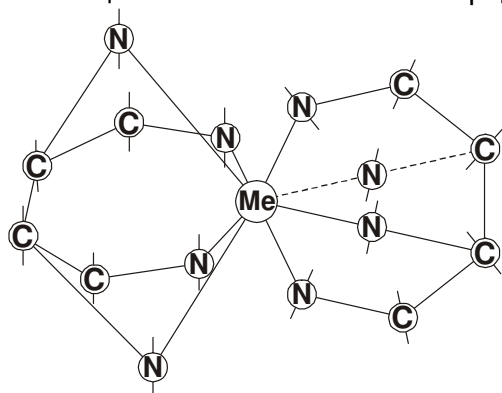
Пористая структура криогелей приводит к быстрому набуханию образцов в воде. Изучена динамика протекания воды через поры криогелей. Показано, что с увеличением содержания кислотных и основных мономеров скорость протекания воды через поры криогелей снижается экспоненциально. По-видимому, это связано с образованием ионных контактов между кислотными и основными мономерами и их ростом, приводящим к сжатию и уменьшению размеров пор образцов. Выявлена концентрационная зависимость влияния количества осмолита на структуру пористости полиамфолитных криогелей. Установлено, что изоэлектрические точки (ИЭТ) криогелей разных составов лежат в области pH 4.

ОКТАДЕНТАТНЫЙ D_2 –ЛИГАНД $\text{ц-C}_8\text{H}_{12}\text{N}_8\text{H}_{16}\text{Me}$: ПЕРЕЧИСЛЕНИЕ И ГЕНЕРАЦИЯ ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

Смоляков В.М., Соколов Д.В., Нилов Д.Ю., Гребешков В.В., Федин Д.М.

Тверской государственный университет, кафедра физической химии,
Россия, г.Тверь, Садовый пер., 32, smolyakov@inbox.ru

Решена задача перечисления и визуализации изомеров замещения макроциклического лиганда $\text{ц-C}_8\text{N}_8\text{H}_{28}\text{Me}$ по теореме Пойа. Операции симметрии группы D_2 (E , $3C_2$) $\text{ц-C}_8\text{N}_8\text{H}_{28}\text{Me}$ индуцируют на множестве мест замещения подстановки, записываемые в виде циклов через символы f_l^α , f_m^β , где $\alpha, \beta, \dots$ – число циклов соответственно порядка $l, m, \dots$: $E = f_1^{28}$, $3C_2 = 3f_2^{14}$. Сумма всех f_l^α ,



деленная на порядок группы, дает цикловой Z -индекс и Φ -функцию: $Z_{D_2} = 1/4(f_1^{28} + 3f_2^{14})$, $\Phi_{D_2} = 1/4\{(h+x+\dots)^{28} + 3(h^2+x^2+\dots)^{14}\}$. Φ -функция вычисляется с помощью подстановок вида $f_l^\alpha = (h^l + x^l + y^l + \dots)^\alpha$ в Z_{D_2} . Коэффициент при $h^k x^l y^m \dots$ в Φ_{D_2} равен числу изомеров замещенного вида $\text{ц-C}_8\text{N}_8\text{H}_k\text{X}_l\text{Y}_m \dots$. Из 3718 семейств для hx – 14 семейств, для hxy – 65, для $hxyz$ – 169 семейств и т.д. Так, для X -замещенных получим:

$\Phi_{D_2} = h^{28} + 7h^{27}x + 105h^{26}x^2 + 819h^{25}x^3 + 5187h^{24}x^4 + 24570h^{23}x^5 + 94458h^{22}x^6 + 296010h^{21}x^7 + 777777h^{20}x^8 + 1726725h^{19}x^9 + 3282279h^{18}x^{10} + 5368545h^{17}x^{11} + 7607691h^{16}x^{12} + 9360540h^{15}x^{13} + 10031724h^{14}x^{14} + \dots + 7hx^{27} + x^{28}$. Группа D_2 не имеет в своем групповом множестве операций 2 рода, поэтому по Φ_{D_2} каждый изомер хирален. Поскольку группы симметрии C_{2h} , C_{2v} изоморфны группе D_2 , количество изомеров макроцикла соответствующего строения то же. Точные сведения о числе и форме (визуализация) изомеров необходимы при формировании файлов изомеров различного строения и построении QSAR-моделей [1].

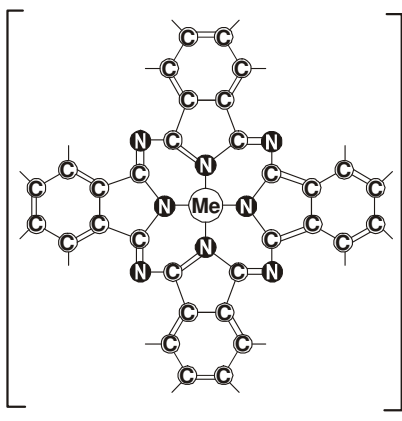
[1] Smolyakov V.M., et al. //Proc. III Intern. Conf. DFMN. M., 2009, p. 388.

ПОЛИМЕРНЫЙ ХЕЛАТ $\mu\text{-C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Me}$: ПЕРЕЧИСЛЕНИЕ И ГЕНЕРАЦИЯ ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

Смоляков В.М., Нилов Д.Ю., Гребешков В.В., Соколов Д.В., Федин Д.М.

Тверской государственный университет, кафедра физической химии,
Россия, г.Тверь, Садовый пер., 32, smolyakov@inbox.ru

На примере соединения Me^{2+} (Zn, Ni, Cd, Cu, Fe) с циклическим амином обсуждаются хелатные полимеры, причины и условия их существования. Решена задача перечисления и визуализации изомеров замещения макроциклического лиганда $\mu\text{-C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Me}$ по теореме Пойа. Операции симметрии группы C_{2v} (E, C_2 , σ_v , σ'_v) $\mu\text{-C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Me}$ индуцируют на множестве мест замещения подстановки, записываемые в виде циклов через символы f_l^α , f_m^β где $\alpha, \beta, \dots$ – число циклов соответственно порядка $l, m, \dots$: $E = f_1^{16}$, $\text{C}_2 = f_2^8$, $\sigma_v = f_2^8$, $\sigma'_v = f_1^{16}$. Сумма всех f_l^α , деленная на порядок группы, дает цикловой Z-индекс и Φ -функцию: $Z_{\text{C}_{2v}} = 1/4(2f_1^{16} + 2f_2^8)$, $\Phi_{\text{C}_{2v}} = 1/2\{(h+x+\dots)^{16} + (h^2+x^2+\dots)^8\}$. Φ -функция вычисляется с помощью подстановок вида $f_l^\alpha = (h^l + x^l + y^l + \dots)^\alpha$ в $Z_{\text{C}_{2v}}$. Коэффициент при $h^k x^l y^m \dots$ в $\Phi_{\text{C}_{2v}}$ равен числу изомеров замещенного вида $\mu\text{-C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{MeH}_k\text{X}_l\text{Y}_m \dots$. Из 231 семейства для h_x – 8 семейств, для h_{xy} – 18, для h_{xyz} – 34, для h_{xyzu} – 37 семейств и т.д. Например, X-замещенные распадаются на семейства $h^{15}x^1$, $h^{14}x^2$, $h^{13}x^3$, $h^{12}x^4$, $h^{11}x^5$, $h^{10}x^6$, h^9x^7 , h^8x^8 , содержащие соответственно



8, 64, 280, 924, 2184, 4032, 5720, 6470 ахиральных изомеров. Результаты генерации важны при создании файлов изомеров замещения новых базисных структур и моделей прогнозирования [1] их свойств на основе разбиения многоугольных чисел треугольника Паскаля.

1. Смоляков В.М. и др. // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и приклад. химии. Москва. 2007. С. 524.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ОТВЕРЖДАЮЩИХ СИСТЕМ С РАЗЛИЧНЫМИ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
ПОЛИДИЕНУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ ФОРПОЛИМЕРОВ МАРОК KRASOL NN**

Пыльнов Д.В., Агаева В.Б., Нистратов А.В., Новаков И.А.

Волгоградский государственный технический университет,
Россия, г. Волгоград, пр.Ленина 28, (ВолГТУ), *nistratov@vstu.ru*

В настоящее время литые композиции на основе жидких каучуков широко применяются для устройства синтетических эластичных покрытий. К свойствам покрытий различного назначения (тренировочные, прыжковые, игровые и т.д.) наряду с высоким комплексом физико-механических показателей предъявляются и специальные требования.

В данной работе исследованы закономерности влияния отверждающих систем с различными функциональными группами на структуру и свойства полидиенуретанов на основе форполимеров марок Krasol NN (22, 23, 25) и сформулированы научные принципы построения рецептур композиций для покрытий с различными свойствами. В качестве аминного отвердителя использовали "Ethacure 300", а в качестве гидроксилсодержащего – глицерин. Следует отметить, что в научно-технических источниках практически отсутствует информация о закономерностях влияния рецептурных факторов на динамические упруго-гистерезисные, релаксационные свойства покрытий на основе форполимеров данных марок. Вместе с тем, в связи с широким практическим применением модифицированных олигодиендиолов (форполимеров) в производстве полимерных композиций, такие данные необходимы для разработки подходов к регулированию динамических свойств покрытий на их основе.

В ходе проведенных исследований обнаружено, что материалы, полученные на основе форполимеров марок Krasol NN (22, 23, 25) с аминным отвердителем "Ethacure 300" (без применения катализатора) не позволяют получать эластичный и пригодный для спортивного применения материал. В то же время композиции на основе форполимеров Krasol NN, отвержденные с помощью глицерина (в присутствии дибутилдилаурината олова), позволяют получать образцы с повышенными физико-механическими показателями ($NCO / OH = 0,75-0,9$). Исследование трехмерной пространственной структуры образцов эластичных покрытий позволило установить, что самое высокое значение M_c наблюдается при соотношении (NCO / OH) = 1,0.

ГІДРОГЕЛЕВІ КОМПОЗИТНІ МЕМБРАНИ ВИСОКОЇ СОРБЦІЙНОЇ ЄМНОСТІ З КОНТРОЛЬОВАНОЮ ШВИДКІСТЮ ВИВІЛЬНЕННЯ РЕЧОВИН

Мельник Ю.Я., Галишин О.З., Скорохода В.Й., Суберляк О.В.

Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013; suberlak@polynet.lviv.ua

Розроблення макромолекулярних систем, зокрема гідрогелевих терапевтичних у вигляді лікувальних композитних полімерних мембран з різного типу наповнювачами і іммобілізованими лікарськими субстанціями є актуальною проблемою хімії та технології ВМС.

Розроблений метод формування композитних гідрогелевих мембран на основі полівінілпіролідон-(мет)акрилатних композицій методом полімеризаційного наповнення, коли мембрана формується в процесі полімеризації композиції, наповненої сорбційно-активним наповнювачем, що дозволяє суміщати стадію синтезу полімеру зі стадією формування плівки. Як наповнювачі в дослідженнях використані розроблений у НУ „Львівська політехніка” сорбційно здатний гранульний кополімер „Сферогель” та синтетичні гідроксіапатит та цеоліт.

Плівкові гідрогелі на основі кополімерів (мет)акрилатів і водорозчинних полімерних матриць відзначаються широким спектром міцнісних і дифузійно-транспортних характеристик [1]. Введення до складу гідрогелів полівінілпіролідону (ПВП) надає їм підвищеної біосумісності і тромборезистентності [2], що відкриває широкі можливості для використання цих матеріалів у медицині, зокрема при контакті з живими тканинами. Полімеризаційне наповнення полімерних гідрогелів дозволяє отримувати композиційні матеріали з рівномірним розподіленням сорбованої речовини у полімерній матриці без застосування складних технологічних операцій [3].

Досліджено фізико-механічні і сорбційно-десорбційні властивості синтезованих композитних плівок. Виконані дослідження вивільнення модельних речовин та ліків через синтезовані композитні мембрани підтвердили, що параметри масоперенесення можна змінювати в широких межах їх композиційним складом, вмістом і кількістю наповнювача, а також товщиною плівки. Мембрани на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилат-ПВП, наповнені „Сферогелем”, характеризуються підвищеною дифузійною проникністю, що свідчить про участь сорбційноздатних дрібнодисперсних гідрогелів у мембранному масоперенесенні.

1. Suberlyak O.V., Skorokhoda V.J., Melnyk J.J., Engineering of Biomaterials. – 2009. – Vol. XII (86). – P. 5-8.

2. Suberlyak O.V., Melnyk J.J., Baran N.M., Engineering of Biomaterials. – 2007. – Vol. X (63-64). – P. 18-19.

3. Суберляк О.В., Гриценко О.М., Орлова А.М., Скорохода В.Й., Вісник НУЛП "Хімія, технологія речовин та їх застосування". - 2003. - № 488. - С. 300-303.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН-МЕТАКРИЛАТ ЗА УЧАСТЮ МЕТАЛЕВОЇ ПОВЕРХНІ

Суберляк О.В., Гриценко О.М., Гіщак Х.Я., Фещур Х.І.

НУ "Львівська політехніка",
вул. С.Бандери, 12, м.Львів, 79013, *christinah@yandex.ru*

Дослідження механізмів перебігу реакцій полімеризації завжди було актуальною проблемою, оскільки розроблення технології прогнозованого синтезу полімерів, регулювання їх структури і властивостей базуються на закономірностях їх синтезу. В роботі досліджено кінетичні закономірності одержання композитних гідрогелевих матеріалів кополімеризацією гідроксиетилметакрилата (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП) в присутності порошків металів та їх стопів. Полімерні композиційні металогідрогелі одержували введенням у вихідну композицію дрібнодисперсних порошків металів різної природи – Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, стоп Fe-Co (розмір частинок 1-50 мкм). Отримані закономірності (ко)полімеризації ПВП-ГЕМА композицій у присутності металевої поверхні відображають вплив композиційного складу, природи, вмісту та дисперсності металу, умов реакції на швидкість процесу та вихід полімеру. Аналізуючи кінетичні параметри полімеризації, відзначено високу реакційну здатність системи ПВП-мономер-метал, що пояснено активуючою взаємодією між компонентами у вихідній композиції через їх комплексоутворення. У зв'язку з цим, в роботі проведені інструментальні дослідження з метою експериментального визначення наявних комплексів та їх структури. Комплексоутворення в системі ГЕМА-ПВП-метал є рушійним чинником реакції полімеризації. Стадії полімероутворення передують стадія адсорбції, або фіксації мономеру та ПВП на поверхні металу. Величину адсорбційної взаємодії оцінювали за утворенням поверхневого шару на металевій поверхні, зміною кута змочування та поверхневого опору. Методами ТГ, ДТА, ІЧ спектро-скопії та ЯМР підтверджено утворення комплексу з перенесенням заряду між ПВП і ГЕМА, а також доведено комплексоутворення в системі ПВП-Ме, ГЕМА-Ме внаслідок чого відбувається формування прищепленого сітчастого кополімеру при кімнатній температурі на повітрі. За допомогою пакету програм Chem 3D (з урахуванням ковалентних, торсійних, електростатичних взаємодій) проведені розрахунки, які дали можливість підтвердити механізм кополімеризації ПВП з (мет)акрилатами через стадію їх комплексоутворення між компонентами вихідної композиції за участі металу, а також отримати зміни енергетичних, структурних параметрів та геометричних характеристик молекул і їх комплексів.

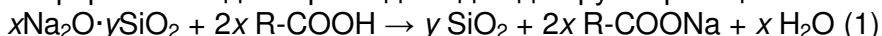
ПОЛІМЕРНІ МІКРОКАПСУЛИ З МІНЕРАЛЬНИМ ЯДРОМ ТА ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОЮ ОБОЛОНКОЮ

Шевчук О.М., Букартик Н.М., Чобіт М.Р., Монцібович Р.О., Токарев В.С.

Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С.Бандери, 12, м.Львів, 79013, oshevch@polynet.lviv.ua

Мікрокапсулювання є одним із сучасних напрямків високих технологій, що останнім часом інтенсивно розвивається. Причому, мікрокапсули (МК) з функціоналізованою поверхнею викликають значну увагу у зв'язку з можливістю регулювання їх поверхневих властивостей. Стратегічно мікрокапсулювання певної речовини можна реалізувати двома шляхами – або сформувати оболонку на твердих або рідких частинках речовини, яку необхідно капсулювати, або спочатку одержати порожнисту мікрокапсулу і потім заповнити її порожнину потрібною для капсулювання речовиною.

Дана робота присвячена розробці способу одержання полімерних МК з мінеральним ядром шляхом поєднання процесу формування полімерної оболонки мікрокапсул на основі реакційних функціональних кополімерів (ФК) з певним співвідношенням функціональних груп (пероксидних, карбоксильних, нітрильних) та синтезу ядра МК (мікрочастинки SiO_2) з допомогою золь-гель методу. Формування МК проходило в дві стадії. Спершу була отримана дисперсія водного розчину рідкого скла ($x\text{Me}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$) в розчині ФК в органічному розчиннику. Для отвердження ядра мікрокрапель (тобто формування мікрочастинок SiO_2) була використана золь-гель технологія. Процес проходив в результаті взаємодії силікату зі слабкою кислотою (оцтова, бензойна, олеїнова) при її прикапуванні до попередньо сформованої дисперсії відповідно до брутто-реакції:



В результаті були отримані сферичні мікрочастинки SiO_2 інкапсульовані оболонкою на основі ФК. Як свідчать одержані дані, змінюючи природу оболонкоутворюючого полімеру і кислоти та умови процесу, даним методом можна отримувати МК з регульованим розміром ($10 \div 50 \text{ мкм}$) та низьким коефіцієнтом полідисперсності ($k_{\text{pol}} = 1,1 \div 1,2$). Було досліджено процеси цілеспрямованої функціоналізації поверхні МК шляхом прищепленої полімеризації вінільних мономерів, ініційованої за рахунок пероксидних фрагментів, локалізованих в полімерній оболонці МК, і показано, що полімеризаційний процес має деякі особливості, обумовлені присутністю дисперсної фази в реакційній системі та іммобілізацією ініціатора на межі розділу фаз.

ФОТООКИСНЮВАЛЬНЕ СТАРІННЯ ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПЛІВОК ПРИСКОРЕНОГО РОЗКЛАДУ

Рибкіна С.П., Шостак Т.С., Пахаренко В.А.

Київський національний університет технологій та дизайну,
01011, м.Київ, вул. Немировича-Данченко 2., fishkina@bk.ru

Накопичення полімерних відходів в оточуючому середовищі вимагає створення полімерних матеріалів прискореного розкладу. Проведені дослідження довели, що введення солей перехідних металів в поліолефіни зменшують термін розкладу упаковки. Відомо, що основною причиною старіння полімерного матеріалу є опромінення сонячною радіацією.

Метою роботи було вивчення чутливості поліетиленових композиційних плівок до опромінення УФ світлом.

Зразки композиційного матеріалу на основі ПЕВТ марки 15803-020 з концентратом домішок (3 % мас. кополімеру етилену та вінілацетату з 14% вінілацетатних груп, 1% мас. стеарату кобальту та 1 % мас. лимонної кислоти) отримували на вальцях Battaggion SpR (Італія), температура на гарячому и холодному валках коливалась в межах 130-145°C та 125-130°C відповідно, ширина зазору 0,85-0,95 мм.

Плівкові зразки піддавали дії випромінювання ртутно-кварцевої лампи ДРТ-1000 в атмосфері повітря. За ІЧ-спектрами плівок визначали ступінь кристалічності плівок в залежності від інтенсивності опромінення. В якості «кристалічної» була обрана смуга поглинання при 720 cm^{-1} . Показано, що опромінення та процеси фотоокиснювальної деструкції, які при цьому відбуваються, призводять до зниження ступеня кристалічності, «аморфізації» зразка.

На ІЧ-спектрах опромінених зразків з'являється смуга 1720 cm^{-1} , що ідентифікує C=O групи та смуга меншої інтенсивності при 1596 cm^{-1} , що відповідає карбоксилатним групам.

Проведені віскозиметричні дослідження підтверджують перебіг деструктивних процесів при УФ-опроміненні, про що свідчить закономірне зниження середньов'язкісної молекулярної маси.

За результатами обрахунку кривих термогравіметричного аналізу методом Фрімена-Керола було визначено енергію активації розкладу (E_a) в залежності від інтенсивності УФ-випромінювання. Спостерігалось закономірне зниження E_a зі збільшенням часу опромінювання. За допомогою визначених E_a пропонується метод прогнозування терміну подальшого розкладу опромінених плівок. В основу модельних уявлень для цих розрахунків покладено рівняння Арреніуса для константи швидкості розкладу.

ВПЛИВ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМАХ 2-ГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН-СОЛІ МЕТАЛІВ НА КІНЕТИКУ ЇХ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Шекета М.Л., Суберляк О.В., Кузь Н.І.

Національний університет "Львівська політехніка",
79013, м.Львів, вул. С. Бандери, 12, suberlak@polynet.lviv.ua

Дослідження фотополімеризації 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) у присутності полівінілпіролідону (ПВП) з використанням солей FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CuCl_2 , Cu_2Cl_2 , CoCl_2 , AgNO_3 показали високу фотоактивність композицій з йонами Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ при вмісті їх солей 0,01-0,02% мас. і дали можливість передбачити залежність fotocутливості даних систем від здатності їх складових до комплексоутворення [1].

У цьому зв'язку в роботі досліджувалась комплексотвірна здатність систем ГЕМА-ПВП-йон металу та її вплив на фотополімеризаційну активність вказаних композицій.

Комплексоутворення вивчали методом фотоколориметрії в діапазоні довжин хвиль 315-490 нм. Встановлено, що для систем ПВП- Fe^{3+} і ПВП- Fe^{2+} екстремуми оптичної густини в ультрафіолетовій області спостерігаються при концентрації солі 0,02% мас. Саме для такого вмісту солей заліза (II) і (III) зафіксовані найвищі значення конверсії при максимальних швидкостях полімеризації ПВП-ГЕМА-композицій [1]. Для системи ПВП- Cu^+ екстремум оптичної густини в УФ-області та екстремум максимальної швидкості полімеризації зафіксовані для вмісту солі Cu (I) 0,01 % мас. Фотоколориметричні криві систем ПВП- Co^{2+} характеризуються плавним переходом до максимумів оптичної густини в межах концентрацій 0,01-0,02 % мас., що добре корелює з кінетикою процесу. Відмінністю кривих фотоколориметрії для кобальтвмісних систем є зменшення величини оптичної густини, що може пояснюватись особливістю структури комплексу ПВП- Co^{2+} , на відміну від інших металів. Визначені константи комплексоутворення для досліджуваних систем ($K_K < 5$) можуть бути доказом ініціювання фотополімеризації ПВП-ГЕМА-композицій утвореними комплексами.

Одержані результати можуть бути використані для створення продуктивних технологій синтезу матеріалів з новими властивостями.

1. О.В.Суберляк, М.Л.Шекета, В.Є.Левицький. Полівінілпіролідон-2-гідроксіетилметакрилатні кополімери. Особливості одержання фотополімеризацією з використанням солей металів // Ж-л "Хімічна промисловість України". – 2007.- №4. – С.38-41.

ГЕТЕРОФАЗНІ ПРОЦЕСИ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ВІНІЛОВИХ МОНОМЕРІВ В ПРИСУТНОСТІ АКТИВНОЇ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ

Хром'як У.В., Наконечна Н.М., Левицький В.Є.

Національний університет «Львівська політехніка»
79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, ulanajukovska@gmail.com

Гетерофазні процеси полімеризації вінілових мономерів відзначаються впливом фізико-хімічних чинників, пов'язаних з наявністю межі фаз, на кінетичні закономірності процесу, структуру і властивості синтезованих полімерів.

У даній роботі встановлені фізико-хімічні і технологічні закономірності емульсійної полімеризації (мет)акрилатів, стиролу, вінілацетату в присутності водорозчинного поверхнево-активного полівінілпіролідону (ПВП), який виконує в даній системі функції полімерної матриці і емульгатора, а також бере активну участь в ініціюванні процесу полімеризації через утворення комплексу з перенесенням заряду з подвійним зв'язком мономеру. На підставі ІЧ спектроскопічних і фотоколориметричних досліджень підтверджено утворення прищеплених кополімерів ПВП. На ефективність і ступінь прищеплення суттєвий вплив мають природа мономеру, молекулярна маса ПВП та концентраційні і температурні чинники. Найвища конверсія та швидкість спостерігаються для більш гідрофільних мономерів: вінілацетату і метилметакрилату (ММА), а найнижчі – для гідрофобних: стиролу і бутилакрилату.

Синтезовані прищеплені кополімери ПВП відзначаються високою сорбційною здатністю відносно цілого ряду речовин різної природи, зокрема, амінокислот, гепарину, йоду, солей металів змінної валентності тощо, що суттєво розширює сфери їх використання.

У цей же час, синтезовані емульсійною полімеризацією кополімери ПВП були використані, як активна полімерна матриця для створення адгезійних полімер – мономерних композицій, здатних тверднути при кімнатній температурі. Полімеризація ММА в присутності дрібнодисперсних кополімерів ПС-пр-ПВП і ПММА-пр-ПВП відбувається з високою швидкістю і ступінь конверсії мономеру становить 85-98% за 10-40 хв. Встановлено, що на процес полімеризації і властивості матеріалів впливають співвідношення фаз, природа і вміст комономеру (гліцидилметакрилат, вінілпіролідон, гідроксіетилметакрилат, диметилакриловий естер гліколю) та наповнювача (оксиди алюмінію і сіліцію). Одержані матеріали відзначаються високими експлуатаційними властивостями, а саме твердістю, теплостійкістю, адгезією до різних підкладок і можуть бути використані як клеєві композиції холодного тверднення.

СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДОВ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИИ

Белошенко В.А., Возняк А.В., Возняк Ю.В.

Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина НАН Украины,
83114 Донецк, ул. Р. Люксембург, 72, bel@hpress.fti.ac.donetsk.ua

В последние годы значительный интерес вызывают методы интенсивной пластической деформации (ИПД) [1]. Одним из них является равноканальная многоугольная экструзия (РКМУЭ) [2]. Особенностью РКМУЭ является возможность накопления больших пластических деформаций за один цикл процесса. Известно, что комбинацией различных методов твердофазной обработки полимеров можно обеспечить формирование у них повышенного уровня деформационно-прочностных характеристик, недостижимого при одностадийном процессе [3]. Аналогичный результат можно ожидать в случае совмещения методов ИПД с традиционными методами твердофазной экструзии.

В настоящей работе на примере полиамида-6, полиэтилена высокой плотности, политетрафторэтилена исследовано влияние комбинированной деформации, включающей экструзию через фильеру (ЭФ) и РКМУЭ в различной последовательности, на структуру и свойства кристаллизующихся полимеров.

Показано, что лучший комплекс физико-механических характеристик позволяет сформировать деформация по схеме ЭФ-РКМУЭ. Наблюдается существенное повышение упругих и прочностных свойств кристаллизующихся полимеров при сохранении на высоком уровне их пластических характеристик. Деформирование по указанной схеме приводит к формированию анизотропной ориентированной структуры. Увеличение экструзионного отношения при ЭФ, интенсивности деформации и величины накопленной деформации способствует уменьшению анизотропии микротвердости и дисперсии микротвердости по различным сечениям экструдатов. Результаты исследований объясняются с привлечением данных сканирующей электронной микроскопии.

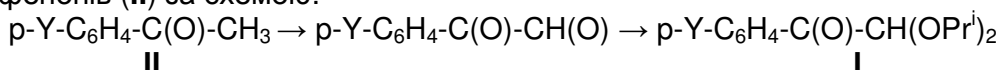
1. R. Boulahia, J.M. Gloaguen, F. Zairi et al. *Polymer*, **50**, 5508 (2009).
2. V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, *Polym. Eng. & Sci.*, **50**, 1000 (2010).
3. R. Endo, K. Jounai, H. Uehara et al., *J. Polym. Sci.*, **36B**, 2551 (1998).

ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК МІЖ ФОТОІНІЦІЮВАЛЬНОЮ АКТИВНІСТЮ ЗАМІЩЕНИХ У ФЕНІЛЬНЕ КІЛЬЦЕ 2,2-ДІІЗОПРОПОКСИАЦЕТОФЕНОНІВ ТА ХІМІЧНИМ ЗСУВОМ ЇХ ЯДЕР ВУГЛЕЦЮ КАРБОНІЛЬНОЇ ГРУПИ

Мізіук В.Л., Шибанов В.В.

Українська академія друкарства,
Львів, вул. Під Голоском, 19, vsh@uad.lviv.ua

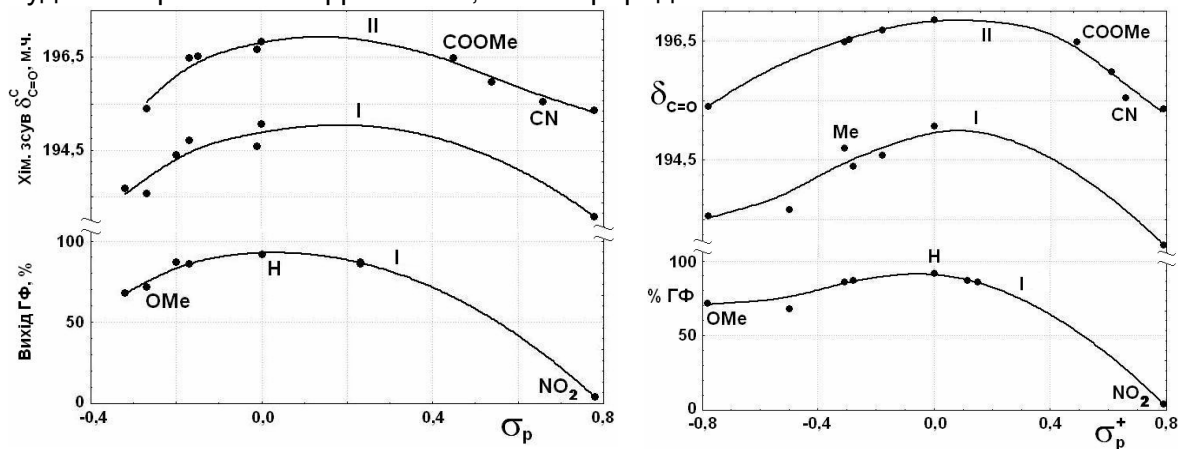
2,2-діізопропоксиацетофенон (Ia) є ефективним фотоініціатором радикальної полімеризації метакрилатних мономерів та олігомерів. Цікаво дослідити зміни фотоініціувальної активності Ia при введенні деяких хімічних замісників Y різної природи в пара-положення фенільного кільця. Пара-заміщені 2,2-діізопропоксиацетофенони (Ib-I) були синтезовані з пара-заміщених ацетофенонів (II) за схемою:



де Y = H (a), p-CH₃ (b), p-(CH₃)₂CH (c), p-C₆H₅ (d), p-Cl (e), p-Br (f), p-I (g), p-CH₃O (h), p-C₆H₅O (i), p-NO₂ (k), p-OH (l).

Фотоініціувальну активність (ФІА) фотоініціаторів (I) оцінювали за величиною швидкості полімеризації метилметакрилату в двокомпонентній системі або за величиною гель-фракції стандартних композицій, котрі опромінювали УФ-світлом з довжиною хвилі 365 нм.

Вивчена порівняльна ФІА сполук (I) і встановлено зв'язок між нею та параметрами замісника, які характеризують його природу: константами Гаммета σ_p та Брауна σ_p^+ . Обидві залежності не є лінійними, швидше вони описуються гаусівськими кривими, де найвищими точками є фотоініціувальна активність незаміщеного кетоацеталу (Ia). На рисунках наведені графіки залежності ФІА, а також залежностей хімічних зсувів ядер атомів вуглецю карбонільної групи ($\delta_{C=O}$) сполук I і II (крім Y = Hal) від констант σ_p та σ_p^+ . Подібна форма кривих дозволяє припустити, що основним фактором, який впливає на величину ФІА сполук I, є будова їх фенільного фрагмента, тобто природа замісників.



ВПЛИВ КІЛЬКОСТІ ТА ДОЗУВАННЯ ПЕРОКСИДНОГО ІНІЦІАТОРА НА СИНТЕЗ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ОЛІГОМЕРІВ

Кічура Д.Б., Піх З.Г.

Національний університет "Львівська політехніка",
79013 Україна, м. Львів, вул. С.Бандери, 12, yurakurtash@polynet.lviv.ua.

Піроліз вуглеводневої сировини з метою одержання етилену та пропілену – один з найвідоміших процесів нафтопереробки. При його проведенні, поряд з основними продуктами, утворюється значна кількість побічних продуктів, а саме, рідких продуктів піролізу (РПП). Своєрідність хімічного складу РПП, наявність в них чималої кількості реакційноздатних дієнових та алкенілароматичних вуглеводнів робить їх потенційною сировиною для одержання реакційноздатних олігомерів (РО). Для синтезу таких РО застосовують коолігомеризацію вуглеводневих фракцій РПП, як з участю ініціатора так і без його застосування. Як ініціатори використовують різні класи пероксидних сполук, які дозволяють зменшити температуру проведення процесу або його тривалість. Тому постає необхідність дослідити та визначити оптимальні умови проведення процесів синтезу РО з функціональними групами та можливі шляхи їх подальшого застосування.

Одним з перспективних методів синтезу РО з кінцевими функціональними групами є олігомеризація олефіновмісних фракцій РПП у присутності азоініціаторів з відповідними: епоксидними, кислотними чи гідроксильними групами. Недоліком цього процесу є: по-перше синтез самого ініціатора, по-друге – використання значної кількості розчинника, оскільки такі ініціатори нерозчинні у РПП, по-третє – чимала тривалість 20 ... 50 год, до переваг слід віднести високу молекулярну масу та світле забарвлення синтезованих РО.

Вплив розподілу ініціатора на вихід та основні фізико-хімічні характеристики синтезованих РО вивчали, проводивши олігомеризацію фракцій РПП дозуючи розчин ініціатора рівними порціями через певні проміжки часу. На початку процес відбувається дуже інтенсивно, приріст густини олігомеризату складає $55 \dots 75 \text{ кг/м}^3$ за годину. Слід зауважити, що визначальним фактором є концентрація ініціатора – $0,02 \dots 0,08 \text{ моль/л}$ у дозуючому розчині, хоча концентрація $0,08 \text{ моль/л}$ не сприяє інтенсивному збільшенню густини олігомеризату та відповідно виходу РО. Отже, одержання високого виходу РО при порційному додаванні розчину ініціатора забезпечує висока концентрація ініціатора у дозуючому розчині при його додаванні та наявність мономерів, які інтенсивно взаємодіють між собою, при постійному додаванні розчину ініціатора через рівні проміжки часу.

THE TECHNOLOGICAL ASPECTS OF THE ESTERIFICATION PROCESS OF DICARBONIC ACIDS WITH ALCOHOLS

Kichura D.B., Himchak Y.V., Doroshenko H.S.

State University "Lviv Polytechnics",
S. Bandera Str., 12, Lviv, 79013, Ukraine, yurakurtash@polynet.lviv.ua.

The literature on esterification of acid with alcohol reveals that the ion-exchange resin catalyst is commonly used compared to mineral acid catalysts due to some advantages, like catalyst separation, minimizing corrosion problems etc. The kinetics of esterification of monocarbonic acid with alcohol in presence of ion exchange resin for recovery of dilute acid from wastewater is reported by some authors. Then observed that both diffusion and the chemical reaction were partially controlling the overall reaction rates. The reaction was found to be second order in acetic acid and zero order in methanol. Others authors found some especially combination to be effective as a catalyst for the aqueous phase reaction of acetic acid and methanol at lower reactant concentrations. They found that the internal mass transfer resistance was not significant. A kinetic equation was developed and used in the design of a catalytic distillation column.

From the published works survey, it was observed that the kinetics of esterification of acetic acid with alcohol $C_2 - C_5$ fusel oil has been investigated extensively. It is well known that a homogeneous esterification always occurs even in the presence of solid acidic ion-exchange resin catalysts. Though, there are many studies on the esterification of acetic acid with methanol in the presence of ion exchange resin catalysts, there are no studies wherein the simultaneous homogeneous and heterogeneous reactions have been taken into consideration. In the present work, the example of an esterification reaction, which simultaneously occurs homogeneously in the liquid phase and heterogeneously at the catalyst surface, has been analyzed. Theoretical models incorporating the mass transfer effects for the overall rate of reaction has been developed. Experimental studies on homogeneous reaction were carried out over a temperature range of 313 – 393 K. For the heterogeneous catalytic esterification reaction, the effect of temperature, catalyst loading, and catalyst particle size and reactant concentrations on the initial rate of reaction were also studied in a temperature range of 343 – 513 K. These data were used to develop intrinsic kinetics of homogeneous and heterogeneous reactions. The technological aspects of the esterification process of maleinic and fumaric acid with ethanol and bytanols under conditions of azeotropic water distillation have been thoroughly investigated; the influence of reagents ratio, alcohol nature on technological parameters of process are studied.

ДИСПЕРСІЙНА КООЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ФРАКЦІЇ C₉ З ВИКОРИСТАННЯМ ДИ-ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИДУ

Оробчук О.М., Харів І.О., Курташ Ю.А., Субтельний Р.О.

Національний університет „Львівська політехніка”,
Львів-79013, вул. С. Бандери 12, subtelnyy@ukr.net

В умовах сьогодення необхідною умовою забезпечення рентабельності хімічного виробництва є кваліфіковане використання побічних продуктів хімічних перетворень. Так, у процесі піролізу вуглеводневої сировини при виробництві етилену утворюється значна кількість побічних продуктів, так званих рідких продуктів піролізу (РПП). Це складна суміш різноманітних вуглеводнів: олефінів, ароматичних та вінілароматичних сполук. В Україні та ряді інших країн вони використовуються для одержання коолігомерів, відомих під назвою нафтополімерні смоли. Такі продукти застосовуються, зокрема, у антикорозійних та захисних покриттях.

Коолігомеризація РПП з використанням ди-трет-бутилпероксида (ДТБП), що використовується у промисловості (ТОВ „Карпатнафтохім”, м.Калуш, Ів.-Франківська обл.) передбачає високу температуру процесу 180...200 °С. Одним із варіантів зменшення енергозатрат, за рахунок пониження температури реакції є застосування дисперсійного методу коолігомеризації.

Нами запропоновано використовувати суспензійну коолігомеризацію фракції C₉ РПП із застосуванням розчинного у мономері ініціатора – ДТБП, із використанням води як дисперсійного середовища та полівінілового спирту у якості стабілізатора суспензії.

Зазначений метод коолігомеризації дозволяє проводити процес при суттєво нижчих температурах (60...80 °С) при цьому одержується продукт із співставимим виходом (у порівнянні з промисловим методом), та суттєво нижчим показником кольору, що дозволяє розширити сферу використання коолігомерів.

Окрім цього, даний метод дозволяє суттєво спростити та здешевити стадію отримання кінцевого продукту, оскільки відпадає необхідність у використанні енергоємких стадій дистиляції олігомеризату.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЕРЕХІД В СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ТЕТРАЕТОКСІСИЛАНУ

Демчина О.І., Євчук І.Ю., Голдак О.С., Хованець Г.І., Медведевських Ю.Г.

Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3а, Львів, 79053, hop_vfh@ukr.net

Можливість одержання за допомогою золь-гель процесу нанокомпозиційних полімеркремнеземних матеріалів з наперед заданими властивостями стимулює науковий інтерес до вивчення закономірностей золь-гель перетворення.

Нами досліджена реологічна поведінка систем на основі тетраетоксісилану в області золь-гель переходу. Гелеутворення в системах $\text{TEOS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_3\text{PO}_4$ відбувалось при $30-45^\circ\text{C}$. Динамічна в'язкість золь-гель систем вимірювалась ротаційним віскозиметром RHEOTEST 2.1 при швидкості обертів робочого циліндра 5/9-243 об/хв. Згідно [1] були визначені пружна η_s і фрикційна η_0 складові в'язкості (Рис. 1).

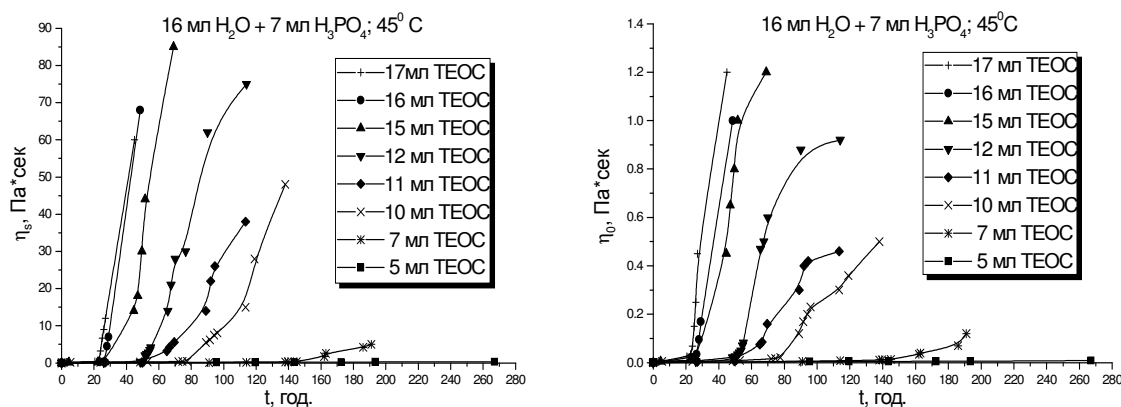


Рис.1. Залежність пружної і фрикційної складових в'язкості системи $\text{TEOS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_3\text{PO}_4$ від часу при зміні вмісту ТЕОС

Встановлено, що час гелеутворення, який відповідає різкій зміні нахилу кривих $\eta_s(t)$ і $\eta_0(t)$, що вказує на утворення перколяційного кластера, зменшується із збільшенням вмісту ТЕОС в системі. При вмісті ТЕОС 5 мл в 80 мл розчину гелеутворення не відбувається, що дозволяє встановити нижню концентрацію ТЕОС в якості порогу утворення перколяційного кластера. Збільшення температури веде до значного прискорення процесу гелеутворення.

[1] Conformation of Macromolecules: Thermodynamic and Kinetic Demonstrations // Ed. Yu.G. Medvedevskikh, S.A. Voronov, G.E. Zaikov. Nova Science Publishers. N.Y. 2007, pp. 145 – 157.

КІНЕТИКА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ БІФУНКЦІЙНИХ (МЕТ)АКРИЛАТІВ ДО ГЛИБОКИХ КОНВЕРСІЙ. СПІВСТАВЛЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ І РОЗРАХУНКОВИХ ДАНИХ

Хованець Г.І., Євчук І.Ю., Медведевських Ю.Г.

Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79053, Львів, Україна, *hop_vfh@ukr.net*

Кополімеризація різних по природі і функційності мономерів дозволяє одержувати полімерні матеріали з новими властивостями, не притаманними вихідним компонентам. Однак, систематичні експериментальні дослідження кінетики кополімеризації до глибоких конверсій і їх теоретичний опис практично відсутні.

Тому нами методом лазерної інтерферометрії вивчена кінетика фотоініційованої кополімеризації біфункційних мономерів 1,6-гександіолдіакрилату (ГДДА) та триетиленглікольдиметакрилату (ТГМ-3) при мольних співвідношеннях компонентів 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 і 1:4 в тонких шарах до глибоких конверсій залежно від концентрації фотоініціатора 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-ону (IRGACURE 651) (1 і 2 % мол.) та інтенсивності УФ-опромінення (7, 17 і 48 Вт/м²). На основі аналізу масиву експериментальних даних була запропонована загальна кінетична модель згідно концепції мікрогетерогенності полімеризаційної системи.

Для перевірки кінетичної моделі проведено співставлення експериментальних кінетичних кривих і розрахункових за допомогою інтегрування системи диференціальних рівнянь методом Рунге-Кутта четвертого порядку в пакеті Mathcad 2000 Professional. Як видно із представлених на рис. кінетичних кривих, якісно розрахункові криві ідентичні експериментальним.

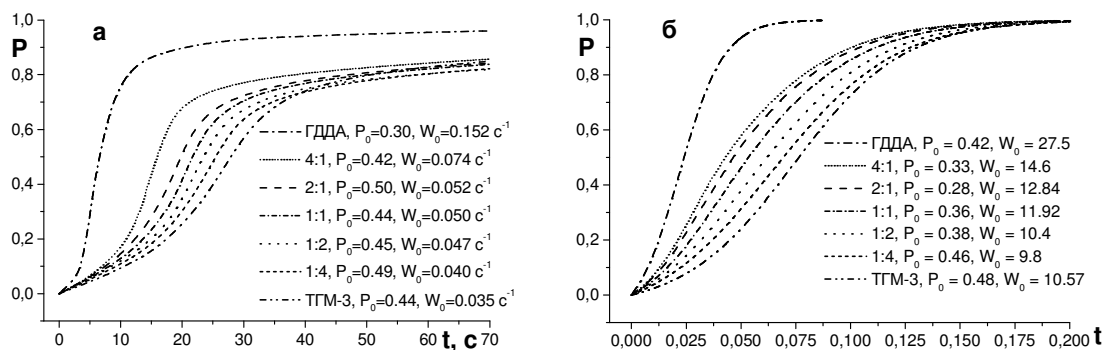


Рис. Інтегральні кінетичні криві фотоініційованої кополімеризації системи ГДДА – ТГМ-3 залежно від її складу: [IR 651] = 2 % мол., $E_0 = 17 \text{ Вт/м}^2$, $T = 293 \text{ K}$ (**а**) та відповідні розрахункові кінетичні криві (**б**)

Таким чином, одержані кінетичні рівняння добре описують кінетику кополімеризації двох біфункційних мономерів до глибоких конверсій в моделі двох реакційних зон.

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИДИЕНУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ НАПОЛНЕННЫХ ОЛИГОДИЕНДИОЛОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Гугина С.Ю., Титова Е.Н., Пыльнов Д.В., Нистратов А.В., Новаков И.А.

Волгоградский государственный технический университет,
Россия, г. Волгоград, пр.Ленина 28, (ВолГТУ), nistratov@vstu.ru

Жидкие углеводородные каучуки нашли широкое применение для получения покрытий, герметизирующих материалов и т.д. Недостатком композиций на основе олигодиендиолов является низкая седиментационная устойчивость. Это обусловлено тем, что они представляют собой высоконаполненные многокомпонентные суспензии, в которых содержание твердой фазы может достигать 45 об. %. Агломерация и оседание частиц твердой фазы происходит за счет низкого взаимодействия на границе раздела фаз: гидрофобное олигомерное связующее и гидрофильный минеральный наполнитель. Это сопровождается ухудшением технологических (из-за оседания наполнителей) и эксплуатационных свойств. Повышение седиментационной устойчивости может быть достигнуто путем адсорбционного модифицирования поверхности наполнителя с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ). Данный метод легко осуществим в технологическом отношении непосредственно при изготовлении композиции. В качестве олигодиендиолов в работе использовались низкомолекулярный сополимер бутадиена и изопрена марки ПДИ-1К, олигобутадиен марки KRASOL LBH-3000 V и сополимер бутадиена и пиперилена марки СКДП-Н. Поверхностно-активными веществами (модификаторами поверхности наполнителя) являлись: анионоактивное ПАВ - сульфонат (натрий алкансульфонаты общей формулы $(C_nH_{2n+1}C_mH_{2m+1})CHSO_3Na$), анионоактивное ПАВ - олеиновая кислота, неионогенное ПАВ - ОП-7, неионогенное ПАВ - ТТ-60 (смесь диоксановых спиртов и их эфиров), неионогенное ПАВ - синтаид-5 (N-моно-(2-полиэтиленгликольэтил)амид синтетических жирных кислот общей формулы $C_nH_{n+1}CONHCH_2CH_2O(C_2H_4O)_mH$, где $n=10-16$, $m=5-6$) и неионогенное ПАВ - парафин.

Выявлено, что при использовании неионогенных и анионоактивных ПАВ достигается увеличение упруго-прочностных показателей и относительного удлинения эластомеров. Показано, что эффективность при применения ПАВ прямо пропорциональна адсорбционной активности ПАВ по отношению к поверхности наполнителя. Найдено, что содержание ПАВ не должно превышать 0,75-1 масс.ч.

ВПЛИВ УМОВ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ НА ВЗАЄМОДІЮ N-ВІНІЛПІРОЛІДОНУ З МАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДОМ

Штонда Г.В.¹, Тюріна Т.Г.², Зайцева В.В.²

¹Донецький національний університет,
83001 Донецьк, вул. Університетська, 24

²Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
83114 Донецьк, вул. Р. Люксембург, 70, *afarafonova@mail.ru*

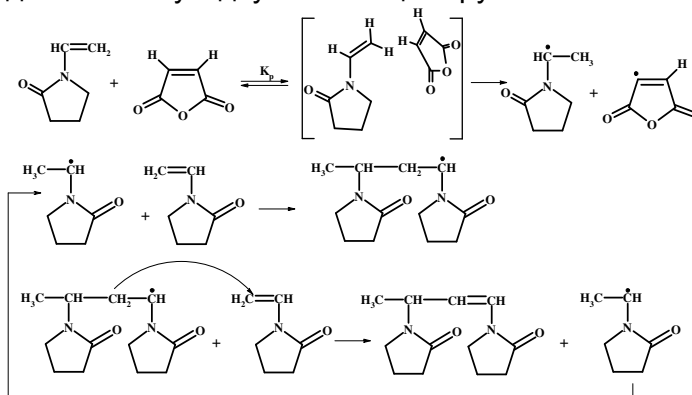
В роботі досліджується кополімеризація N-вінілпіролідону (ВП) та малеїнового ангідриду (МА) в різних умовах: в масі без ініціатору та в присутності пероксиду бензоїлу (ПБ) при 40°C, а також у розчині 1,4-диоксану (ДО) з додаванням азодіізобутиронітрилу (АІБН) при 60°C.

Методом ¹H ЯМР спектроскопії встановлено, що при температурі 40°C та у відсутності ініціатору протікає олігомеризація з утворенням здебільшого димеру ВП. В пробах, взятих при конверсії 1.7% та 2.6%, витрата МА в 5.5 та 11.0 разів менше ніж ВП. В виділеному продукті міститься не більше 1 мол.% МА, що показано потенціометричним титруванням.

В присутності ПБ спостерігається значно більш інтенсивна витрата МА в суміші і утворення кополімерів з більшою молекулярною масою, хоча в цьому випадку також виявлені димери та олігомери ВП. Данні потенціометричного титрування показують, що вміст МА в кополімері змінюється від 39 до 30 мол.% при збільшенні загальної конверсії від 5 до 10%.

Проведення процесу в ДО в присутності АІБН при 60°C дозволяє одержувати кополімери практично еквімолярного складу, що добре співпадає з даними літератури. Таким чином, склад продуктів кополімеризації ВП з МА суттєво залежить від умов її проведення.

Одержані результати дозволяють запропонувати схему утворення продуктів взаємодії ВП з МА у відсутності ініціатору:



МОДИФІКАЦІЯ ПОЛІЦІАНУРАТІВ КАУЧУКАМИ З АЦИЛГІДРАЗОННИМИ ГРУПАМИ

Гриценко В.В.

Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя,
вул. Кропив'янського, 2, Ніжин, 16602, Україна; *grycenko@e-mail.ua*

Поліціанурати (ПЦ) використовуються як адгезиви і матриці для композиційних полімерних матеріалів в електроніці та аерокосмічній галузі. На жаль, через високу щільність зшивки їм, як і іншим щільно зшитим полімерам, властива підвищена ламкість, що зумовлює необхідність поліпшення їх механічних властивостей. Одним із методів, спрямованих на це, є їхня хімічна модифікація.

В якості модифікатора було обрано олігомер на основі ізопрену з кінцевими групами ацилгідрозону метилетилкетону (ОАГ). Одержано ряд модифікованих поліціануратів на основі диціанату бісфенолу А з масовою часткою модифікатора від 1% до 40%. Отримані полімери досліджено за допомогою ІЧ-спектроскопії, динамічного механічного термічного аналізу, скануючої електронної мікроскопії, визначено густину зразків.

За даними ІЧ-спектроскопії модифікатор, взаємодіючи з мономером, вбудовується до структури поліціануратної сітки. При цьому він суттєво впливає на процес тримеризації, діючи як каталізатор. Вбудовуючись до поліціануратної сітки, молекули олігомеру збільшують довжину і гнучкість міжвузлових відстаней. Це підтверджується зменшенням густини полімерів при збільшенні частки модифікатора.

Фазову структуру модифікованих поліціануратів оцінювали за даними СЕМ. Завдяки невисокій реакційній здатності функціональних груп ОАГ спостерігається виражена двофазна структура модифікованого ПЦ. Частинки каучуку рівномірно розподілені в об'ємі матриці і вбудовані до ПЦ сітки. При введенні 5 % модифікатора спостерігається чіткий мікрофазовий розподіл. Матрицею виступає ПЦ, а частинки модифікатора утворюють власну фазу за типом "море-острів". Розміри частинок модифікатора перебувають в межах 1-4 мкм. При збільшенні вмісту ОАГ до 15 % розміри частинок збільшуються (10-20 мкм). При введенні 30 % модифікатора спостерігається морфологія з подвійною фазовою безперервністю.

Отже, ОАГ вбудовується до ПЦ сітки, утворюючи власну фазу; залежно від вмісту модифікатора формуються різні типи морфології.

ГИДРОФИЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ НЕИОННЫХ ПАВ

Саутина Н.В., Богданова С.А., Барабанов В.П.

Казанский государственный технологический университет,
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68, *n.sautina@mail.ru*

Неионные поверхностно-активные вещества (НПАВ) – аддукты оксида этилена находят применение в процессах получения и переработки полимеров. Поверхностные явления с участием неионных ПАВ - адсорбция, адгезия, смачивание, растекание, во многом определяют кинетику и термодинамику формирования наноструктурированных межфазных слоев в полимерных композитах. При этом НПАВ могут модифицировать свойства границы раздела фаз как в результате введения на стадии синтеза полимера или композита на его основе, так и при нанесении на поверхность фазообразующего полимера из водных растворов. Эти коллоидно-химические явления лежат в основе гидрофилизации и гидрофобизации поверхности полимерных материалов в различных технологических процессах, повышения прочности адгезионных соединений, нанесения лакокрасочных и защитных покрытий и фотоэмульсий, антистатической обработки поверхности полимеров, создания новых нанокомпозитов.

В данной работе исследована взаимосвязь между поверхностными энергетическими характеристиками полимеров в широком спектре полярной составляющей свободной поверхностной энергии и их адсорбционным модифицированием водными растворами неионных ПАВ - оксиэтилированных производных изононилфенолов, высших жирных спиртов и имидов. В качестве полимеров использовали поверхности политетрафторэтилена, полипропилена, полиэтилентерефталата, полиметилметакрилата, и сополимера этилена с винилацетатом. На основании расчета параметров адсорбционного слоя неионных ПАВ на межфазной границе водный раствор – полимер и степени гидрофилизации поверхности показано, что увеличение полярной составляющей свободной поверхности полимера оказывает влияние на ориентацию молекул на границе раздела фаз. Выявлен неоднозначный характер влияния степени оксиэтилирования на изученные поверхностные явления. Установлена корреляция между степенью гидрофилизации поверхности и удельным поверхностным сопротивлением. Показано, что оксиэтилированные имиды могут быть использованы в качестве эффективных модификаторов поверхностных свойств и внешних антистатиков для полимерных материалов.

**ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОВ В БИНАРНЫХ ПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ
МЕТОДОМ ТСХ: ПЕРЕХОД ОТ АДСОРБЦИИ К ЭКСКЛЮЗИИ**

Литвинова Л.С., Бельникевич Н.Г.

Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Большой пр. 31, 199004 г. Санкт-Петербург, Россия, *larissa_litvinova@hotmail.com*

Проведено детальное исследование тройных систем ПММА/ТГФ/модификатор методами тонкослойной хроматографии (ТСХ) и вискозиметрии. Составлены содержащие тетрагидрофуран (ТГФ) бинарные смеси, пригодные для определения композиционной и молекулярно-массовой неоднородности полиметилметакрилатов (ПММА) на силикагеле. Изучены особенности перехода от адсорбционного режима к эксклюзионному через критические условия для ПММА в широком диапазоне молекулярных масс и при различном соотношении размеров макромолекула/пора.

Для обработки результатов использованы приемы, не применявшиеся до сих пор в ТСХ, но обычные для жидкостной колоночной хроматографии, а именно: результаты представлены в виде калибровочных зависимостей в координатах $\lg M_w - R_{st} \times 100$, где R_{st} представляет собой отношение миграционного пути сорбата к миграционному пути маркера фронта [1]. Найдены составы бинарных смесей, обеспечивающие критические условия жидкостной хроматографии. Для критических условий экспериментально получены значения элюирующей силы смешанного растворителя, ϵ^0 , рассчитаны индексы полярности Снайдера, P' , а также измерены величины характеристической вязкости. Представлены температурные зависимости характеристической вязкости.

В адсорбционной области, вблизи критических условий, зависимость характеристики удерживания от мольной доли ТГФ в смеси аппроксимировали линейной функцией. Показано, что наклон этой зависимости растет как с увеличением молекулярной массы полимера, так и с улучшением термодинамического качества смешанного растворителя.

[1] Литвинова Л. С. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 9. С. 1463.

ВЛИЯНИЕ ТИПА УСКОРИТЕЛЯ СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ НА ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ СМЕСЕЙ И РЕЗИН НА ОСНОВЕ БНК И КРЕМНЕКИСЛОТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Леднев С.Н., Соловьева О.Ю., Юровский А.М.

Ярославский государственный технический университет,
г. Ярославль, *silverpoint07@gmail.com*

При использовании кремнекислотных наполнителей в составе резиновых смесей на основе диеновых каучуков с серной вулканизирующей системой возникает необходимость промотирования взаимодействия каучука и наполнителя. Не являются исключением и композиции, имеющие в качестве полимерной основы бутадиен-нитрильные каучуки, несмотря на наличие в макромолекулах БНК полярных нитрильных групп.

В работе изучено влияние химической модификации вновь синтезированным бифункциональным хлорсодержащим ароматическим соединением на вулканизационные характеристики смесей и деформационно-прочностные свойства серных вулканизатов на основе каучука БНК-28 АМН и Росила 175, отличающихся типом ускорителя вулканизации. В качестве ускорителей были выбраны: тиурам Д, каптакс, альтакс, сульфенамид Ц и дифенилгуанидин (ДФГ). Модификатор вводился в смесь в процессе ее изготовления перед ускорителем.

Вязко-упругие и вулканизационные характеристики смесей определялись на виброреометре MDR-2000 в температурном интервале 143-170 °С. Установлено, что в случае всех немодифицированных смесей, за исключением смеси с ДФГ, с повышением температуры испытания в указанных пределах появляется второй максимум на зависимости «скорость изменения крутящего момента – время испытания». Высота обоих максимумов R_{h1} и R_{h2} закономерно увеличивается с ростом температуры. Введение модификатора сопровождается увеличением первого максимума скорости R_{h1} . Положение же этого максимума относительно оси времени при этом меняется несколько различным образом в зависимости от типа ускорителя и температуры испытания. В целом, можно отметить тенденцию, заключающуюся в том, что чем активнее ускоритель в начальный период вулканизации, тем быстрее достигается первый максимум. Модифицированные смеси со всеми ускорителями, кроме каптакса, характеризуются меньшими значениями R_{h2} . В присутствии тиурама модификатор «сдвигает» R_{h2} в сторону меньших времен вулканизации, в то время как при использовании остальных ускорителей модификация приводит к увеличению времени до достижения максимальных значений скорости в данной области.

Модификация, оказывая влияние на структуру вулканизационной сетки, приводит к изменению деформационно-прочностных свойств. Наиболее заметный прирост плотности вулканизационной сетки в выбранных условиях модификации и, как следствие, наибольшая степень повышения условных напряжений и наибольшая степень снижения относительного удлинения при разрыве, а также остаточного удлинения после разрыва имеет место в случае смесей с сульфенамидным ускорителем.

МОДИФІКАЦІЯ БЛОЧНОГО ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ МЕТИЛ- α -АЛКІЛЗАМІЩЕНИМИ АКРИЛАТАМИ

Маршалок О.І., Волошинець В.А.

Кафедра фізичної та колоїдної хімії, Національний університет „Львівська політехніка”,
вул. С.Бандери, 12, 79013, Львів, Україна, voloshinets@yandex.ru

Одним із способів модифікації та надання нових властивостей полімерним матеріалам є кополімеризація мономерів. Для модифікації властивостей блочного поліметилметакрилату (ПММА) були синтезовані кополімери метилметакрилату (ММА) з вмістом метилетакрилату (МЕА), метилпропакрилату (МПА) і метилбутаакрилату (МБА) 1-30 % мас. В результаті хроматографічного та гравіметричного досліджень встановлено, що у кополімерах з вмістом 18 і 30 % мас. модифікувальних мономерів містяться залишкові мономери в кількості 0,5-7,0 % мас., тобто, застосування метил- α -алкілакрилатів для модифікування ПММА має концентраційні обмеження.

За даними турбідиметричного титрування ММР ПММА унімодальний, в той час як для кополімерів ММА з 1-6 % МЕА, МПА і МБА – бімодальний, що свідчить про утворення двох фракцій різного складу з різною молекулярною масою. Характеристична в'язкість кополімерів в бензолі є вищою за характеристичну в'язкість ПММА, крім кополімерів з вмістом метил- α -алкілакрилатів 18 та 30 % мас., проте зміна характеристичної в'язкості за збільшення вмісту модифікувального мономеру відбувається за нелінійним законом.

Твердість за Роквелом синтезованих кополімерів в цілому вища, ніж мікротвердість ПММА, а максимальні значення твердості за Роквелом мають кополімери, які містять 3-6 % фрагментів метил- α -алкілакрилатів.

Кополімери розчинні в бензолі, ацетоні та оцтовій кислоті, чим не відрізняються від ПММА. В диметилформаміді спостерігається часткове набрякання кополімерів, яке зростає при збільшенні вмісту модифікувального мономеру і при переході від МЕА до МБА. Внаслідок дослідження набрякання в бутанолі-1 за температур 60 і 70 °С встановлено, що збільшення величини алкільного замісника і збільшення вмісту ланок α -алкілакрилату сприяє взаємодії кополімерів з цим розчинником внаслідок збільшення дисперсійних взаємодій між алкільним радикалом бутанолу-1 і алкільними замісниками в ланках модифікувальних мономерів.

Результати термомеханічного аналізу кополімерів показали, що температури фазових переходів змінюються незначно: максимальна різниця температур склування кополімерів порівняно із ПММА становить 7 градусів (кополімер ММА–1% МБА), температур текучості – 16 градусів (кополімер ММА-1% МЕА).

МОРФОЛОГІЯ ПОЛІАНІЛІНОВИХ ШАРІВ НА ПОВЕРХНІ РІЗНИХ СУБСТРАТІВ

Яцишин М.М., Ковальчук Є.П.

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна, m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

Полімеризаційне нанесення електропровідних полімерів, і зокрема, поліаніліну (ПАН) на субстрати різної природи (метали, оксиди металів, неметали – графіт (С), склографіт (GC), природні і штучні полімери, мінерали, тощо), різної форми, розміру (макро-, мікро- чи нанорозмірні) здійснюють багатьма методами серед яких найпоширенішими є електрохімічне та хімічне *in situ* осадження. Природа субстрату, спосіб попередньої підготовки його поверхні, середовище та метод осадження полімеру визначають товщину, морфологію, адгезивність, електроактивність, пластичність пліткових покриттів та інші важливі фізико-хімічні властивості плівок ПАН, а також одержаних композитних матеріалів.

Порівняльний аналіз морфології поверхні електрохімічно та хімічно *in situ* осаджених шарів ПАН на різних субстратах (Pt, Au, Al, Al вмісні сплави в тому числі й аморфні, С, GC, поліетилен, поліетилентерефталат) показує, що важливими факторами, які впливають на характер поверхні плівок, є міжфазова субстрат–ПАН та міжмолекулярні ПАН–ПАН, ПАН–легуюча речовина взаємодії. Реалізація яких відбувається, в основному, за допомогою водневих зв'язків між поверхневими –ОН групами субстрату та атомами азоту полімерної молекули і між сусідніми полімерними ланцюгами, утворюваними атомами водню аміногрупи з амінними та імінними атомами азоту аміно- та іміногруп макромолекули, особливо при високому ступені кристалічності ПАН. Важливу роль при цьому відіграють молекули легуючої речовини (у випадку емеральдинової солі ПАН).

Морфологічна неоднорідність поверхневих плівок ПАН залежить від геометричної і енергетичної неоднорідності поверхні субстратів і визначається концентрацією центрів нуклеації полімерних ланцюгів на одиниці площі поверхні і носить фрактальний характер.

КОРЕЛЯЦІЇ ТОРСІЙНИХ КУТІВ ДНК НЕ ОБУМОВЛЕНІ ВЛАСТИВОСТЯМИ ЇЇ СТРУКТУРНИХ ЛАНОК

Ніколаєнко Т.Ю.¹, Булавін Л.А.¹, Говорун Д.М.^{2,3}

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
Україна, м. Київ, 03022, просп. Глушкова, 2, корпус 1, *tim_mail@ukr.net*

²Інститут молекулярної біології і генетики НАН України,
Україна, м. Київ, 03143, вул. Заболотного, 150, *dhovorun@imbg.org.ua*

³Інститут високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка,
Україна, м. Київ, 03022, просп. Глушкова, 2, корпус 1

Тривалий час єдиним джерелом інформації про структуру ДНК та її структурних ланок був рентгеноструктурний аналіз [1] і саме на підставі експериментальних даних, одержаних цим методом, сформульовано відому гіпотезу [1] про кореляцію різних конформаційних ступенів вільності ДНК, а саме – торсійних кутів.

Її достовірність була частково поставлена під сумнів у роботі [2]. Проте ґрунтовне дослідження цієї проблеми у літературі нині відсутнє.

Для встановлення причин виявлення у експериментах кореляції торсійних кутів ДНК нами було проведено повний квантово-механічний конформаційний аналіз однієї із її структурних ланок – молекули 2'- дезоксицитидилової кислоти [3]. Аналіз 613 її конформерів показав, що серед 45 всеможливих коефіцієнтів лінійної кореляції [4] між торсійними кутами дослідженого нуклеотиду лише 3 мають значення, більші від 0,2: $r(P, \nu_{\max}) = 0,59$, $r(\chi, \nu_{\max}) = 0,34$ і $r(\zeta_1, \zeta_2) = 0,30$.

Таким чином, вперше встановлено, що кореляції торсійних кутів у ізолюваних нуклеотидах відсутні. Натомість, експериментальне спостереження деяких кореляцій у макромолекулі ДНК може зумовлюватися обмеженою різноманітністю конформацій, яких вона може набувати у конденсованому стані.

1. Зенгер В. Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. – Москва: Мир, 1987. – 584 с.

2. Low J.N., Tollin P., Wilson R. Correlation between glycosyl torsion angle and sugar ring pucker does not always exist // *Nucleic Acids Research* – 1982. – Vol. 10, No. 18. – P. 5599 – 5604.

3. Ніколаєнко Т.Ю., Булавін Л.А., Говорун Д.М. Квантово-механічний конформаційний аналіз молекули 2'-дезоксицитидилової кислоти – структурної ланки ДНК // *Доповіді НАН України*. – 2010. – *друкується*

4. Kitamura K., Wakahara A., Mizuno H. et al. Conformationally “Concerted” Changes in Nucleotide Structures. A New Description Using Circular Correlation and Regression Analyses // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1981. – Vol. 103. – P. 3899 – 3904.

ВОДНІ РОЗЧИНИ ДИБЛОК-КОПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ МЕТОКСИПОЛІЕТИЛЕНОКСИДУ ТА ПОЛІАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ЯК МАТРИЦІ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

Пермякова Н.М., Желтоножська Т.Б., Погуляй Ю.В., Гріщенко Л.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет,
01033, Україна, Київ, вул. Володимирська 64, permyakova@ukr.net

Унікальні властивості нанорозмірних частинок металів викликають постійно зростаючий в останні роки науковий інтерес к розвитку нових методів їх отримання та використання. В даній роботі досліджено боргідридне відновлення йонів Ag^+ з нітрату срібла у розчинах та міцелах диблок-кополімерів (ДБК), які містять метоксиполіетиленоксид (МЄПЕО) та поліакрилову кислоту (ПАК).

ДБК МЄПЕО-*b*-ПАК були синтезовані шляхом радикальної блок-кополімеризації ПАК з монометилловим етером поліетиленгліколю (МЄПЕГ) ($M_v=5 \cdot 10^3$). Для одержання ДБК з різною довжиною йоногенного блоку концентрацію мономеру (АК) в реакційній суміші змінювали від 0,5 до 2 моль_{АК}/осн-моль_{МЄПЕО}. Синтезовані зразки ДБК в Na-формі охарактеризовані за допомогою методів ^1H ЯМР, ДСК та потенціометричного титрування.

Показано, що в області низьких рН, де більша частина $-\text{COOH}$ груп блоку ПАК неіонізована, в макромолекулах ДБК існують стабільні інтрамолекулярні полікомплекси (ІнтраПК). Результатом їх самозбірки у водному середовищі (за рахунок гідрофобних взаємодій зв'язаних сегментів обох блоків) є утворення міцелярних структур. Методом пружного світлорозсіювання визначено термодинамічні параметри міцелоутворення МЄПЕО-*b*-ПАК у водних розчинах з рН=2,5. Встановлено, що процес формування і будова міцелярних структур МЄПЕО-*b*-ПАК знаходяться в залежності від довжини йоногенного блоку ДБК.

Для боргідридного відновлення йонів Ag^+ використовували розчини ДБК з рН=8,9 (Na-форма), де макромолекули кополімеру були повністю заряджені і знаходились в розгорнутій конформації, і з рН=2,5, при якому більшість ланок блоку ПАК була у протонованому стані і формувалась стійка міцелярна мікрофаза. При боргідридному відновленні йонів Ag^+ у розчинах МЄПЕО-*b*-ПАКNa з рН~8,9 отримано стійкі дисперсії наночастинок нульвалентного срібла з розміром 2-5 нм. При боргідридному відновленні йонів Ag^+ у міцелярних розчинах МЄПЕО-*b*-ПАК з рН=2,5 продуктом відновлення є "синє" срібло, яке складається з *кластерів* – комплексів позитивно заряджених нанокластерів срібла з йоногенним блоком ДБК.

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПРОЦЕССАХ БЛОК-И ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Куницкая Л.Р., Желтоножская Т.Б., Алейниченко В.А.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, химический факультет,
кафедра химии високомолекулярных соединений,
ул. Владимирская 64, 01033 Киев, Украина; larisa_kunitskaya@ukr.net

Блок- и привитые сополимеры вызывают интерес в связи с возможностью контроля их структуры варьированием химической природы и длины полимерных блоков, а также изменением длины и плотности привитых цепей.

До недавнего времени наибольшее внимание исследователей было направлено на синтез блок- и привитых сополимеров с термодинамически несовместимыми или слабо совместимыми компонентами. В настоящей работе представлены блоксополимеры полиакриламида (ПАА) и полиэтиленоксида (ПЭО) типа ПАА-*b*-ПЭО-*b*-ПАА, а также привитые сополимеры на основе полиакриламида (ПАА) и поливинилового спирта (ПВС) типа ПВС-*b*-ПАА, содержащие химически комплементарные блоки, способные к кооперативному взаимодействию и образующие вследствие этого внутримолекулярные поликомплексы (ИнтраПК). Дилатометрическое исследование кинетики блоксополимеризации ПАА к ПЭО, и привитой сополимеризации ПАА к ПВС позволило сделать вывод о матричном характере процесса, при котором растущая «дочерняя цепь» взаимодействует с ковалентно связанной основной цепью, являющейся матрицей. Показано, что матричный эффект привитой полимеризации зависит от количеством прививок (*N*) и возрастает с их увеличением, однако после достижения некоторого критического значения *N* матричный эффект перестает проявляться. При постоянном значении числа прививок, но увеличении их длины матричный эффект наблюдается для всех образцов. Установлено, что в случае блоксополимеров ПАА-*b*-ПЭО-*b*-ПАА матричный эффект имеет как кинетический, так и структурный характер.

Данные ИК- спектроскопии говорят о том, что структура привитых сополимеров формируется благодаря системе водородных связей между основной цепью и прививками, а также между соседними прививками, в то время как строение блоксополимеров определяется взаимодействием между центральным и боковыми блоками. Специфические свойства описанных блок- и привитых сополимеров, определяющиеся их специфической структурой, позволяют использовать такие сополимеры в качестве эффективных флокулянтов для очистки воды и агентов адресной доставки лекарственных препаратов.

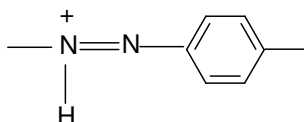
ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОНДЕНСАЦІЯ АРЕНДІАЗОНІЙ ТЕТРАФТОРБОРИДІВ

Ковальчук Є.П., Решетняк О.В.

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул.Кирила і Мефодія, 6. 79005 Львів

Стабільне угруповання атомів в молекулі азоту за дії збурення акцептора електронів порушується, наслідком чого є утворення нестійких з'єднань. Типовим у цьому плані є діазоз'єднання (ДАЗ), які одержують діазотуванням первинних амінів. Лабільність діазоз'єднань є причиною їх використання в численних аплікаціях. Фрагментація діазоз'єднань має своїм наслідком утворення вільно радикальних частинок. Первинно утворені радикали можуть ізомеризуватись, диспропорціонувати, взаємодіяти між собою, з компонентами реакційного середовища (молекулами розчинника, акцепторами радикалів, твердотільними субстратами. Нами було знайдено, що електрохімічне відновлення арендіазоній тетрафторборидів на ртутному крапельному та стаціонарному електродах, а також на катодах з Cu, Mg, Mo, Fe, Co, Ni, Pt, Au, Pd, Ag, V, W приводить до генерування вільно радикальних частинок. У водному середовищі в присутності акриламід, акрилонітрилу, акрилової та метакрилової кислот, акрилатів відбувається їх полімеризація.

В апротонних розчинниках (ацетонітрил, ацетон, метелетилкетон, ацетофенон) спостерігається емісія фотонів, інтенсивність якої залежить від концентрації ДАЗ, матеріалу катоду і величини струму поляризації. Електроліз розчинів ДАЗ в потенціодинамічному режимі на мідному катоді приводить до утворення і відкладу на поверхні електроду нерозчинного продукту. Елементним аналізом було встановлено, що до складу покриття входять вуглець, азот і водень. На підставі даних ІЧ- і раманівської спектроскопії встановлена вірогідна структура продукту, морфологія якого досліджувалась мікроскопією атомних сил. Дані досліджень дали підставу стверджувати, що електрохімічне відновлення катіонів арендіазонію за певних умов може супроводжуватись утворенням продуктів конденсації. Основною повторювальною ланкою в продукті конденсації є



в якій додатний заряд нейтралізується аніоном $[\text{BF}_4]^-$.

ТЕРМОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І МІКРОТВЕРДІСТЬ КОМПОЗИТІВ ПОЛІБУТИЛМЕТАКРИЛАТУ І ПОЛІАНІЛІНУ

Євчук О.М., Аксіментьєва О.І., Конопельник О.І., Українець А.М.

Львівський національний університет імені Івана Франка,
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6/8, yevchuk81@mail.ru, aksimen@ukr.net

Полімерні композити поліаміноаренів з полівініловим спиртом, полікарбонатами, поліметилметакрилатом та іншими полімерними матрицями здатні змінювати питому провідність, а також спектральні характеристики під дією електричного поля або температури. Метою даної роботи стало вивчення механічних і термомеханічних властивостей композитів на основі полібутилметакрилату (ПБМА) і поліаніліну (ПАН), отриманих термічним пресуванням дисперсного ПБМА з різним вмістом електропровідного наповнювача (ПАН).

Термомеханічні криві для досліджуваних композитів у вигляді залежності відносної деформації (ϵ) від температури (T) мають вигляд, характерний для лінійних полімерів. На кривих з вмістом ПАН 7, 10 і 15 мас. % можна виділити три характерні ділянки залежності деформації від температури. Зростання величини деформації (ϵ) в інтервалі температур 40-60 °С відповідає структурному переходу композиту із склоподібного стану у високоеластичний. При $T > 80$ °С відбувається перехід композиту до в'язкотекучого стану. Для зразків з малим вмістом поліаніліну (1 і 5%) область високоеластичного стану відсутня. Отримані термомеханічні криві, а також характеристичні температури переходів вказують на очевидний вплив наповнювача (ПАН) на фізико-механічні властивості композиційних зразків. Особливо це помітно для температури течіння, високоеластичної деформації і в меншій мірі для температури склування. На основі визначення мікротвердості (F) композитів для різного ступеня наповнення знайдено, що значення F для чистого ПБМА становить $4.51 \cdot 10^9$ Н/м². Введення наповнювача збільшує мікротвердість до $7.5 \cdot 10^9$ Н/м² при 15% вмісті ПАН. Встановлений ефект вказує на те, що поліанілін відіграє роль підсилюючого компонента і поєднання цих двох полімерів покращує механічні властивості композитів, можливо, внаслідок міжсегментальної взаємодії між наповнювачем і полімерною матрицею, що приводить до ущільнення композита і збільшує його мікротвердість майже у 1.7 рази. Отже, полімер-полімерна взаємодія між наповнювачем і полімерною матрицею призводить до ущільнення зразків і покращення механічних властивостей композитів.

Науково-дослідна робота виконувалась за рахунок бюджетних коштів МОН України, наданих як грант Президента України № GP-f27/0125 (договір Ф27/61-2010)

КІНЕТИКА ФОРМУВАННЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНИХ ПЕРОКСИДНИХ ШАРІВ НА ТВЕРДИХ ПОВЕРХНЯХ

Ковбуз М.О.¹, Герцик О.М.¹, Мітіна Н.Є.², Беднарська Л.М.¹, Сеньків Н.П.³

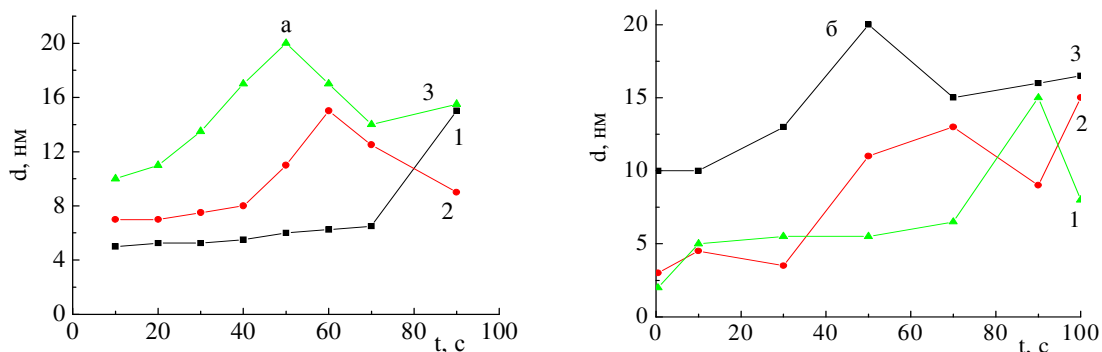
¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005, Львів-5, o_hertsyk@yahoo.com

²Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Ст.Бандери 12, 79013, Львів-13

³Львівський медичний інститут, 79015, Львів, вул. Поліщука, 76

Адсорбційна взаємодія на межі фаз знижує молекулярну рухливість ланцюгів протягом формування полімерних покриттів, наслідком чого є зміна реакційної здатності функціональних груп плівкоутворюючих макромолекул. Олігомерний пероксид (ОП) на основі вінілацетату, 2-трет.бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-їну та малеїнового ангідриду (М.м.≈2000) легко координується з йонами металів, зокрема Cu^{2+} , активує гомолітичну дисоціацію $-\text{O}-\text{O}-$ груп, окисно-відновну взаємодію третинних пероксидних фрагментів ОП з катіонами перехідного металу (ОМК). ОМК містять 0,30% або 0,85 % Cu^{2+} , що суттєво знижує енергію активації поверхневої полімеризації ініційованої адсорбованими олігомерними пероксидами і є цінним чинником для синтезу шаруватих композитів.

Еліпсометричне дослідження кінетики формування олігомерних шарів на скляних пластинках (рис.), а також потенціометричне на аморфних металевих сплавах $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{B}_{6,0}\text{Si}_{14,0}$ та $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{6,5}\text{B}_{7,4}$ вказує на нелінійний характер зміни товщини плівки незалежно від вмісту координованих катіонів Cu^{2+} і концентрації плівкоутворювача.



Кінетика формування плівок на склі з 1,5 М водно-аміачних розчинів ОМК - 0,3% Cu^{2+} (а) та ОМК - 0,85% Cu^{2+} (б) концентрації 0,5мМ (1), 2,5мМ (2), 5,0 мМ (3).

Незалежно від складу АМС поверхневі олігопероксидні плівки руйнуються при підвищенні температури. Наприклад, у водно-аміачному розчині E_a (кДж/моль) і ΔS (Дж/моль·К) у випадку розкладу ОП – 89,0 і -24,0, ОМК 0,85 % Cu^{2+} - 34,0 і -29,0, а ОП на поверхні АМС-2 – 11,4 і -36,4.

STUDY ON THE SORPTION CAPACITY OF THE HYDRATE CELLULOSE FOIL

Mikhailidi A.M.¹, Gensh K.V.¹, Kotelnikova N.E.², Novoselov N.P.¹

¹State University of Technology and Design,
B. Morskaya st. 18, St. Petersburg, 191186, Russia; amikhailidi@yahoo.com

²Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences,
Bolshoy pr. 31, St. Petersburg, 199004, Russia

Sorbents based on cellulose are widely used to solve environmental problems of sewage treatment, gas emissions, soil, etc [1]. The scarcities of the most methods to produce sorbents are mainly a lack of raw materials sources, low product yields and high costs. The promising method to obtain sorbents in both economic and environmental points of view is the use of hydrate cellulose foil (GCF), which is a large-tonnage industrial product manufactured in many countries.

The aim of this study was to study the physico-chemical properties of GCF including the major characteristics of the sorbent such as specific surface area (SSA) and the kinetics of sorption-desorption. The average thickness of the GCF was $23 \pm 1 \mu$, the density – 1.50 g/cm^3 . SSA was determined by a method of estimation the samples adsorption activity with respect to the dye methylene blue (MB). The concentrations of MB solutions were determined by measuring the optical density of the MB pristine solution and the solution after sorption at a wavelength of 607 nm on the device "Spectrum" SF-2000. The SSA value of GCF was found to be $4.7 \text{ m}^2/\text{g}$ [2]. The kinetics of MB sorption to GCF was satisfactorily described by the pseudofirst-order reaction, the effective rate constant, calculated from the semilogarithmic anamorphosis of sorption was $k_0 = 0.036 \text{ min}^{-1}$. Stepwise S-shaped adsorption isotherm obtained in the range of MB solution concentrations 20-40 mg/l was classified as type IV and satisfactorily described by Freundlich equation [3], which indicated multimolecular adsorption on porous foil surface. It was shown that GCF containing a dye is capable to be regenerated. It was shown there is almost complete regeneration of the sorbent in short time with a decrease of pH to 3. Thus, the developed SSA of the GCF, a high rate of sorption and the the capacity to regeneration, as well as low cost, make GCF a promising sorbent for wastewater treatment.

1. Belyaeva E.Y. The use of cellulose in the solution of environmental problems / E.Y. Belyaeva, L.E. Belyaev / Chemistry for Sustainable Development. - 2000. - № 8. - P. 755-761.

2. Yagodin V.I., Antonov V.N. Studying the chemical composition of woody vegetation. Methodological framework. - Riga, "Zinatne", 1983. - P. 33-38.

3. Okada S., Nakahara H., Isaka H. Chem. Pharm. Bull. - 1987. - 35(2). - P. 761-768.

НАПОВНЕННЯ ВОДНИХ ДИСПЕРСІЙ ПЛІВКОТВІРНИХ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Шевченко В.С., Зубар Г.П., Нескорожена Г.Д., Крамаренко В.Ю.

Національний технічний університет – “Харківський політехнічний інститут”,
Харків, вул. Фрунзе, 21, kramarenko@online.kharkiv.com

Наповнення полімерних дисперсій неорганічними наповнювачами є відомий та широко застосований у практиці прийом регулювання властивостей композиційних матеріалів на їх основі. Враховуючи сучасні екологічні аспекти, загальні тенденції щодо створення та використання як лакофарбової продукції переважно плівкотвірних речовин, що одержані за реакціями емульсійної полімеризації, поява на ринку сировини нових типів дисперсій та наповнювачів, усі ці чинники є мотивом вивчення особливостей наповнення таких систем. Неможливість або обмеженість використання класичних підходів до розгляду наповнених дисперсій як систем потрібної структурної організації “полімерна матриця –наповнювач – граничний прошарок”, пов’язана з додатковим ускладненням структури внаслідок використання сучасних оболонкових латексів, синтезованих за методом “ядро – оболонка”, та з використанням спеціальних добавок, які відповідають за ефективність процесів диспергування наповнювачів у водному середовищі або за явище коалесценції, яке відбувається в процесі формування покриттів на основі вододисперсійних систем.

У запропонованій роботі розглянуті деякі властивості покриттів на основі сучасних дисперсій у залежності від рівня їх наповнення. Мета дослідження пов’язана з встановленням загальних можливостей керування властивостями композитів та пошуку оптимального рівня наповнення композицій прикладного призначення. Встановлено, що деякі параметри, наприклад, розривна міцність, мають екстремальні залежності, тоді як більшість властивостей характеризуються наявністю зламів відповідно критичному значенню концентрації наповнювача. Слід зазначити, що за загальним характером механічної поведінки всі розглянуті системи, по-перше, демонструють наявність вимушеної еластичності, а по-друге, абсолютні значення більшості параметрів, включаючи захисно-декоративні, є залежними не тільки від рівня наповнення, а також від ефективності процесу коалесценції, керування яким може бути здійснено варіюванням умовами формування покриттів.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЯБЛОЧНОГО ПЕКТИНА

Кацева Г.Н.¹, Дорошенко О.О.¹, Панов Д.А.¹, Толстов А.Л.²

¹Таврический Национальный университет им. В.И. Вернадского,
проспект Вернадского, 4, 95007, г. Симферополь, *mendes@inbox.ru*

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, 02160, Київ

Наиболее перспективным в синтезе наночастиц серебра является применение в качестве восстановителей-стабилизаторов доступных природных полимеров–полисахаридов (альгинатов, пектинов и др.), обладающих широким спектром.

Целью данной работы явилось фотохимическое получение наночастиц серебра в водных растворах яблочного пектина и исследование оптических свойств нанобиокмполитов серебра. Для синтеза наночастиц в работе использовали нитрат серебра ("хч"), яблочный пектин (Дания) и 10%-ный раствор аммиака. Все растворы готовили на бидистиллированной воде. Фотовосстановление катионов серебра в растворе яблочного пектина проводили на воздухе при комнатной температуре в колбах объемом 50 см³ в течение 30 мин. В качестве источника света использовали ртутную лампу высокого давления ДРШ-250. Спектры оптического поглощения образцов до и после облучения регистрировали с помощью спектрофотометра СФ-46 в интервале длин волн 250–700 нм.

Для синтеза наночастиц серебра к раствору яблочного пектина 0,1 г/дл добавляли раствор нитрата серебра с концентрацией в интервале $1,85 \cdot 10^{-4}$ – $2,07 \cdot 10^{-3}$ моль/л и перемешивали на магнитной мешалке с подогревом в течение 30 мин, затем проводили фотовосстановление катионов серебра. Полученные образцы наночастиц были стабильны в течение нескольких недель, о чем свидетельствует отсутствие значительных изменений в спектрах поглощения. Спектры поглощения состоят из двух полос – коротковолновая с максимумом вблизи 380 нм связана с поглощением сферических наночастиц серебра, наличие длинноволновой полосы поглощения (460–480 нм), может быть обусловлено как агрегацией малых, так и образованием больших сферических либо эллипсоидальных частиц. Восстановление ионов серебра в условиях использования его аммиачного комплекса сопровождается не только ростом поглощения, что соответствует увеличению числа металлических частиц, но и включает стадию изменения положения пика. Интенсивная полоса поглощения с максимумом при длине волны 410 нм соответствует формированию сферических частиц диаметром около 10 нм.

NEW DATA ON DISSOLUTION OF CELLULOSE AND SOME PROPERTIES OF SAMPLES REGENERATED FROM SOLUTIONS IN DMAc/LiCl

Sherbakova T.P.¹, Kotelnikova N.E.², Bichovtsova Yu.V.¹

¹Institute of Chemistry, Komi Scientific Center, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Siktivkar, Russia; *sher.taty@mail.ru*

²Russian Academy of Sciences, Institute of Macromolecular Compounds, St. Petersburg, Russia; *nkotel@mail.ru*

Application of DMAc/LiCl system as a direct solvent for cellulose is known from the early 80th last century. Wood cellulose processing under solution conditions has discovered various possibilities to obtain new films and fibre materials. Many attempts have been made to dissolve cotton, coniferous wood pine and spruce kraft and sulphite pulps, and deciduous wood species (birch, beech, eucalyptus) manufactured in plants or in laboratory conditions. A lot of papers on the dissolution process of cellulose samples in that solvent system have been published. However, very few studies on the dissolution of flax cellulose samples have been made and still less on the properties of materials regenerated from solutions.

Short-length flax cellulose fibres from waste products were used as pristine samples. They were hydrolyzed with various acids to a lower degree of polymerization (DP) and then were dissolved in DMAc/LiCl system. The dissolution level depended on a concentration of LiCl in a solvent system, on a concentration of cellulose in solution, and also on a "purity" and DP of cellulose. The dissolved samples were regenerated from solutions. The conditions of the regeneration strongly affect a shape of the regenerated samples, which were prepared as filaments, capsules or spheres. Composition (content of cellulose, lignin, hemicellulose, etc.) and physico-chemical properties studied by WAXS, IR-Fourier, ¹³C NMR in a solid state, and SEM of both pristine and regenerated samples were investigated. Chemical composition, supra- and morphological structure of the pristine samples essentially changed after regeneration. Structure modification of cellulose I of the pristine samples transformed to a low ordered cellulose modification II. Some of samples had spherical shape and exhibited high porosity, which could be varied due to the pretreatment and regeneration conditions.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГІБРИДНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ ПОЛІМЕР-МАГНЕТИТ

Опайнич І.Є.¹, Аксіментьєва О.І.¹, Закордонський В.П.¹,
Демченко П.Ю.¹, Дьяконов В.П.², Пехота С.²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
6 Кирила і Мефодія, 79005, Львів, Україна, *opaynych@galca.ua*

²Інститут фізики Польської АН, Ал.Льотніков, 32/44, Варшава, Польща

Гібридні композити на основі нанодисперсного магнетиту, інкапсульованого полімерами, на сучасному етапі розглядаються як перспективні матеріали різноманітних технологічних та біомедичних застосувань - молекулярна електроніка, запис інформації, сенсорика, нові діагностичні методи в медицині.

Композити полімер-магнетит отримували шляхом суспензійної полімеризації суміші стиролу та бутилового ефіру акрилової кислоти [1] за наявності у реакційній суміші частинок магнетиту колоїдного ступеня дисперсності, отриманого згідно [2]. Введення магнетиту впливає на весь комплекс властивостей синтезованих композитів, зокрема, на їх термічну стабільність, про що свідчать дериватографічні вимірювання процесу деструкції композитів (дериватограф Q – 1500 D) в атмосфері повітря та інтервалі температур 20–500°C. Показано, що магнетит чинить помітний вплив на перебіг процесу термічної деструкції, а саме призводить до зменшення значення початкової температури деструкції, що означає пониження термічної стійкості полімерної матриці. Крім того, на ДТГ-кривій спостерігається явна асиметрія низхідної вітки ДТГ-максимуму, що ілюструє стадійність процесу термодеструкції. Це явище може мати адсорбційну природу, пов'язану з існуванням двох форм полімерного зв'язуючого – полімеру, адсорбційно зв'язаного з поверхнею магнетиту, який насамперед зазнає процесів термоокиснювального руйнування, і полімеру в об'ємі.

На основі даних рентгеноструктурних досліджень знайдено, що наявність магнетиту в гібридному полімерному композиті призводить до інкапсуляції його в полімерних гранулах, а при збільшенні вмісту магнетиту відбувається його адсорбція на поверхні синтезованих гранул. При цьому дифрактограми вказують на утворення композитів з розмірами частинок, меншими за вихідні, майже вдвічі.

This work was partially supported by the Ministry of Science and Higher Education (PL), Grant N 507 492438

1.Опайнич І.Є., Аксіментьєва О.І. Пат. № 40815 (UA). Бюл.№8, 2009

2.Опайнич І.Є., Малєєв І.Й. Пат. № 62416А (UA). Бюл.№ 12, 2003.

(МЕТ)АКРИЛОВІ ТЕЛЕХЕЛАТНІ (КО)ОЛІГОМЕРИ ЯК НОСІЇ У СИСТЕМАХ ЗВ'ЯЗУВАННЯ ТА ДОСТАВКИ НУКЛЕІНОВИХ КИСЛОТ

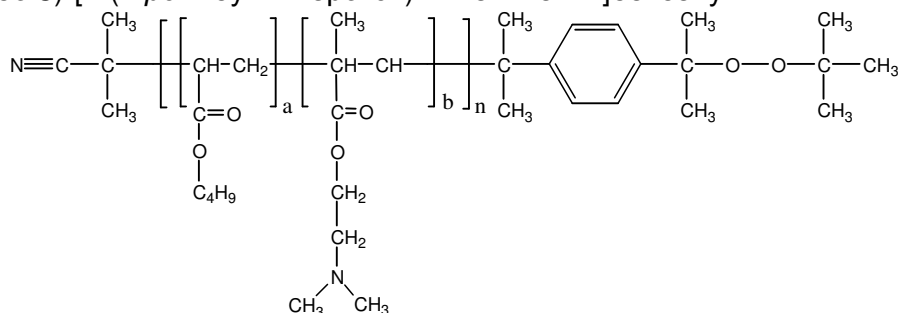
Скорохода Т.В.¹, Ізюмова Л.А.², Стадник В.В.², Гевусь О.І.¹, Заїченко О.С.¹

¹Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів

²Інститут біології тварин УААН, вул. В. Стуса, 38, Львів, tv.skorokhoda@gmail.com

Водорозчинні полімери та олігомери все частіше знаходять застосування в системах транспортування та цільової доставки ліків в організм людини. При цьому зв'язування ліків відбувається за допомогою хімічного приєднання, солюбілізації, комплексоутворення і ін.

Цікавими з цього погляду є олігомери полііонного типу з молекулярною масою <20000, здатні утворювати міжмолекулярні комплекси з іншими полііонами, наприклад, (дезоксирибонуклеїновими кислотами. На кафедрі органічної хімії Національного університету "Львівська політехніка" синтезовано (ко)олігомери N,N-диметиламіноетилметакрилату та бутилакрилату з кінцевим фрагментом 1-ізопропіл-4(або 3)-[1-(*трет*-бутилперокси)-1-метилетил]бензену:



Одержані (ко)олігомери мають молекулярну масу 6100...7600 г/моль, вони розчинні у воді і полярних розчинниках. Дослідження колоїдно-хімічних характеристик водних розчинів цих (ко)олігомерів показали, що вони є поверхнево-активними і при досягненні певної концентрації ($2 \dots 2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) утворюють надмолекулярні міцелоподібні структури. Дослідження токсичності (ко)олігомерів на культурі клітин фібробластів щурів свідчать про відсутність цитотоксичного та цитостатичного ефекту при концентраціях до 1 мкмоль/мл. Це, а також полікатионна природа одержаних (ко)олігомерів, дозволили використати їх для зв'язування антисенс-олігодезоксинуклеотидів (асОДН).

Зв'язування відбувалося поступовим прикапуванням розчину асОДН до розчину (ко)олігомерів у воді. Успішність утворення комплексу підтверджена результатами турбідиметричного титрування та спектрофотометрії. Одержаний комплекс було використано для доставки різних асОДН в клітини з метою інгібування трансляції м-РНК пріона.

У результаті досліджень встановлено, що в усіх випадках відбувалося ефективне зниження вмісту клітинного пріона. Окрім цього, спостерігалось зниження вмісту клітинного пріона під впливом чистого олігомерного носія, що виявилось дещо несподіваним, оскільки на сьогодні більшість антипріонних агентів є поліаніонами за своєю природою. Цей ефект потребує глибшого вивчення.

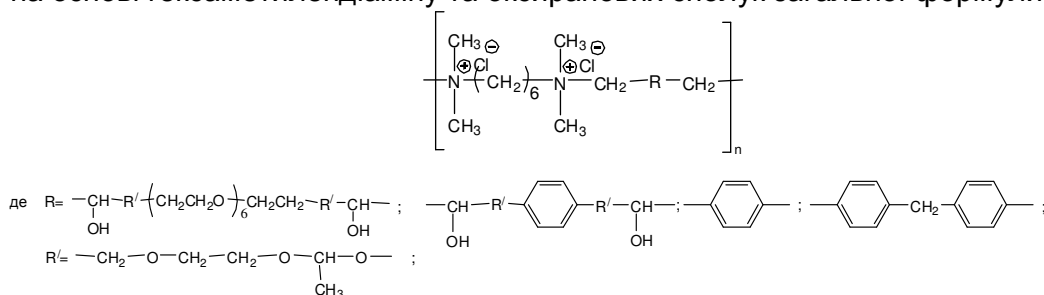
ПОЛІОНЕНИ НА ОСНОВІ ГЕКСАМЕТИЛЕНДІАМІНУ ТА ОКСИРАНОВИХ СПОЛУК ЯК ДОБАВКИ У КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ ТРИАЦЕТАТУ ЦЕЛЮЛОЗИ

Бурмістр О.М., Сverdліковська О.С., Бурмістр М.В., Шапка В.Х.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, Україна, 49005, ugxtu@dict.dp.ua

В даний час значно зросла потреба в полімерних матеріалах, що мають покращенні властивості. Регулювання властивостей шляхом підбору композиційної системи вимагає великих матеріальних витрат, тому важливого значення набуває регулювання властивостями полімерів за допомогою їх модифікації. Відомо, що в якості ефективних модифікаторів композиційних матеріалів доцільно застосовувати полііонени (ПІ).

В якості модельної полімерної композиційної системи було обрано композицію на основі триацетату целюлози (ТАЦ), в якості модифікуючих добавок – ПІ на основі гексаметилендіаміну та оксиранових сполук загальної формули



Проведено дослідження впливу природи ПІ на реологічні властивості розчинів ТАЦ і фізико-механічні властивості плівок з них.

Виявлено, що ПІ на основі оксиранових сполук збільшують динамічну в'язкість розчинів ТАЦ у 1,5-2,5 рази. При введенні інших ПІ у композиції ТАЦ у діапазоні 0,01-0,025% від маси ТАЦ спостерігається зменшення динамічної в'язкості у діапазоні температур 18-38⁰С. При збільшенні концентрації модифікаторів у композиції ТАЦ динамічна в'язкість розчину істотно зменшується у 1-6 рази.

Показано, що оптимальна концентрація ПІ у композиції ТАЦ складає 0,01-0,025% від маси ТАЦ.

Модифікація композицій ТАЦ синтезованими сполуками не призводить до зміни оптичних властивостей плівок.

Встановлено, що досліджувані ПІ твердість і міцність плівок ТАЦ зменшують у 1,2 рази та збільшують 1,1-1,8 рази відповідно. При зменшенні твердості та збільшенні міцності плівок відносно подовження закономірно знижується.

Таким чином, ПІ на основі гексаметилендіаміну та оксиранових сполук є ефективними модифікаторами полімерних композиційних матеріалів.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СМЕСЯХ АКРИЛАТОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА КИНЕТИКУ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Мельниченко В.И., Бовкуненко О.П., Шлема С.Ю.

Донецкий национальный университет,
83055, г. Донецк, ул. Университетская, 24, hmfak@dongu.donetsk.ua

Целью настоящей работы было определение геометрических и физико-химических параметров гомо- и гетероассоциатов фторалкил-(мет)акрилатов (ФА) с метилметакрилатом (ММА) методом *ab initio* и использование полученных данных для интерпритации экспериментальных кинетических зависимостей. Инициированная лаурилпероксидом сополимеризация (ММА) с 1,1,3-тригидроперфторпропилметакрилатом (Ф1), 1,1,5-тригидроперфтораилметакрилатом (Ф2) и ди(2,2,3,3,4,4,5,5)октафторпентилфумаратом (ФФ) проводилась при температурах 55-75°C. Установлено, что плотность смесей ФА с ММА выше аддитивной, рассчитанной с использованием метода групповых вкладов, что указывает на возможность межмолекулярных взаимодействий между компонентами. На основании данных по вязкому течению в ламинарном потоке рассчитали степень ассоциации в зависимости от состава смеси мономеров. Показано, что с увеличением доли ФА в смеси, а также с возрастанием количества CF₂-групп в алкильном заместителе, степень ассоциации возрастает, а при увеличении температуры падает.

Для квантово-химических расчетов ассоциатов использовали эмпирический (AM1) и полуэмпирические методы (расширенный базисный набор функций 6-31G, метод квантово-химических фрагментов FMO, гибридный квантово-механический-молекулярно-механический метод FireFly). Использование методов расчета, учитывающих влияние среды, дает более высокие энтальпии образования ассоциатов. Наибольшей устойчивостью обладают гомоассоциаты Ф1 и Ф2, а для гетероассоциатов наиболее вероятными являются структуры с большим количеством водородных связей. Самые прочные структуры образуются при симметричном расположении молекул мономеров друг относительно друга таким образом, что атом водорода концевой группы –CF₂H фторалкильного заместителя взаимодействует с карбонильным атомом кислорода другой молекулы. Это согласуется с данными о составе сополимера: при низких температурах (до 65°C), он обогащен ФА, а при высоких температурах (90°C), когда образование ассоциатов маловероятно, растущий радикал предпочтительнее присоединяет ММА.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ ВНУТРИ МОНОЛИТОВ СИЛИКАГЕЛЕЙ

Комарова Г.А., Старобудцев С.Г., Хохлов А.Р.

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, komarova@poly.phys.msu.ru

В работе предложен новый метод получения пористых полимерных гелей. Полимерные гели были приготовлены свободно-радикальной полимеризацией внутри свободного объема монолита силикагеля, который имеет иерархическую систему пор. Поры силикагелей образованы цилиндрическими частицами, которые в свою очередь имеют пористую структуру с гексогональной упаковкой пор. В работе использовались два монолита силикагелей, размер больших пор которых составляет 80 нм (или 2 мкм), а размер пор частиц, которые образуют большие поры, приблизительно равен 9 нм. Различными методами было показано, что внутри макро-, нано- и мезопор монолита силикагеля образуется полимерная сетка. Также были исследованы коллапс и набухание полученных гелей.

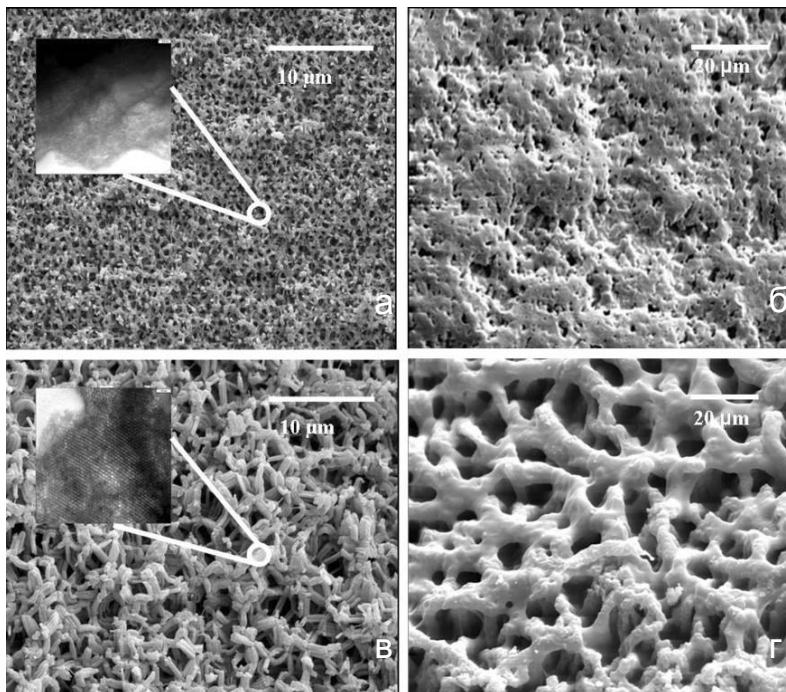


Рисунок. Изображения структур монолитов силикагелей (а,в) и соответствующих термочувствительных гелей (б,г), полученные с помощью электронного сканирующего микроскопа.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП (ГК N 02.740.11.5078).

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE KINETICS OF PHOTOPOLYMERIZATION OF POLYETHYLENEGLYCOL DIMETHACRYLATES

Egorova I.S., Chechet Yu.V., Chesnokov S.A., Abakumov G.A.

G. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IOMC RAS),
Tropinin str. 49, 603950 Nizhniy Novgorod, Russia

Dimethacrylate oligomers are parts of the majority of photopolymerizable compositions which are widely applied in microelectronics, fiber optics, means of record and information storage devices. Therefore there is an actual research of the polymerisation mechanism of these monomers including investigation of temperature influence on the kinetic of reactions and properties of formed polymers. The investigated monomers were dimethacrylates of polyethyleneglycol such as DMME, DMDE, DMTE and DMPEG - 400 (number of ethoxyethylene units included in oligomer block is equal to 1, 2, 3 and 8, respectively). The polymerization kinetics were monitored by thermography analysis at the temperature region from -20 °C to 80 °C. At -20 - 60 °C maximal photopolymerization reduced rate ($W_{\max}$) and the final conversion of double bounds of DMME increase with temperature. The further increase of the polymerization temperature produces a reduction of the values $W_{\max}$ and the final conversion. As a whole, we have observed a similar tendency in the polymerization of DMDE and DMTE.

The kinetic cure of DMPEG – 400 consists of two waves and therefore the cure of reduced rate versus conversion has two maxima at 25 and 60 % at temperature 21 °C. More over, the second maximum disappeared with temperature deviation from 21 °C. In the case of DMPEG - 400 we have observed a significant decrease in the final conversion from 85 to 40 % and drop the value of $W_{\max}$ in 4 times with increasing of polymerization temperature from 21 to 60 °C. Thus, in the case DMPEG - 400 the increase in the basic parameters of photopolymerization at lower temperatures compared with its analogs which have a smaller number of ethyleneglycol fragments in the spacer group was observed.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant no 08-03-97055-r_povolzh'ye_a, 09-03-00668, 09-03-12286-ofi_m)

МОДИФИКАЦІЯ ПОЛИМЕРНОЇ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВЕ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА І ПОЛІКАПРОАМІДА СОЄДИНЕННЯМИ, ІМЕЮЩИМИ АКТИВНІ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЧІ ІОНИ МЕТАЛЛІВ

Павленко А.А., Миронович Л.М.

Сумської державний університет,
ул. Римського-Корсакова, 2, Суми, 40007, college@sm.ukrtel.net

Для направленного регулирования свойств вторичных полимерных материалов в последнее время широко используют полимерные композиции на их основе. Полимерные композиции на основе вторичных ПЭТФ и ПА-6 наряду с преимуществами: доступностью сырья, дешевизной, стойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами имеют существенный недостаток – плохую совместимость вторичных полимеров при экструзии.

В связи с получением композиционного материала на основе ПЭТФ и ПА-6 с удовлетворительными физико-механическими, электрическими свойствами вызывает практический интерес изучение влияния ионов металлов на свойства полимерной композиции. Широко используют ионы хрома (III) для обработки волокон из ПЭТФ, при этом значительно повышаются электроповерхностные, термо-механические, деформационно-прочностные характеристики волокон. Целью исследования явилось получение модифицированной полимерной композиции, в состав которой входят соединения, имеющие в своем составе активные комплексообразующие ионы металлов, в качестве которых выбраны ацетилацетонаты переходных металлов.

Образцы ПК для определения физико-механических характеристик получали на литьевой машине ГШП-2. ФМХ определяли по стандартным методикам. Показано, что введение ацетилацетонатов переходных металлов в ПК незначительно ухудшает физико-механические характеристики полимерной композиции на основе ПЭТФ/ПА-6. Так, разрушающее напряжение при растяжении снизилось до 100.8 МПа (ПК ПЭТФ/ПА-6 135.2 МПа). Ударная вязкость без надреза и модуль упругости составляют 15.6 кДж/м² и 2370 МПа соответственно.

Установлено, что при добавлении ацетилацетонатов переходных металлов при экструзии, в результате плавления при высоких температурах происходит разложение ацетилацетонатов с одновременным восстановлением ионов металлов до свободных металлов, что подтверждается сканирующей микрофотографией образца, на котором видны вкрапления металлов (исследования поверхности образца проводили на растровом электронном микроскопе РЭММА-102). Анализ данных термогравиметрического анализа показал, что добавки ацетилацетонатов переходных металлов (0.5 – 3 %) приводят к увеличению температуры плавления и температуры стеклования модифицированной ПК. Окислительно-деструктивные процессы проходят более интенсивно, а термическая стабильность ниже по сравнению с полимерной композицией ПЭТФ/ПА-6. Диэлектрические свойства полимерной композиции с добавками ацетилацетонатов переходных металлов увеличиваются ($\text{tg}\delta=0.011$ модифицированной композиции, $\text{tg}\delta=0.54$ ПК ПЭТФ/ПА-6). Водопоглощение резко падает по сравнению с ПК ПЭТФ/ПА-6 (4.25%) и составляет 1.89 – 2.0 %, что подтверждает улучшение водостойкости модифицированной ПК.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВЫСШИХ α -ОЛЕФИНОВ НА БИС[N-(3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛСАЛИЦИЛИДЕН)-2,3,5,6-ТЕТРАФТОР-ФЕНИЛАНИЛИНАТО] ДИХЛОРИДАХ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

Смирнова О.В.¹, Галибеев С.С.¹, Гагиева С.Ч.², Тускаев В.А.², Булычев Б.М.²

¹ООО «НИОСТ», 634067, г. Томск, Кузовлевский тракт, д.2, стр. 270

²Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119992, г. Москва, Ленинские Горы

Полимеры высших α -олефинов, полученные с использованием пост-металлоценовых катализаторов, представляют интерес как малоизученные объекты. В работе исследованы реакции полимеризации высших α -олефинов (гексен-1, октен-1, децен-1) в присутствии феноксииминных катализаторов (бис[N-(3,5-ди-трет-бутилсалицилиден)-2,3,5,6-тетра-фторфениланилиinato]- дихлорида титана, циркония).

Активность титанового и циркониевого катализатора в реакции полимеризации составила 500-900 кг полимера/моль Ti и 250-1000 кг полимера/моль Zr. При изучении структуры полимеров методом ¹³C-ЯМР-спектроскопии обнаружено, что образуются продукты с одинаковым содержанием изотактических и синдиотактических включений.

Показано, что полимеризация олефинов на титановом катализаторе приводит к образованию продуктов с широким молекулярно-массовым распределением (ММР) ($M_w=500000-900000$, $D= 8.16-22.06$), в то время как в случае циркониевого комплекса образуется полимер с узким ММР ($M_w=1900-2000$, $D= 1.42-1.57$). Методом ¹H-ЯМР спектроскопии была изучена кинетика реакции полимеризации высших α -олефинов (рис.1). Как видно из рис.1, в спектре ¹H ЯМР раствора, полученного при смешении компонентов системы L_2ZrCl_2 /гексен-1/MAO наблюдается уменьшение сигналов в области 5,0-5,1 и 5,8-5,9 м.д. (протоны CH- и CH₂- групп в гексене-1) и появление сигнала при 5,5-5,6 м.д. (протоны метильной группы в R-CH=CH-Pol). Данный факт свидетельствует о протекании реакции полимеризации.

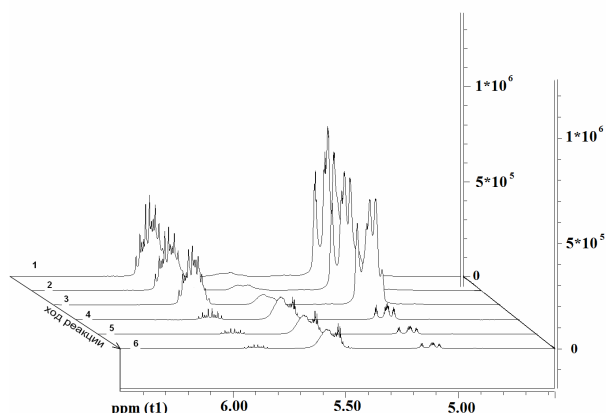


Рис.1 ¹H ЯМР спектры каталитической системы (бис[N-(3,5-ди-трет-бутилсалицилиден)-2,3,5,6-тетрафторфениланилиinato]-дихлорид циркония/ MAO через: 1 – 1 час протекания реакции, 2 – 3 часа, 3 -24 часа, 4-72 часа, 5 – 144 часа, 6 – 168 часа (растворитель – толуол, сокатализатор – MAO).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 09-03-01060-а и 09-03-12265-офи_м).

BIODEGRADABLE ARGININE-BASED POLYMERS AS POTENTIAL CARRIERS FOR GENE THERAPY

Memanishvili T.¹, Kupatadze N.², Tugushi D.², Torchilin V.P.³, Katsarava R.^{1,2}

¹Department of Chemical Technology, Georgian Technical University,
77 Kostava str. Tbilisi 0175 Georgia, tamuna-mema@caucasus.net

²Institute of Medical Polymers & Materials, I.Javakhishvili Tbilisi State
University, 1 Chavchavadze ave., Tbilisi 0179, Georgia

³Center for Pharmaceutical Biotechnology and Nanomedicine Northeastern
University, 360 Huntington Avenue, Boston, MA 02115 USA

The success of gene therapy fully depends on safe and effective gene delivery systems. Non-viral delivery systems have been introduced in the safety issues and limitations associated with current viral vectors. Synthetic polycations like poly-L-lysine, polyethylenimine, Polyarginine, etc. are widely used as nucleic acid carriers. However, these gene carriers are also far from being perfect. Major limitations of known synthetic polymers are their relatively low transfection efficiency and high cytotoxicity. It is also desirable that synthetic non-viral carriers are biodegradable, and can be easily cleared from the body after their function is fulfilled. Hence, the creation of new cationic polymers/gen carriers free of the mentioned limitations is topical.

We have developed new arginine(R)-based biodegradable polycations of various classes. Newly synthesized polycations were obtained on the base of *p*-tetra-toluenesulfonic acid salts of bis-(L-arginine)- α,ω -alkylene diesters. The cytotoxicity and DNA binding ability of R-based biodegradable polycations in cervical cancer HeLa cells and mouse breast cancer model 4T1 were studied. These R-based polycations are less cytotoxic than commercially available polycations and form stable and compact nano-complexes with DNA thus demonstrating a high potential for being used as non-viral carriers for gene therapy.

AABB-POLY(DEPSIPEPTIDE)S A NEW CLASS OF BIODEGRADABLE POLYMERS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Ochkhikidze N.¹, Jokhadze G.¹, Gomurashvili Z.², Katsarava R.^{1,3}

¹Technical University of Georgia,
69, Kostava str., 0175, Tbilisi, Georgiam, *n.ochxikidze@yahoo.com*

²MediVas LLC, 6275 Nancy Ridge Drive, San Diego, California, 92121

³Center for Medical Polymers and Biomaterials, Iv. Javakhishvili University of Tbilisi,
3, Chavchavadze ave., 0179, Tbilisi, Georgia

Poly(depsipeptide)s (PDPs) represent a class of biodegradable polymers composed of α -amino and α -hydroxy acids. They belong to the family of amino acid based poly(ester amide)s (PEAs). There are two reported synthetic approaches to the synthesis of AB-type PDPs: a) by solution polycondensation of corresponding di, tri, or higher depsipeptide and b) ring opening polymerization of cyclic monomers like morpholine-2,5-dions - six-membered heterocyclic compounds composed of α -hydroxy and α -amino acid. The first way of the synthesis AB-PDPs comprises multi-stage peptide synthesis and is too complex and expensive. The second way by melt polymerization of morpholine-2,5-dions in the presence of organotin catalyst is more facile and cheap, however, has some limitations like low yields (max. 30% per α -amino acid) of monomers like morpholine-2,5-dions, the formation in some cases of low-molecular-weight oligomers or polymers with unfavorable mechanical properties, synthetic restrictions, etc. Taking into account the limitations of the said two ways of the poly(depsipeptide) synthesis we have developed a new, third approach to this class of PEAs that leads to AABB-type PDPs free of limitations of AB-PDPs.

SYNTHESIS OF BIODEGRADABLE POLY(ESTER AMIDE)S ON THE BASIS OF 2,2'-P-PHENYLENE-BIS-(4-OXAZOLINE-5-ON)S, ACTIVE SEBACATE AND BIS-(L-LEUCINE)-1,12-DODECYLENE DIESTER

Kobauri S.¹, Zavrashvili N.², Tabidze V.¹, Katsarava R.^{1,2}

¹Technical University of Georgia,
69, Kostava str., 0175, Tbilisi, Georgia, sopho-kobauri@caucasus.net

²Center for Medical Polymers and Biomaterials, Iv. Javakhishvili University of Tbilisi,
3, Chavchavadze ave., 0179, Tbilisi, Georgia

Bis-azlactones – 2,2'-p-phenylene-bis-(4-oxazoline-5-on)s are highly reactive bis-electrophilic monomers that interact with fatty diamines under mild conditions without liberation any low-molecular-weight by-product.

Bis-azlactone derived from valine [R = CH(CH₃)₂] and phenylalanine [R = CH₂C₆H₅], and p-toluenesulfonic acid salt of bis-(α -aminoacyl diol) composed of leucine and 1,12-dodecamethylene diol were used as counter-monomers for synthesizing homo-poly(ester amide)s. Polymers with MWs up to 23,000 and poor material properties were obtained. This could be connected with undesirable side reactions the bis-azlactons enter in the presence of tertiary amines. Therefore, to decrease the concentration of bis-azlactons, and to minimize in that way undesirable side reactions, we decided to replace a part of bis-azlactone with other bis-electrophilic monomer – di-p-nitrophenyl sebacate that was successfully used in our previous study for synthesizing high-molecular-weight biodegradable poly(ester amide)s with excellent material properties. The ratios bis-azlactone/active diester (k/l) used in the present study were 0.5/0.5, 0.3/0.7, 0.1/0.9 High-molecular-weight co-poly(ester amide)s showing good film-forming properties were synthesized using this approach. The poly(ester amide)s obtained were undergone the enzyme catalyzed *in vitro* biodegradation whereas the polyamides prepared by interaction of bis-azlactones and alkylendiamines were quite resistant to these enzymes under the same biodegradation conditions.

ВПЛИВ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК НА СТРУКТУРУ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Алексєєв О.М., Лазаренко М.М., Стефурак М.В.,
Грабовський Ю.Є., Пінчук-Ругаль Т.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет,
вул. Володимирська 64, 01033 Київ, Україна

Полімерні композити з електропровідними наповнювачами широко використовуються в техніці. Вуглецеві нанотрубки в силу своїх унікальних властивостей є перспективними наповнювачами, оскільки дають можливість змінювати не тільки електрофізичні, а також і механічні властивості полімерів.

В даній роботі проведено дифрактометричні дослідження композитів на основі політрифторетілену в діапазоні концентрацій від 0 до 2 вагових відсотків. Вимірювання проводилися на дифрактометрі ДРОН-3М в монохроматизованому K_{α} -випромінненні в діапазоні кутів від 6 до 70 градусів 2Θ . Визначено ступінь кристалічності композита, а також проаналізовано зміну напівширин дифракційних максимумів. Ступінь кристалічності немонотонно змінюється з концентрацією наповнювача. При малих концентраціях спостерігається її зростання. Зміна напівширин ліній свідчить про зміну форми та розмірів елементів кристалічної фази при зміні концентрації.

Досліджено температурні залежності комплексної діелектричної проникності на частотах 5-10-20-50 кГц в інтервалі температур $-100 \div 130$ °С. Побудовано функцію Клаузіуса-Массотті, концентраційна залежність якої є також немонотонною і корелює із зміною ступеня кристалічності.

Аналіз отриманих результатів дає можливість стверджувати про те, що вуглецеві нанотрубки є центрами кристалізації в політрифторетілені. Взаємодія нанотрубок з ланцюгами полімеру призводить до уповільнення релаксаційних процесів в полярному діелектрику.

ПОЛИМЕРНЫЕ МЕТАЛЛОХЕЛАТЫ НА ОСНОВЕ ДИГИДРАЗИДА 2,6-ДИМЕТИЛ-3,5-ПИРИДИНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И СОЛЕЙ МЕДИ (II) И КОБАЛЬТА (II)

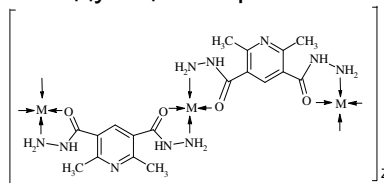
Нестерова Е.Ю., Косицина Е.С., Цыганок Л.П., Вишникин А.Б.

Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара,
49010, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 72, *ekositsina84@gmail.com*, *kafedra_vms@mail.ru*

С целью изучения механизма образования полимерных металлохелатов нами была исследована комплексообразующая способность дигидразида 2,6-диметил-3,5-пиридиндикарбоновой кислоты (ДГ) с ионами меди (II) и кобальта (II) в водной среде.

Координационные соединения на основе ДГ и солей металлов получали при смешении водных растворов дигидразида и соответствующих солей металлов. Полученные осадки отфильтровывали, промывали 2-пропанолом, высушивали. Полученные соединения окрашены в голубой и розовый цвета, характерные для октаэдрических форм меди (II) и кобальта (II), что позволило использовать спектрофотометрический метод исследования для установления строения полученных комплексов. Так, состав комплекса ДГ с Co(II) в водном растворе изучали методом молярных отношений и методом сдвига равновесия. Определение числа поглощающих компонентов, образующихся в исследуемой системе, с помощью расчетного метода, основанного на определении ранга матрицы светопоглощений по числу ненулевых собственных значений, показало, что кроме ионов кобальта в растворе присутствуют не менее трех поглощающих частиц (Co_2L , Co_2L_3 , Co_4L_4). Состав синтезированных координационных соединений был предложен по данным элементного и термического анализа, ИК-спектров. Для установления способа координации молекулы ДГ с ионами Cu(II) и Co(II) в полученных полиядерных комплексах было проведено исследование структуры лиганда с помощью РСА.

Было установлено, что координационные соединения ДГ с ионами Co(II) и Cu(II) являются полиядерными. Молекулы ДГ выступают в роли мостиковых бидентантных лигандов и хелатируют ион металла кислородом карбонильной группы и атомом азота аминогруппы гидразидного фрагмента. Была предложена линейная полимерная структура следующего строения:



КОНФОРМАЦІЇ ЙОНОГЕННИХ ПОЛІМЕРІВ В ВОДНО-ОРГАНІЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Дутка В.С., Сіховська Н.М.

Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Кирила та Мефодія 6 хімічний факультет, vdutka@ukr.net

Йоногенні полімери широко застосовують для поверхневої обробки різних матеріалів, стабілізації мінеральних суспензій, компонентів охолоджуючих розчинів та ін. Для ефективного застосування цих полімерів необхідно володіти інформацією про конформаційний стан їх макромолекул в водних та водно-органічних середовищах. Змінювати конформаційний стан макромолекул йоногенних полімерів можна міняючи ступінь нейтралізації функціональних груп. Нами вивчено особливості конформаційних перетворень глобула - макромолекулярний клубок для макромолекул поліметакрилової кислоти (ПМАК), кополімерів малеїнового ангідриду з стиролом (МА-СТ), малеїнового ангідриду з метакриловою кислотою (МА-МАК) малеїнового ангідриду з вінілацетатом (МА-ВА). Маномерні ланки в макромолекулах МА-СТ, МА-МАК та МА-ВА послідовно чергуються, тому в ході гідролізу ланок малеїнового ангідриду отримували полімери з регулярним чергуванням йоногенних груп. Для кополімерів МА-ВА відмічено реакцію гідролізу вінілацетатних груп, в ході якої формувалися макромолекули з ланками полівінілового спирту. Поступова нейтралізація карбоксильних груп головного ланцюга макромолекул приводить до зростання вязкості розчинів, при чому у випадку розчинів ПМАК вязкість зростає в 2 рази, тоді як для кополімерів спостерігається зростання в 4-6 раз. Електропровідність водних розчинів йоногенних полімерів також зростає з збільшенням ступеня нейтралізації карбоксильних груп. Для розчинів кополімерів спостерігається мінімум на кривих залежності електропровідності від ступеня нейтралізації, що свідчить про комплексування рухливих йонів K^+ та Na^+ полімерною матрицею. На основі візкозиметричних вимірювань та даних з електропровідності можна зробити висновок, що конформаційний перехід глобула- полімерний клубок спостерігається при ступенях нейтралізації карбоксильних груп 20-25%. Методом потенціометричного титрування визначена зміна вільної енергії Гіббса (ΔG) конформаційного переходу, яка залежить як від природи макромолекул, так і від складу розчинника. На величину ΔG конформаційного переходу впливає температура. Обчислені числові значення ΔH та ΔS конформаційного переходу. Показано, що з ростом температури від 293 до 323 К величина ΔS збільшується в 2 рази.

ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ВІНІЛОВИХ МОНОМЕРІВ В ПРИСУТНОСТІ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ ОКСИДІВ

Дутка В.С., Ковальський Я.П., Дутка Ю.В.

Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Кирила та Мефодія 6 хімічний факультет, vdutka@ukr.net

Полімеризація вінілових мономерів в присутності високодисперсних мінеральних наповнювачів дозволяє отримувати полімер-мінеральні композити з комплексом цінних властивостей. Широкі можливості цього способу відкриваються для практичного застосування при полімеризаційному модифікуванні, капсулюванні твердих тіл та одержанні наноматеріалів. Тому вивчення полімеризаційних процесів в наповнених системах представляє великий інтерес.

Нами вивчено полімеризацію стиролу в присутності аеросилу, MgO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 та природного мінералу клиноптилоліту в присутності пероксидних ініціаторів радикальних процесів. Показано, що поверхня мінерального високодисперсного наповнювача впливає як на реакцію ініціювання, так і на елементарні стадії росту та обриву полімерних ланцюгів. Процес розкладу пероксиду бензоїлу (ПБ) та олігомерного пероксиду себацінової кислоти (ОПС) включає в себе дві складові – деструкцію на поверхні наповнювача та розклад в розчині. Знайдено вклад кожного з вказаних процесів в сумарну реакцію. Розраховано енергії активації досліджуваних процесів. Показано, що розклад пероксидів на поверхні Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 носить окиснювально-відновний характер. Полімеризація стиролу в присутності клиноптилоліту відбувається як за радикальним, так і катіонним механізмом. Аеросил та MgO в наповнених системах гальмують швидкість реакції полімеризації стиролу.

Вивчено полідисперсність отриманих полімерів. Показано, що полідисперсність полістиролу, отриманого в присутності високодисперсних наповнювачів, має складний характер і суттєво відрізняється від характеристик полімеру, синтезованого без наповнювача, що вказує на вплив поверхні досліджуваних оксидів на механізм полімеризації. Вивчено термостабільність отриманих полімер-мінеральних композицій. Показано, що в залежності від умов одержання та природи наповнювача, температура початку розкладу полімер-мінерального композиту може як зменшуватися, так і збільшуватися.

Досліджено особливості адсорбції пероксидів на високодисперсних наповнювачах. Показано, що адсорбція пероксидів на поверхні досліджуваних мінеральних наповнювачів добре описується рівнянням Ленгмюра. Знайдено параметри адсорбційних процесів. Показано, що адсорбція носить фізичний характер.

ВИКОРИСТАННЯ ІНІЦІЮЮЧОЇ СИСТЕМИ ДЛЯ КООЛІГОМЕРИЗАЦІЇ СУМІШІ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

Курташ Ю.А., Субтельний Р.О., Кічура Д.Б., Дзіняк Б.О.

Національний університет "Львівська політехніка"
вул. Ст. Бандери 12, yurakurtash@polynet.lviv.ua

Одним з пріоритетних напрямків проведення досліджень, є пошук шляхів енергозбереження та оптимізації існуючих технологічних процесів.

Нами запропоновано метод поглиблення процесу переробки побічних продуктів – рідких продуктів піролізу, на етиленових установках шляхом використання системи ініціаторів з різною термічною стійкістю.

Об'єкти дослідження: фракція C_9 рідких продуктів піролізу дизельного палива; ініціатори: ТМПЕГ-9 (отриманий на основі піромелітового ангідриду, *трет*-бутилгідропероксиду та поліетиленгліколю-9), ди-*трет*-бутил пероксид (ДТБП) та *трет*-бутилгідропероксид (ТБГП).

Для дослідження було обрано послідовності на основі олігомерного ініціатора ТМПЕГ-9 в поєднанні з промисловими ініціаторами ДТБП та ТБГП.

Коолігомеризацію проводились впродовж 6 год при температурі 473 К. Ініціатори додавали двома рівними частинами відповідно до концентрації і послідовності введення ініціаторів:

а) концентрація: олігопероксиду 0,5 % мас, ТБГП – 0,5 % мас; послідовність додавання: на початку олігопероксид, через 2 год ТБГП;

б) концентрація: олігопероксиду 0,5 % мас, ДТБП – 0,5 % мас; послідовність додавання: на початку олігопероксид, через 2 год ДТБП;

в) концентрація: ТБГП – 1,0 % мас; послідовність додавання: на початку і через 2 год;

г) концентрація: ДТБП – 1,0 % мас; послідовність додавання: на початку і через 2 год;

д) концентрація: олігопероксиду 0,5 % мас, ДТБП – 0,5 % мас; послідовність додавання: на початку ДТБП, через 2 год олігопероксид.

Отримані результати свідчать, що послідовне введення ініціатора з вищою температурою розкладу та ініціатора з нижчою температурою дозволяє підвищити вихід коолігомеру на 2-3%. У випадку введення спочатку ініціатора з нижчою температурою розкладу, а потім з вищою, досягається зростання виходу на 9%.

На основі проведених досліджень встановлено, що послідовне використання ініціаторів з нижчою та вищою температурою розкладу (ДТБП і олігоініціатора) дозволяє понизити температуру проведення процесу на 25 К, а концентрацію ініціатора на 0,018 моль/л.

МОДИФІКАЦІЯ ТЕРМОПЛАСТІВ ФУНКЦІЙНОАКТИВНИМИ ДОДАТКАМИ У В'ЯЗКОТЕКУЧОМУ СТАНІ

Левицький В.Є., Моравський В.С., Ганчо А.В., Суберляк О.В.

Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна, vlevytskyj@polinet.lviv.ua

Модифікація полімерних матеріалів додатками різної природи набуває все більшого поширення, оскільки дає можливість створити матеріали різноманітного призначення з необхідним комплексом технологічних та експлуатаційних властивостей.

У даній роботі розроблені фізико-хімічні та технологічні засади створення функційноактивних модифікуючих додатків для промислових термопластів, які відрізняються за своєю хімічною природою, текучістю та надмолекулярною структурою: поліамідів, полі(мет)акрилатів, полістиролу (ПС). Для цього були використані різні методи: 1) емульсійна полімеризація вінільних мономерів в присутності полівінілпіролідону (ПВП) з утворенням дрібнодисперсних прищеплених кополімерів; 2) дисперсійна полімеризація метил(мет)акрилатів або стиролу в присутності дрібнодисперсних оксидів металів і ПВП з утворенням полімер-мінерального композиту; 3) сорбція ПВП пінополістиролом з одночасною його дегазацією в спиртових середовищах з утворенням модифікованого на молекулярному рівні ущільненого ПС; 4) сумісне осадження ПВП і силікатів з водних розчинів за золь-гель технологією з утворенням нанорозмірних полівінілпіролідонкремнієвих матеріалів. Досліджені властивості одержаних матеріалів у взаємозв'язку з їх надмолекулярною будовою.

Суміщення термопластів з додатками здійснювалось у в'язкотекучому стані за встановленими технологічними режимами. Встановлено, що морфологія і властивості розроблених композиційних матеріалів залежать, насамперед, від природи термопластів і додатків, концентраційних чинників, технологічних параметрів переробки. Виявлено, що макромолекули ПВП, які містяться в додатках, сприяють підвищенню сумісності між компонентами систем внаслідок їх високої міжфазної активності і міжмолекулярних взаємодій за участю карбаматних груп. Встановлено, що розроблені додатки залежно від їх природи у кількості 5-15 % підвищують антистатичність, міцність при розриванні і поверхневу твердість на 10-15 %, теплостійкість на 5-20 К, понижують горючість і технологічну усадку при литті під тиском у 2,5-4 рази, надають термопластам селективно сорбційних властивостей.

Підтверджена ефективність використання модифікованих термопластів для виготовлення литтєвих виробів електротехнічного і конструкційного призначення, екструзійних антистатичних волокон, високо селективних сорбентів для розділення парогазових сумішей.

ВИКОРИСТАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІАМІДІВ У ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ

Тарнавський А.Б.

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,
79007, м. Львів, вул. Клепарівська, 35, ndr@lipb.lviv.ua

Підприємствами хімічної та нафтохімічної промисловості в атмосферу викидається значна кількість горючих газів різної природи. Для їх вловлювання з відпрацьованих промислових газів найчастіше використовують фільтри на основі активованого вугілля, яке є достатньо горючим матеріалом, важко піддається регенерації, а для сорбції деяких речовин є малоефективним адсорбентом. Тому розробленню нових ефективних та економічних методів очищення промислових викидів від горючих домішок приділяється значна увага.

Найбільш перспективним з точки зору пожежної безпеки є використання у процесах сорбції полімерних матеріалів модифікованих антипіренами та різноманітними функціонально-активними додатками. У зв'язку з цим, для зменшення пожежної небезпеки процесів очищення відпрацьованих газів, були проведені сорбційні дослідження для можливої заміни фільтрів на основі традиційної вугільної шихти аліфатичними або змішаними поліамідами модифікованими полівінілпіролідом (ПВП), який відзначається високою поверхневою селективною здатністю, нетоксичністю тощо.

На підставі проведених сорбційних досліджень з використанням промислових фільтрів товщиною 40 см, заповнених модифікованими аліфатичними і змішаними поліамідами, встановлено, що зі збільшенням вмісту ПВП у поліамідах незалежно від їх природи встановлено, що концентрація таких горючих компонентів промислових викидів як толуол, гептан та уайт-спірит суттєво зменшуються (концентрація толуолу – у 4-5 разів, гептану – 3-4 рази, уайт-спіриту – 2,5-3,5 рази). При цьому оптимальний вміст ПВП у поліамідах становить 6-7 % мас. Адсорбційна здатність аліфатичних поліамідів за SO_2 , порівняно з активованим вугіллем, є нижчою на 15-20 %. Проте, зі збільшенням вмісту ПВП їх сорбційна здатність суттєво зростає і перевищує сорбційну здатність вугільної шихти на 25-30 %.

Встановлено, що регенерацію сорбента доцільно проводити водяною парою впродовж 30-35 хв під надлишковим тиском 50-60 кПа та температурі не вище 130 °С. Після промивання вологий адсорбент необхідно просушити під невеликим вакуумом при 75-85 °С.

Розроблені фільтри на основі модифікованих поліамідних матеріалів відзначаються підвищеними сорбційними показниками відносно компонентів відпрацьованих газових викидів і без технологічних утруднень піддаються регенерації.

LOW-TEMPERATURE POLYMERIZATION OF ACETYLENIC AND VINYLIC MONOMERS INITIATED BY MOLECULAR CHLORINE

Kozlovskii A.A., Gordon D.A., Volodina V.A., Bol'shakov A.I., Mikhaylov A.I.

Institute of Problems of Chemical Physics of RAS,
Chernogolovka, Russia, *anatoly@icp.ac.ru*, *dgordon@icp.ac.ru*

The effect of molecular chlorine on para-diethynylbenzene (para-DEB), phenylacetylene (FA) and acrylamide at low temperatures (77-210 K) has been investigated by methods of exclusion chromatography, elemental analysis, electron paramagnetic resonance (EPR), calorimetry, UV-, VIS- and IR-spectroscopy. It is found that free radicals which are able to initiate the reaction of oligomerization or polymerization form during low-temperature action of molecular chlorine on these monomers. In this way well solved, not cross-linked (possibly branched) oligomer of *p*-DEB is obtained. Polymerization process started nearby of chlorine melting and performs very efficiently at temperature of chlorine melting (172 K) simultaneously with chlorination process. As a result of molecular chlorine influence on acrylamide at low temperatures the polymer with molecular mass $\sim 4 \times 10^4$ has been obtained. Polymerization process takes place at temperatures 190-200 K. Formation of radicals at low temperatures without using of energetic factors obviously proceeds due to performance of many-center concert reactions in polymolecular low-temperature complexes [1, 2]. At that synchronic performance of endo- and exothermic stages takes place in one elemental act (likely as the reaction has multidimensional coordinates). The investigations on low-temperature free-radical reactions of monomer halogenation play important role in problems of the synthesis, structure, reactivity, broadening the temperature interval of polymer obtaining and modification.

The work was supported by Fundamental Research Programs of Russian Academy of Sciences (No.20 and No.1) and Industrial Ministry Program.

[1] Gleb B. Sergeev, Vyacheslav V. Smirnov. Molecular halogenation of olefines. M.: Moscow State University, 1985.

[2] Svetlana I. Kuzina, Al'fa I. Mikhaylov, et al.,. Bul'teten' of RAS. Chem. Ser. №2, 334 (1999).

ТЕМПЛАТНИЙ СИНТЕЗ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ НАНОДИСПЕРСІЙ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ І ПОЛІАНІЛІНУ

Аксіментьєва О.І., Бойко В.В., Гавенко С.Ф., Євчук О.М.

Українська академія друкарства,
вул. Підвальна, 17, Львів, 79006, vaskoboj@mail.ru

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, aksimen@ukr.net

Нанорозмірні дисперсії електропровідних полімерів необхідні для отримання антистатичних покриттів, провідних фарб, сенсорів та ін. У синтезі нанорозмірних полімерних дисперсій перспективним є використання так званих м'яких темплатів [1,2], якими служать макромолекули матричних полімерів. Темплатний синтез реалізується за умови хімічної і просторової відповідності (комплементарності) мономеру і полімерної матриці у зростаючому ланцюзі. Цим методом отримують полімер-полімерні композити з упорядкованою структурою, а також нанорозмірні композити, які не можна отримати з готових полімерів внаслідок нерозчинності одного з них. До таких полімерів відноситься і електропровідний полімер – поліанілін (ПАН), не розчинний у воді та у більшості органічних розчинників. У представленій роботі як м'які темплати використано макромолекули полімерних електролітів – поліакрилової (ПАК) та поліметакрилової (ПМАК) кислот, здатних утворювати з ПАН досить стійкі молекулярні комплекси [3].

Процес полімеризації аніліну є доволі складним і відбувається за механізмом окисного сполучення (конденсації) ароматичних амінів. Спектрофотометричне дослідження кінетики полімеризації комплексів аніліну з полікислотами виявило суттєвий вплив матричного полімеру на швидкість процесу. Збільшення індукційного періоду у 4-5 разів та сповільненні початкових стадій полімеризації найбільш виражене для системи ПМАК-ПАН. Ймовірно, іммобілізація мономеру та зароджених макроланцюгів на поверхні темплатів зменшує рухливість і змінює просторову орієнтацію реагуючих речовин, що впливає на швидкість окисного сполучення аніліну. При цьому утворюються нанодисперсії ПАН, стабільні до осідання протягом кількох місяців. Утворення упорядкованих полімерних ансамблів у процесі плівкоутворення на твердих поверхнях приводить до значного росту електропровідності плівок, отриманих на основі синтезованих нанодисперсій, порівняно з іншими методами їх формування при покращенні морфології покриттів.

1. T. Liu, B. Christian, B. Chu. // Prog. Polym. Sci., 2003, Vol. 28. P. 5–26.
2. О.Аксіментьєва, О.Євчук // Патент № 53159 А (UA). -2003.- Бюл.№ 1.
3. X. Lu, H. Gao, J. Chen, et al. // Nanotechnology, 2005.- Vol.16.-P. 113-117.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ КОМПАТИБИЛИЗАТОРА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ ПОЛИОЛЕФИН – ПОЛЯРНЫЙ КАУЧУК

Пересторонина З.А., Булкина А.К., Петрова Г.П., Баранец И.В.,
Хвостик Г.М., Курлянд С.К.

ФГУП «НИИСК» Россия, 198035, Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, д.1

Одним из путей создания термоэластопластов (ТЭП) на основе термодинамически несовместимых полимерных пар является использование компатибилизатора, имеющего в цепи участки, совместимые с обоими компонентами [1]. В настоящей работе была рассмотрена система бутадиен-нитрильного каучука СКН-18 и полипропилена. В качестве компатибилизаторов были использованы хлорсульфополиэтилен (ХСПЭ) и эпихлоргидриновый каучук (ЭПХГ), содержащие как полярные группы (хлор-, сульфо-), так и неполярные участки хорошо совместимые с полиолефинами [2]. Исследование морфологии полученных смесей было проведено на оптическом микроскопе Jeol-6A. Их физико-механические свойства были оценены по прочности и относительному удлинению при разрыве, определенным на разрывной машине типа Поляни при скорости растяжения 100 мм/мин для кольцевых образцов, спрессованных при 180 °С.

Для определения оптимального соотношения полипропилена и каучука были получены смеси с содержанием каучука (СКН-18) 30, 40, 50, 60 и 70 вес.%. Согласно данным микроскопических исследований наиболее однородной морфологией обладают образцы, содержащие 60 вес.% каучука и 40 вес.% полипропилена. При этом их прочность при разрыве составила 4,8 МПа, а относительное удлинение 30%, что не уступает характеристикам исследованных бинарных смесей.

Замещение части бутадиен-нитрильного каучука на ХСПЭ приводит к улучшению механических свойств смесей с содержанием компатибилизатора в диапазоне 3–20 вес.%. Прочность увеличивается на 1,7-4,2 МПа, а относительное удлинение на 27-45% и достигают максимального значения 9 МПа и 75% соответственно.

Введение 8 вес.% ЭПХГ оказывается наиболее эффективным, и приводит к увеличению прочности в 3 раза и относительного удлинения почти в 2 раза по сравнению с бинарной смесью.

Таким образом, в работе показано, что использование ХСПЭ и ЭПХГ в качестве компатибилизаторов для смеси полипропилен – СКН-18 существенно улучшает ее физико-механические свойства.

1. Полимерные смеси. Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. Т. 2. – М., Изд. «Мир», 1981. – 456 с.

2. Полимерные смеси. Т. II. Под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 606 с.

МОДЕЛЬ ВПЛИВУ ПОСТІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОГО ПОЛІМЕРУ І ОДНОГО З ОКСИДІВ МЕТАЛІВ

Бараков Р.Ю., Демченко В.Л., Унрод В.І., Бененко С.П.

Черкаський державний технологічний університет,
бульвар Шевченко, 460, Черкаси, 18006, dvaleriy1@ukr.net

В електричному полі відбувається орієнтація дипольних молекул переважно в напрямку поля (при цьому потенціальна енергія диполя мінімальна) і сумарний електричний момент усіх диполів виявляється відмінним від нуля – утворюється так званий орієнтаційний момент (μ_{op}). Отже, в системі з'являється певна впорядкованість у розміщенні молекул таким чином, що в одному напрямку переважають негативно заряджені частинки, а в іншому – позитивно, тобто виникає стан поляризації.

Для дослідження поляризаційної дії зовнішнього постійного електричного поля (ЗПЕП) на геометричні та електронні параметри композиційних матеріалів на основі епоксидного полімеру та оксидів металів із різними магнітними властивостями був використаний напівемпіричний метод квантової хімії PM3 [1]. Даним методом проведені розрахунки параметрів оксидів металів (Al_2O_3 , Fe_2O_3) та мономерної ланки епоксидної смоли ЕД-20 без дії та під дією на них ЗПЕП. Встановлено, що досліджувані молекули орієнтуються паралельно напрямку ліній напруженості електричного поля, при цьому відбувається збільшення дипольного моменту (для мономеру епоксидної смоли з 2,03 Д. до 6,213 Д.) та зміна вектору його направленості. Вплив електричного поля істотно зменшує значення ентальпії утворення молекул (для мономеру епоксидної смоли з -384,57 кДж/моль до -428,65 кДж/моль). Це можна пояснити перерозподілом електронної густини та внутрішньомолекулярними взаємодіями в розрахованих молекулах при дії на них електричного поля. Також встановлено, що електричне поле має більший вплив на геометрію (довжини зв'язків, валентні кути, торсійні кути) та елементарні заряди феромагнітної молекули Fe_2O_3 ніж діамагнітної молекули Al_2O_3 . Зменшення заряду на атомі O^5 в молекулі Fe_2O_3 з 0,017 е до -0,190 е пояснюється переходом електронної густини з d-орбіталі атома заліза на p-орбіталь атома кисню у зв'язку із зростанням дипольного моменту в електричному полі.

1. Stewart J. J. P. The PM3 quantum chemistry program / J. J. P. Stewart // J. Comp. Chem. – 1989. – № 2. – P. 209-215.

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,3-ПЕНТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ БРОМИДА ЦИНКА

Коровина Н.А., Розенцвет В.А., Козлов В.Г.

Учреждение РАН Институт экологии Волжского бассейна РАН
ул. Комзина, 10, г. Тольятти 445003, Россия, rozentsvet@mail.ru

Полимеры 1,3-пентадиена, получаемые методом катионной полимеризации, находят широкое применение в различных отраслях промышленности.

Целью настоящей работы является исследование особенностей катионной полимеризации 1,3-пентадиена под действием каталитических систем на основе ZnBr_2 .

Полимеризация 1,3-пентадиена в присутствии бромиды цинка протекает с низкой скоростью. Введение в каталитическую систему протонодонорных соединений, например, воды или трихлоруксусной кислоты (ТХУК), позволяет существенно повысить скорость полимеризации. Процесс полимеризации 1,3-пентадиена под действием каталитической системы ZnBr_2 – ТХУК (1:10 моль) характеризуется нестационарным характером. Наиболее высокая скорость полимеризации наблюдается на начальном участке кинетической кривой. Определены зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации мономера и каталитической системы, а также температуры процесса. Синтезируемый поли-1,3-пентадиен характеризуется невысоким уровнем молекулярных масс и имеет мономодальное молекулярно-массовое распределение (ММР). При понижении температуры полимеризации наблюдается некоторое увеличение значений средних молекулярных масс и полидисперсности образующегося полимера. Изменение других условий полимеризации практически не влияет на молекулярные параметры синтезируемого полимера.

Методом ЯМР - спектроскопии найдено, что ненасыщенная часть цепи поли-1,3-пентадиена состоит из 1,4-*транс*- звеньев регулярного присоединения по типу «голова-хвост»; 1,2-*транс*-звеньев; 1,4-*транс*- структур с инверсным присоединением звеньев по типу «хвост-хвост»; 1,4-*транс*- звеньев, связанных с 1,2- структурами; а также 1,2-*цис*-звеньев.

THE CORRELATION BETWEEN ELECTRIFICATION AND MOLECULAR MOBILITY OF GOLD NANOCOMPOSITES BASED ON POLYSACCHARIDE ARABINO GALACTAN

Nikolaeva M.N.¹, Aleksandrova G.P.²

¹Institute of Macromolecular Compounds, S.-Petersburg, Russia

²Institute of Chemistry of Irkutsk, Irkutsk, Russia
marianna_n@mail.ru

It is known that some areas of thin dielectric polymer films can be in highly conducting state when they are placed in the Metal-Polymer-Metal structure and when electric field is lower than a breakdown field $E \ll E_c$ [1, 2]. It had been assumed earlier [2] that the cause of the appearing of highly conducting channels in the polymer film is its electrification by the metal substrate and the conductivity of polymer films can be also influenced by the mobility of polymer chains [3, 4]. The aim of this study was an attempt to determine whether there is a relationship between the electrification of polymer films and the molecular mobility of the polymer as well.

We have observed proton spin-spin relaxation times (T_2) dependence on metal doping. The maximum conductive thickness of the films deposited from their solutions is changing synchronously in an inverse way. There is a correlation obtained between the values of spin-spin relaxation for D_2O solutions of larch arabinogalactan nanocomposites, and the maximum conductive thickness of the films, deposited from their solutions. In other words, with the increase of T_2 values and, consequently, the molecular mobility, increases the maximum thickness of the polymer film on which is still possible to register film resistance. Arabinogalactan structure differences in D_2O and H_2O influence on its macromolecular mobility and its films conductivity is also evaluated.

It's obvious that spin-spin relaxation of arabinogalactan complexes in water solutions is influenced by a lot of molecular processes but we suppose the one of them is electrification affecting the conductivity and molecular mobility of arabinogalactan.

This work is partly supported by SB RAS project № 9.

[1]. Н.С. Ениколопан и др., Доклады АН СССР, **283**, 1404 (1985).

[2]. V.M. Arkhangorodskii, JETP Lett. **51**, 67 (1990).

[3]. A.N. Ionov, Polymer Sci.- Ser.A., **50**, 174 (2008).

[4]. A.N. Ionov, Annals of Physics, **18**, 959 (2009).

ПРОТОНО-АКЦЕПТОРНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ СВОБОДНОЙ ВОДЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКОПРОЗРАЧНЫХ МЕЛАМИНО-АЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Лебедев В.В.¹, Авраменко В.Л.¹, Бланк Т.А.²,
Експериандова Л.П.², Мишуров Д.А.¹, Тицкая В.Д.²

¹Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

²Институт монокристаллов НАН Украины

Высокая оптическая прозрачность полимерных материалов напрямую связана с оптической однородностью, которая зависит от структурной организации полимера на молекулярном и надмолекулярном уровнях. На значение оптической прозрачности полимера в той или иной мере влияют все из общепринятых на сегодняшний день видов микрогетерогенности полимерных материалов: молекулярная и структурная микрогетерогенность, микрогетерогенность на надмолекулярном уровне, химическая и коллоидно-химическая микрогетерогенность. Правильное понимание вклада каждого из вышеуказанных видов микрогетерогенности на формирование оптических свойств полимера во многом обуславливает успех в получении высокопрозрачных материалов.

Ранее нами были получены и исследованы прозрачные меламина-альдегидные (МА) полимеры с высоким уровнем коэффициента светопропускания, низким уровнем остаточных напряжений, усадки и хорошими физико-механическими характеристиками. Однако, наличие в этих полимерах микрогетерогенности виде малозаметной свильности обуславливало низкое значение их оптической прозрачности – 20-25 см. Данная микрогетерогенность является следствием присутствия в отвержденных МА полимерах некоторого количества свободной воды – продукта реакции конденсации и сшивания. Из-за того, что МА олигомеры со степенью сшивания свыше 50 % имеют гидрофобные свойства, при их отверждении возникает микрогетерогенность на границе раздела МФ полимер-вода, которая обуславливает светорассеяние и низкое значение оптической прозрачности.

С целью устранения отрицательного влияния свободной воды на оптические характеристики МА полимеров нами исследовано химическое связывание воды протоно-акцепторными соединениями, которые способны образовывать стойкие ассоциаты с ее молекулами.

Показано, что связывание свободной воды в МФ полимерах протоно-акцепторным диметилсульфоксидом позволяет получить оптически прозрачные полимерные материалы с до BAL 60 см.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИЩЕПНОЇ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ОЛІГОЕСТЕРАКРИЛАТІВ ДО ОЛІГОМЕРНИХ КАУЧУКІВ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ КОПОЛІМЕРІВ

Анісімов Ю.А., Даниленко М.О., Анісімов Ю.М.

Одеський Національний Університет ім. І.І. Мечникова,
м. Одеса, вул. Дворянська, 2, 65026, vant-hoff@mail.ru

Досліджена кінетика низькотемпературної прищепної кополімеризації олігоестеракрилатів (ОЕА) до ненасичених олігомерних полібутадієнових каучуків (ОК) в залежності від складу вихідних сумішей олігомерів та типів ініціюючих систем. В якості ОЕА застосовані диметилметакрилати ТГМ-3 і МГФ-9; ОК – олігобутадієновий каучук Красол-3000 з молекулярною масою 3000 відносних одиниць. На основі попередніх досліджень встановлена найбільш ефективна ініціююча система *пероксид бензоїлу – діацетилацетонат кобальту*. Швидкість кополімеризації зростає при масовій долі ОЕА у вихідній суміші олігомерів до визначеного значення, а потім зменшується. Аналогічно змінюється ефективність прищеплення ОЕА та густина зшивки одержаних кополімерів. Встановлені оптимальні умови проведення кополімеризації з кінетичних параметрів при температурах 20-40°C. Розраховані швидкості прищепної полімеризації олігомерів на основі раніше запропонованого рівняння та встановлено задовільний їх збіг з даними експерименту.

Встановлено вміст олігомерних ланок в кополімерах в співставленні з вихідним складом суміші олігомерів, що дозволило розрахувати константи кополімеризації для двох пар олігомерів. Встановлено, що реакційні здібності досліджених олігомерів відрізняються не суттєво. На основі одержаних даних розраховані значення Q-е факторів для вивчених олігомерів. Проведена оцінка просторово-зшитої структури кополімерів згідно з густиною зшивок та ступеня поперечного зшивання різних типів ОЕА.

Вивчені основні фізико-механічні характеристики кополімерівщеплення на прямокутних зразках в залежності від складу й умов проведення кополімеризації. Визначення напруження розриву кополімерних зразків та їх ударної в'язкості показує суттєве збільшення ударної міцності при збільшенні вмісту ОЕА в кополімерах – для ТГМ-3 – до 0,67 масової частки, а для МГФ-9 – до 0,75 масової частки. Співставлення кінетичних параметрів кополімеризації й міцносних характеристик полімерних зразків показало пропорційне збільшення обох параметрів до певного складу кополімерів та паралельне збільшення густини зшивок у зразках.

ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ ПОЖИВНИХ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ ХІТИНУ ТА ХІТОЗАНУ В СІЛЬСЬКОМУ ГОСПОДАРСТВІ

Солодовнік Т.В., Куриленко Ю.М., Бараков Р.Ю.

Черкаський державний технологічний університет,
Черкаси, 18016, бульвар Шевченко, 460, juli-kovtun@mail.ru

Важливою особливістю сучасних технологій вирощування сільськогосподарських культур вважається використання біологічно активних, екологічно безпечних препаратів з ціллю підвищення урожайності, стійкості до різних захворювань і різних чинників навколишнього середовища. Захист зернових культур залишається однією з кардинальних проблем сільськогосподарського виробництва. Пріоритет у цій галузі мають екологічно безпечні, нетоксичні індуктори стійкості рослин на основі унікальних природних біополімерів хітину та хітозану. Перспективи та актуальність застосування даних амінополісахаридів в сільському господарстві обумовлюється їх біологічною активністю та безпечністю по відношенню до людей, сільськогосподарських тварин і навколишнього середовища. В природних умовах хітин та хітозан розкладаються на повністю безпечний N-ацетілглюкозамін, глюकोзамін і далі до CO_2 і H_2O .

У зв'язку з актуальністю проблеми на кафедрі загальної хімії Черкаського державного технологічного університету проводяться дослідження спрямовані на одержання органічних захисно- стимулюючих сумішей на основі хітину, хітозану та хітинвмісних сполук та вивчення механізму їх дії на зернові культури з позицій можливості використання в якості екологічно безпечних індукторів хворобостійкості, тобто речовин, що підвищують стійкість через активацію генів захисту і змінений обмін речовин рослинної тканини.

З цією метою були створені різні типи захисно-стимулюючих поживних сумішей на основі природних амінополісахаридів (хітин, хітозан) з додаванням кальцій фосфату, торфу, органічних відходів біохімічних виробництв. Були досліджені механізми дії отриманих сумішей на зернові культури (пшениця, жито, овес, кукурудза) та показано, що застосування сумішей на основі хітозану стимулює енергію проростання і схожість насіння, забезпечує дружну появу сходів і оптимальну густоту стояння, прискорює динаміку наростання маси зерен, зменшує рівень нітратів. Також було встановлено, що комбіноване використання хітозанових фіторегуляторів шляхом обробки насіння і рослин у фазі формування сприяє підвищенню врожайності на 10-12,2%, поліпшенню якості, біохімічного складу і харчової цінності продукції.

МЕТОД СВЧ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ОТХОДОВ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сайфиева Л.Б., Мухамеджанова М.Ю., Тураев А.С.

Институт Биоорганической химии им. О.С. Садыкова АН РУз,
100125, Узбекистан, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 83, luiza8181@mail.ru

Пектиновые вещества, полученные из растительного сырья, находят широкое применение в медицинской и пищевой промышленности благодаря широкому спектру свойств. В промышленности с целью получения высокомолекулярного желирующего пектина используется гидролиз-экстракция пектинсодержащего сырья. Однако этот метод имеет некоторые недостатки – неполное выделение веществ, их композиционная неоднородность. В связи с этим проведены научные исследования по разработке новых нетрадиционных подходов и способов получения пектина путем обработки его сверхвысокочастотными (СВЧ) лучами.

Целью работы является исследование возможности применения СВЧ – излучения для получения пектина на основе сельскохозяйственных отходов с возможностью увеличения выхода и повышения качества продукта.

В работе были использованы сухие яблочные и тыквенные выжимки, на основе которых получен пектин с высокожелирующими свойствами при обработке СВЧ-лучами их водной суспензии при соотношении 1: 10 на микроволновой установке. Время облучения варьировалось от 15 до 30 минут. Полученные данные показывают, что с увеличением продолжительности воздействия СВЧ-лучей увеличивается выход продукта на 10 %. Оценены параметры химической структуры пектинов.

Исследованы инфракрасные (ИК) спектры полученного пектина.

Показано, что в области 2850 см^{-1} наблюдается полоса поглощения, которая объясняется наличием метоксильных групп. Наиболее интенсивная полоса наблюдается для пектина, полученного путем воздействия СВЧ-лучей. С увеличением продолжительности экстракции с воздействием СВЧ-лучей полоса поглощения становится наиболее интенсивной. Это свидетельствует о том, что степень метоксилирования при обработке сверхвысокочастотными лучами увеличивается. В области $1740 - 1700\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения, свидетельствующие о наличии свободных карбоксильных групп. Значительное содержание свободных карбоксильных групп обуславливает высокие ионообменные свойства пектиновых макромолекул, представляющих собой природный ионообменник.

**POLY[3-(3,4-DIHYDROXYPHENYL)GLYCERIC ACID]
FROM *ANCHUSA ITALICA* RETZ. ROOTS**

Barbakadze V.¹, Gogilashvili L.¹, Amiranashvili L.¹, Merlani M.¹,
Mulkijanyan K.¹, Churadze M.¹, Salgado A.², Chankvetadze B.³

¹I. Kutateladze Institute of Pharmacochimistry,
36 P. Sarajishvili str., 0159 Tbilisi, Georgia, v_barbakadze@hotmail.com

²Department of Medicinal Chemistry, Centro Nacional de Investigaciones Oncológicas (CNIO),
Melchor Fernández Almagro 3, 28029 Madrid, Spain;

³Department of Physical and Analytical Chemistry, Tbilisi State University,
3 Chavchavadze Ave., 0179 Tbilisi, Georgia

The investigation of a water-soluble high-molecular preparation from the crude polysaccharides of *A. italica* roots and elucidation of its principal structural unit was carried out. According to ¹³C NMR, ¹H NMR and 2D heteronuclear ¹H/¹³C HSQC spectral data, the main structural element of high-molecular water-soluble preparation was found to be a regularly substituted polyoxyethylene, namely poly[oxy-1-carboxy-2-(3,4-dihydroxyphenyl)ethylene]. This compound, similarly to previously described corresponding bioactive (immunomodulatory, antioxidant and anti-inflammatory and wound-healing) preparations of *Symphytum asperum*, *S. caucasicum* and *S. officinale* is a representative of natural polyethers with a residue of 3-(3,4-dihydroxyphenyl)glyceric acid as the repeating unit (Fig 1). However, in contrast with the *Symphytum* polymer, most of the carboxylic groups of caffeic acid-derived polyether of *A. italica* are methylated.

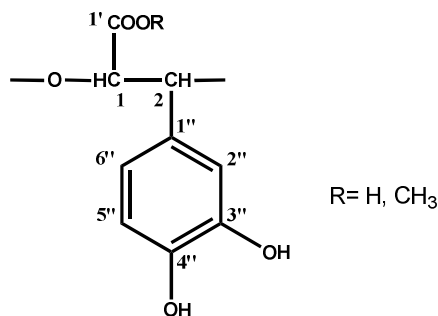


Fig.1

ЭФФЕКТ ФАЗОВОЙ БИСТАБИЛЬНОСТИ КАК ПРОЯВЛЕНИЕ НОВОГО ТИПА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В РАСПЛАВАХ ЖК ПОЛИМЕРОВ

Полушин С.Г.¹, Рюмцев Е.И.¹, Егоров В.М.²

¹Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета,
Ульяновская ул., 1, Петродворец, 198504 Санкт-Петербург, Россия. *polushin@land.ru*

²Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН,
Политехническая ул., 26, 194021 Санкт-Петербург, Россия.

В докладе сообщаются результаты исследования расплава полиметакрилата с хиральными мезогенными боковыми группами. Были использованы методы электрического двойного лучепреломления (эффект Керра), калориметрии и широкоугольного рентгеновского рассеяния. Полученные данные проливают свет на необычную кинетику формирования ЖК фаз в этом полимере, которая была описана в работе[1] и получила название «фазовой бистабильности». Она заключается в том, что в процессе охлаждения изотропной фазы ниже температуры T_c образуется термотропное ЖК состояние, тип которого определяется скоростью охлаждения: это либо смектик-А, либо смектическая TGB-A фазы. Нами установлено, что еще одной примечательной особенностью этого полимерного вещества является его сложная изотропная фаза, состоящая из низкотемпературной фазы и высокотемпературной фазы, которые разделены структурным переходом[2]. Предложена модель фазовых превращений в полимере, основывающаяся на полученных экспериментальных данных.

1. Kozlovsky M., Jungnickel B.-J., Ehrenberg H. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 2729.

2. Polushin S., Rogozin V., Beloborodov I., Rjuntsev E., Kozlovsky M. // *Macromol. Rapid Comm.* 2008. V. 29. P. 22

ХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ І ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ СИЛІКАТУ НАТРІЮ

Бей І.М., Іщенко С.С., Лебедєв Є.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, 02160, Київ

Серед широкого спектру матеріалів, що використовуються при синтезі органо-неорганічних полімерних композитів (ОНК) окреме місце займають сполуки, здатні утворювати дискретну (а в деяких випадках і неперервну) неорганічну фазу безпосередньо в процесі синтезу композиту. З точки зору практичного застосування одними з найбільш перспективних сполук такого типу є розчинні силікати лужних металів, зокрема водні розчини силікату натрію (СН) загального складу $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot w\text{H}_2\text{O}$. В процесі синтезу композиту, за відповідних умов, відбувається поліконденсація силікату з утворенням полікремніевої кислоти (ПКК). При цьому властивості неорганічної складової і, як наслідок, властивості кінцевих ОНК можна регулювати за рахунок введення різних добавок-модифікаторів, здатних вступати у хімічну взаємодію з компонентами СН, що дозволить отримувати композити з бажаним комплексом властивостей.

Метою представленої роботи було визначення впливу модифікатора – триацетату гліцерину на характеристики СН, вивчення хімічних процесів, що мають місце при синтезі ОНК на основі ізоціанатних олігомерів і модифікованого СН, а також дослідження сорбційних і фізико-механічних властивостей синтезованих ОНК.

Було виявлено, що застосування триацетат гліцерину за рахунок його хімічної взаємодії з компонентами СН сприяє зростанню співвідношення $m:n$, що у свою чергу веде до збільшення молекулярної маси ПКК. Як наслідок спостерігається зростання фізико-механічних характеристик ОНК. При цьому характер впливу модифікації СН на властивості синтезованих композитів залежить від типу ізоціанатної матриці.

MODERN APPLICATIONS OF TITANIUM DIOXIDE AS HIGH-PERFORMANCE MATERIAL FOR MULTIPLE ADVANCED USES

Tolstov A., Matyushov V.

Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkivske shose 48, Kyiv 02160, Ukraine, alextolstov@rambler.ru

Nowadays, the new properties of materials known for a long time attract the great interest of scientific society and the industry. One of such materials is titanium dioxide. Earlier TiO_2 was widely used as filler for common uses, but today, when his multifarious (bio- and photoactive, optical, electrical, etc) properties are came to light, the new properties and fields of advanced applications of TiO_2 were observed [1]. One of the most important field of TiO_2 application is low cost solar energy conversion devices – dye-sensitized solar cells (DSSCs), discovered by Gratzel [2]. A maximum efficiency of known TiO_2 -based DSSCs was reached 7 %. Currently, these works are continued to improve the efficiency of DSSC via overcoming the problems of DSSCs preparation and exploitation [3]. Biocompatibility TiO_2 for external uses of was known for a long time, however last studies extended possible applications for internal uses, like covering the implants with TiO_2 [4] and TiO_2 membranes for immunoisolation [5]. High antibacterial activity of TiO_2 was demonstrated under UV or visible-light [6] and, even, without irradiation [7]. Photocatalytic properties of TiO_2 were successfully applied to remove the pollutants from air [8] and water [9]. On the base of last studies the TiO_2 -based self-cleaning coatings [10] and photoactive membranes for ultrafiltration can be also prepared and used [11]. TiO_2 can be also used in optics and optoelectronics. Titania-based film coatings were found as perspective for elaboration of high refractive composites [12]. Titania matrix was proposed to be used for stabilization of quantum dots to avoid a reduction in their photoluminescent properties [13]. Directly, TiO_2 -based semiconductor composite, which is photoluminescent in bluish violet wavelength range, was described in [14]. A novel method to prepare water-resistant and UV-protective cotton fabrics could be produced by single-step pretreatment with Ag-doped titania sol was proposed by [15]. Some works in the synthesis of polymer- TiO_2 hybrids are carrying out by our group, which includes preparation of TiO_2 -based polymer hybrids and elaboration of low-temperature in-matrix crystallization of titania [16-17].

Here, available fields of TiO_2 applications are not completely presented, but deeper studies of TiO_2 properties are needed to find the new fields of uses or to improve the existent ones.

- [1] X. Chen, S.S. Mao, Chem. Rev., 2007, 107, 2891. [2] B. O'Regan, M. Gratzel, Nature, 1991, 353, 737. [3] N.N. Bwana, Curr. Appl. Phys., 2009, 9, 104. [4] X. Cui, H.-M. Kim, M. Kawashita at all, Dent. Mater., 2009, 25, 80. [5] Z. Minjing, L. Gang, W. Qiang at all, Appl. Surf. Sci., 2008, 255, 2256. [6] B. Son, B.-Y. Yeom, S.H. Song at all, J. Appl. Polym. Sci., 2009, 111, 2892. [7] F. Sayilkan, M. Asilturk, N. Kiraz at all, J. Hazard. Mater., 2009, 162, 1309. [8] M. Inagaki, N. Kondo, R. Nonaka at all, J. Hazard. Mater., 2009, 161, 1514. [9] X.-Z. Shen, Z.-C. Liu, S.-M. Xie at all, J. Hazard. Mater., 2009, 162, 1193. [10] H.M. Yates, L.A. Brook, I.B. Ditta at all, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2008, 197, 197. [11] A. Alem, H. Sarpoolaky, M. Keshmiri, J. Eur. Ceram. Soc., 2009, 29, 629. [12] J.L.H. Chau, Y.-M. Lin, A.-K. Li at all, Mater. Lett., 2007, 61, 2908. [13] M.A. Petruska, A.P. Bartko, V.I. Klimov, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 714. [14] J.-S. Hu, Y.-G. Guo, H.-P. Liang at all, J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 9734. [15] N Onar, MF Ebeoglugil, I Kayatekin, E Celik, J Appl Polym Sci 2007;106:514. [16] A. Tolstov, V. Matyushov, D. Klymchuk, Exp. Polym. Lett., 2008, 2, 449. [17] A. Tolstov, V. Matyushov, D. Klymchuk, E-Polymers, submitted 2010.

ВУГЛЕЦЕВІ НАНОСТРУКТУРИ – ФУНКЦІОНАЛЬНІ ДОМІШКИ ДО СКЛАДУ ОРГАНОРОЗЧИННИХ МАТЕРІАЛІВ

Каратеев А.М.¹, Гуріна Г.І.¹, Літвінов Д.О.¹, Бутко Д.О.¹, Чешко А.О.¹,
Шмалько В.М.², Зеленський О.І.²

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна, *karateev@kpi.kharkov.ua*

²Вуглехімічний інститут,
вул. Весніна, 7, 61023 Харків, Україна, *zelensky_ukhin@mail.ru*

Одним з шляхів створення нових композиційних матеріалів є модифікація полімерних матриць функціональними домішками для надання матеріалам специфічних властивостей. З метою покращення фізико-механічних властивостей покриттів на основі пентафталевих та перхлорвінілових олігомерів до їх складу були введені вуглецеві наноструктури.

Вуглецеві наноструктури (багатошарові та одношарові нанотрубки, наносфери) на основі продуктів коксування вуглецевих шихт були отримані за стандартною методикою, що передбачає ультразвукове диспергування у розчиннику та наступне центрифугування на високошвидкісній центрифугі, та ідентифіковані методом електронної мікроскопії.

Зразки наноструктур у ізоамілацетаті, що одержували з відходів виробництва харчового спирта та додавали до розчинів замість токсичних толуола, ацетона та сольвента, містили 2% наноструктур.

Методом випаровування розчинника здійснено збільшення концентрації наноструктур до 10%. Одержані зразки покриттів пентафталевих та перхлорвінілових олігомерів з вуглецевими наноструктурами досліджені методом скануючої калориметрії.

Встановлено збільшення температури склування перхлорвінілових зразків з наноструктурами на 20 K та пентафталевих олігомерів на 12 K порівняно із температурами склування зразків на чистому ізоамілацетаті. Температура склування пентафталевих та перхлорвінілових покриттів з 10% вмістом вуглецевих наноструктур була нижчою температури експерименту, що пов'язано з агрегацією та збільшенням розміру вуглецевих часток під час випаровування розчинника.

Розчини досліджених олігомерів з 2% вмістом вуглецевих наноструктур були додані до складу пентафталевої та перхлорвінілової емалей. Визначені фізико-механічні властивості пентафталевих та перхлорвінілових покриттів та виявлено збільшення твердості покриттів для пентафталевих емалей з 0,25 до 0,29 ум. од. та для перхлорвінілових покриттів з 0,25 до 0,35 ум.од. при додаванні вуглецевих наноструктур в ізоамілацетаті.

Авторський покажчик / Author index

Abakumov G.A.	205	Krivorotova T.	15	Алейниченко В.А.	192
Aleksandrova G.P.	223	Kulikova T.I.	20	Алексеева Т.Т.	73
Amiranashvili L.	228	Kupatadze N.	208	Алексеева Т.Т.	64
Arsen'ev M.V.	20			Алексеев О.М.	111, 211
Askadskii A.A.	32	Lloyd A.W.	7	Андрюшина О.С.	78
				Андрющенко Л.А.	76, 77, 83
Barabanova A.I.	32	Makuska R.	15	Анісімов Ю.А.	225
Barbakadze V.	228	Markina O.V.	20	Анісімов Ю.М.	225
Bardash L.	128	Matyushov V.	231	Антоненко О.И.	66, 136
Bichovtsova Yu.V.	199	Memanishvili T.	208	Антоненко О.И.	56
Bismarck A.	128	Menner A.	128	Ахранович О.Р.	87
Boiteux G.	29	Merlani M.	228		
Bol'shakov A.I.	218	Mikhailidi A.M.	196	Бабич І.В.	123
Bubnov M.P.	20	Mikhailovsky S.V.	7	Бабич О.В.	136
		Mikhaylov A.I.	218	Бабкина Н.В.	66, 73
Chankvetadze B.	228	Mulkijanyan K.	228	Бабкіна Н.В.	21
Chechet Yu.V.	205			Базиляк Л.І.	155
Chercasov V.K.	20	Nikolaeva M.N.	223	Барабанов В.П.	185
Chesnokov S.A.	20, 205	Novoselov N.P.	196	Бараков Р.Ю.	221, 226
Churadze M.	228			Баранец І.В.	220
		Ochkhikidze N.	209	Баранцова А.В.	5, 94, 95 , 105, 106, 119
Dolgonosova A.Yu.	20	Palewicz M.	45	Бардаш Л.В.	127
Doroshenko H.S.	178	Philippova O.E.	32	Батуашвили М.Р.	88
Druzhkov N.O.	20	Priakhina T.A.	32	Беднарська Л.М.	195
		Purikova O.	128	Бедрик А.И.	146
Egorova I.S.	205			Бедрик О.И.	76, 83
Fainleib A.	11, 128, 147	Saiter J.-M.	70	Бей І.М.	230
Fainleib O.M.	70	Salgado A.	228	Белов Г.П.	17
		Sherbakova T.P.	199	Белошенко В.А.	150, 175
Gensh K.V.	196	Shevnin P.L.	32	Бельникевич Н.Г.	186
Gogilashvili L.	228	Shurygina M.P.	20	Бененко С.П.	221
Gomurashvili Z.	209	Sikora A.	45	Березин А.С.	97
Gordon D.A.	218	Starostenko O.M.	70	Берилло Д.А.	165
Grande D.	70, 148			Берников Д.В.	102
Grigoryeva O.	147	Tabidze V.	210	Берштейн В.А.	7
Grigoryeva O.P.	70	Tolstov A.	231	Беспалько Ю.Н.	6
Gusakova K.	128, 147	Torchilin V.P.	208	Білошенко В.О.	18, 21
		Tsukruk V.V.	8	Бланк Т.А.	224
Himchak Y.V.	178	Tugushi D.	208	Боброва Н.В.	141
Hreniak A.	45			Бовкуненко О.П.	203
		Visnevskij C.	15	Богданова С.А.	185
Iwan A.	45	Volodina V.A.	218	Бодюл Н.С.	72
		Vygodskii Ya.S.	32	Бойко В.В.	108, 219
Jokhadze G.	209	Youssef B.	70	Бойко В.П.	22
				Бондаренко Г.Н.	162, 163
Katsarava R.	208, 209, 210	Zavin B.G.	32	Бондаренко П.О.	81
Kharlampieva E.	8	Zavradashvili N.	210	Борейко Н.П.	9
Khokhlov A.R.	32			Борисенко Н.В.	154
Kichura D.B.	178	Авраменко В.Л.	224	Борон Г.Ю.	102
Kobauri S.	210	Агаева В.Б.	168	Бортникий В.И.	109
Kotelnikova N.E.	196, 199	Агеева В.В.	94, 100	Бортницький В.І.	63, 108
Kozlovskaya V.	8	Аксiментьева О.І.	194, 200, 219	Братичак М.М.	14, 115, 117
Kozlovskii A.A.	218	Актан О.Ю.	50, 149	Брей В.В.	72

Бровко А.А.	132		120, 121, 151, 153	Жданова Н.Н.	105
Бровко О.О.	41, 53, 110, 130, 131	Гончар О.М.	101	Желтоножская Т.Б.	192
Брыкова А.Н.	98	Гончарова Л.А.	110	Желтоножська Т.Б.	35, 44, 191
Буато Ж.	127, 138	Горбач Л.А.	131, 132	Жигір О.М.	145
Бубнова А.С.	95, 144	Горбачова Т.Є.	83	Жильцова С.В.	21
Бургим М.В.	157	Горбунова Н.О.	80	Жмурин П.Н.	116, 146
Будзінська В.Л.	65	Готфрід А.О.	42		
Будішевська О.Г.	31, 57	Грабовський Ю.Є.	89, 211	Заболотний М.А.	89
Букартик Н.М.	171	Гранчак В.М.	144	Загній В.В.	137
Букетов А.В.	30	Гребешков В.В.	166, 167	Зазимко Н.М.	46
Булавін Л.А.	190	Грекова А.В.	13	Заіченко О.С.	201
Булкина А.К.	220	Гресь О.В.	107	Зайцева В.В.	26, 183
Булычев Б.М.	207	Григор'єва О.П.	71	Закордонський В.	159
Буренкова К.В.	74, 75	Григоренко Т.И.	79	Закордонський В.П.	200
Бурка О.А.	158	Григоренко Т.І.	21	Затирка А.Н.	6
Бурми́стр М.В.	151, 152, 153, 202	Григор'єва О.П.	24, 148	Зеленський О.І.	232
Бурмі́стр О.М.	202	Гриценко В.В.	184	Зеня І.М.	76
Бусько Н.А.	5, 95, 119	Гриценко О.М.	170	Зиганшина Э.Ф.	9
Бутко Д.О.	232	Грищенко В.К.	5, 22, 94, 95, 105, 106, 119, 133, 144	Зінченко О.В.	48
		Гріщенко Л.М.	191	Знак З.О.	160
Вакулюк П.В.	103, 104	Грушова Е.И.	90	Золотарев А.Р.	61, 91, 92
Вельможная Е.С.	146	Гугина С.Ю.	182	Зоолшоев З.Ф.	141
Вишникин А.Б.	212	Гудзенко Н.В.	5, 119	Зубар Г.П.	197
Власова І.Д.	76, 77	Гудь В.М.	43		
Возняк А.В.	175	Гуменна М.А.	51	Иванченко П.А.	13
Возняк Ю.В.	175	Гуменная М.А.	61, 91, 92		
Возняковский А.П.	40	Гуріна Г.І.	232	Ігнатова Т.Д.	56, 60
Волошановський І.С.	74, 75	Гуртовий Д.В.	18	Ізюмова Л.А.	201
Волошин М.О.	126	Гусакова К.Г.	148	Іщенко С.С.	55, 65, 230
Волошина Л.І.	77				
Волошинець В.А.	188	Давиденко В.В.	48, 53, 138, 140	Карабанова Л.В.	7
Воронов С.А.	10, 31, 57	Давискиба П.М.	144	Карат Л.Д.	18
Вортман М.Я.	103, 104	Даниленко М.О.	225	Каратєєв А.М.	19, 232
Вретік Л.О.	137	Демченко В.Л.	221	Карпачева Г.П.	162, 163
		Демченко П.Ю.	200	Карпова І.Л.	122
Гавенко С.Ф.	219	Демчина О.І.	180	Кацева Г.Н.	198
Гаврилова В.С.	79	Дзіняк Б.О.	215	Керча Ю.Ю.	33, 108, 123, 142
Гагієва С.Ч.	207	Дмитренко О.П.	89	Кіндрась Ю.В.	66, 73
Галаган Р.Л.	84	Дмитрієва Т.В.	109	Киця А.Р.	155
Галаєв І.Ю.	165	Дмитрієва Т.В.	108	Кічура Д.Б.	177, 215
Галатенко Н.А.	78, 80, 81, 96	Добротвор І.Г.	30	Клепо В.В.	2, 21, 35, 37, 47, 51, 93, 121, 124, 125, 126, 143, 145, 153
Галибеев С.С.	207	Дорошенко О.М.	149		
Галишин О.З.	169	Дорошенко О.О.	198	Клименко Н.С.	61, 91, 92
Ганчо А.В.	216	Драган К.С.	124, 125	Кобилінський С.М.	142
Гевусь О.І.	201	Дрижак А.С.	84	Коваленко В.В.	116
Герцик О.М.	195	Дутка В.С.	213, 214	Ковальський Я.П.	214
Гетманчук І.П.	136	Дутка Ю.В.	214	Ковальчук Є.П.	189, 193
Гильман А.Б.	39, 85, 88	Дьяконов В.П.	200	Ковбуз М.О.	195
Гіщак Х.Я.	170			Козак Н.В.	93, 124, 143
Гладиш С.І.	137	Егоров В.М.	229	Козлов В.Г.	9, 222
Гладкий Е.П.	99	Експеріандова Л.П.	224	Козлов Я.Н.	152, 153
Глоба А.И.	28			Колендо О.Ю.	3
Говорун Д.М.	190	Євчук І.Ю.	180, 181	Колесник Д.Ю.	129
Голдак О.С.	180	Євчук О.М.	194, 219	Колодина Л.А.	6
Головань С.В.	58, 59, 118, 135			Колупаєв Б.Б.	126
Гомза Ю.П.	21, 35, 37, 47, 75,				

Колупаєв Б.С.	43	Марковская Л.А.	112	Пантелєєва Л.В.	19
Комаров П.В.	36	Маршалок О.І.	188	Паращенко І.М.	99
Комарова Г.А.	204	Маслак Ю.В.	60	Пархоменко Н.І.	112, 113
Комлякова О.М.	63, 108	Матковська О.К.	48	Парцевська С.В.	35, 44
Кондратов С.О.	38, 82	Матюшов В.Ф.	107, 110, 118	Пахаренко В.А.	172
Конопельник О.І.	194	Медведевських Ю.	52	Пахомов П.М.	36
Коровина Н.А.	222	Медведевських Ю.Г.	155, 180, 181	Пересторонина З.А.	220
Корсканов В.В.	122	Мельник І.А.	42	Пермякова Н.М.	35, 44, 191
Косицина Е.С.	212	Мельник Ю.Я.	169	Петришин Р.С.	34
Костина І.В.	157	Мельниченко В.І.	203	Петрова Г.П.	220
Косянчук Л.Ф.	56, 60, 66, 136	Менжерес Г.Я.	62	Пехота С.	200
Кочетова Я.В.	5	Миненко Н.Н.	153	Пинчук В.В.	140
Кочодан В.М.	97	Миронович Л.М.	206	Пискарев М.С.	39
Крамаренко В.Ю.	197	Михальчук В.М.	18, 21, 150	Пінчук-Ругаль Т.М.	89, 211
Крутько Э.Т.	28	Мишак В.Д.	12, 53, 106, 120, 133, 134	Піх З.Г.	177
Кудайбергенов С.Е.	164, 165	Мишуров Д.А.	224	Погуляй Ю.В.	191
Кудіна О.О.	31	Мищук Е.А.	25	Полушин С.Г.	229
Кузнецов А.А.	23, 39, 85, 86, 88	Мізюк В.Л.	176	Попадюк А.І.	57
Кузь Н.І.	173	Мінаєв Б.П.	84	Прокопенко В.М.	84
Кузьмак Н.А.	112, 113	Міненко М.М.	121, 145	Прокопчук Н.Р.	67
Кузьменко Н.Я.	156, 157	Мітіна Н.С.	195	Пыльнов Д.В.	168, 182
Кузьменко С.Н.	156	Мішуров Д.О.	161	Резанова Н.М.	42
Кулеш Д.В.	96	Монцібович Р.О.	171	Решетняк О.В.	193
Куліш М.П.	89	Моравський В.С.	216	Рибкіна С.П.	172
Куницкая Л.Р.	192	Мухамеджанова М.Ю.	227	Робота Л.П.	102, 112, 113, 114
Куриленко Ю.М.	226	Наконечна Н.М.	174	Рожнова Р.А.	16, 78, 80
Курлянд С.К.	220	Непокупна Т.О.	76	Розенцвіт В.А.	9, 222
Курташ Ю.А.	179, 215	Несин С.Д.	151	Ругаль О.Г.	89
Лазаренко М.М.	89, 211	Несін С.Д.	121	Рудаков В.М.	92
Ласковенко Н.М.	120	Нескорожена Г.Д.	197	Рюмцев Е.І.	229
Лебедев В.В.	224	Нестерова Е.Ю.	212	Рябов С.В.	108, 123, 142
Лебедев Є.В.	29, 65, 106, 107, 120, 133, 138, 230	Николайчик А.В.	67	Савельєв Ю.В.	25, 98, 102, 112, 113
Левицький В.Є.	174, 216	Николайчик І.В.	67	Савельєв Ю.В.	1, 87, 101
Левченко В.В.	29, 53, 138	Нілов Д.Ю.	166, 167	Савченко І.О.	3
Леднев С.Н.	187	Нистратов А.В.	168, 182	Садакбаєва Ж.К.	164, 165
Лемешко В.М.	103, 104, 120	Ніколаєнко Т.Ю.	190	Сайфієва Л.Б.	227
Леонова Н.Г.	150	Новаков І.А.	168, 182	Саса Б.С.	33
Линець Л.П.	3	Овчаров В.І.	151	Саутина Н.В.	185
Лисенков Е.А.	47, 93, 126	Овчинников М.М.	36	Сахно В.І.	129
Литвинова Л.С.	186	Озкан С.Ж.	162, 163	Сачко А.	159
Литвяков В.І.	98, 113	Олейник Н.М.	6	Свердліковська О.С.	202
Літвінов Д.О.	19, 232	Оленич Р.Р.	160	Свечнікова О.С.	149
Лобко Є.В.	93, 143	Олійник В.В.	38	Свідченко Е.А.	86
Лобок С.І.	122	Онда В.І.	49	Сейтр Ж.	127
Логвиненко П.Н.	109	Опайнич І.Є.	200	Сейфулліна І.Й.	13
Лугова Г.О.	18	Оробчук О.М.	179	Семенов І.В.	85
Лукашев В.К.	49	Остапюк С.Н.	79, 100	Семенова Г.К.	23
Лысенков Э.А.	91, 92	Осташко В.В.	108, 142	Семенченко А.М.	90
Малежик П.М.	46	Остроград А.Ю.	139	Семенюк Н.Б.	4
Малиновский Є.В.	43	Павленко А.А.	206	Семиног В.В.	133, 134
Малишева Т.Л.	58, 59	Паляница Б.Б.	154	Семіног В.В.	120
Мамуна Є.П.	29, 48, 53, 99, 122, 138	Панов Д.А.	198	Сеньків Н.П.	195
				Сергеева Л.М.	132
				Сергеева Т.А.	132

Сергеева Л.М.	110, 130, 131	Токар О.М.	106	Шевчук А.В.	27
Сергеева Т.А.	41, 110, 131	Токарев В.С.	10, 171	Шевчук О.М.	10, 171
Серов В.Г.	102, 113	Толстов А.Л.	198	Шекера О.В.	68, 69
Сидоренко А.В.	69	Тополя Е.П.	156	Шекета М.Л.	173
Синельникова М.А.	6	Травинская Т.В.	25	Шибанов В.В.	176
Синюгіна А.Т.	3	Тригуб С.О.	104	Шийчук О.В.	82
Сироватка Л.А.	109	Тураев А.С.	227	Шило А.Е.	79
Сироватка Л.О.	63	Тускаев В.А.	207	Шилова О.А.	153
Сировець А.П.	53	Тхоренко С.С.	54	Шкавро З.Н.	97
Сировець Г.П.	140	Тюріна Т.Г.	26, 183	Шлапацька В.В.	89
Сиромятніков В.Г.	3, 137			Шлема С.Ю.	203
Сиротінська І.Д.	82	Українець А.М.	194	Шмакова Н.А.	39, 88
Сисюк В.Г.	144	Унрод В.І.	221	Шмалько В.М.	232
Сільченко Ю.О.	5			Шостак Т.С.	172
Сіховська Н.М.	213	Фабуляк Ф.Г.	139	Шпилінська О.Л.	76
Січкач Т.Г.	46	Файнлейб А.М.	129, 148	Штомпель В.І.	33, 57
Скакун Ю.В.	55	Файнлейб О.М.	71, 127	Штонда А.В.	26
Скорик Ю.А.	97	Фальченко З.В.	95	Штонда Г.В.	183
Скорохода В.Й.	4, 169	Федин Д.М.	166, 167	Шуляк І.В.	90
Скорохода Т.В.	201	Федорчук С.В.	35	Шумский В.Ф.	136
Слинченко Е.А.	132	Федушинська Л.Б.	158	Шуст О.В.	117
Слнченко О.А.	131	Фещур Х.І.	170	Шут М.І.	46, 89
Смирнов М.А.	141	Филипович А.Ю.	94		
Смирнова О.В.	207	Фоменко А.А.	61	Юрженко М.В.	53, 99
Смоляков В.М.	166, 167	Фоменко А.О.	51, 125	Юровский А.М.	187
Соколов Д.В.	166, 167	Фуртат І.М.	103, 104		
Соловьева О.Ю.	187			Яблоков М.Ю.	39, 85, 88
Солодовнік Т.В.	226	Хавунко О.	52	Яворський В.Т.	160
Соломко Н.Ю.	57	Харів І.О.	179	Янович І.В.	87
Солтис М.М.	34, 158	Хвостик Г.М.	220	Яремко З.М.	34, 158
Стадник В.В.	201	Хижняк С.Д.	36	Ярова Н.В.	64
Старикова Т.Н.	49	Хитрич Н.В.	13	Яровая Н.В.	66
Старобудцев С.Г.	204	Хованець Г.І.	180, 181	Яцишин М.М.	189
Старокадомский Д.Л.	135	Хоменко О.І.	31	Яцишин О.І.	115
Старостенко О.М.	71	Хохлов А.Р.	204		
Стефурак М.В.	89, 211	Хром'як У.В.	174		
Стрельчук В.В.	89				
Стрюцкий А.В.	61, 91, 92	Цебрено М.В.	42		
Стухляк П.Д.	30	Цыганок Л.П.	212		
Суббота А.Г.	105				
Суберляк О.В.	4, 169, 170, 173, 216	Червінський Т.І.	115, 117		
Субтельний Р.О.	179, 215	Чешко А.О.	232		
Сулим І.Я.	154	Чмутин І.А.	86		
Сурин Н.М.	86	Чобіт М.Р.	171		
Сухая І.В.	151	Чорна В.М.	62		
Сухой К.М.	151, 152, 153	Чуенко А.І.	105		
Сухой М.П.	152	Чумикова Г.Н.	112		
Тарасов В.О.	76, 77, 83	Шандрук М.І.	48		
Тарнавський А.Б.	217	Шанталій Т.А.	124, 125		
Титова Е.Н.	182	Шапка В.Х.	202		
Тицкая В.Д.	116, 146, 224	Швед Е.М.	6		
Ткач В.Н.	79	Шевченко В.В.	8, 51, 61, 68, 69, 91,		
Ткаченко І.М.	68, 69		92, 95, 103, 104		
Ткачов С.Ю.	111	Шевченко В.С.	197		
Тодосійчук Т.Т.	62	Шевченко О.В.	74, 75		