

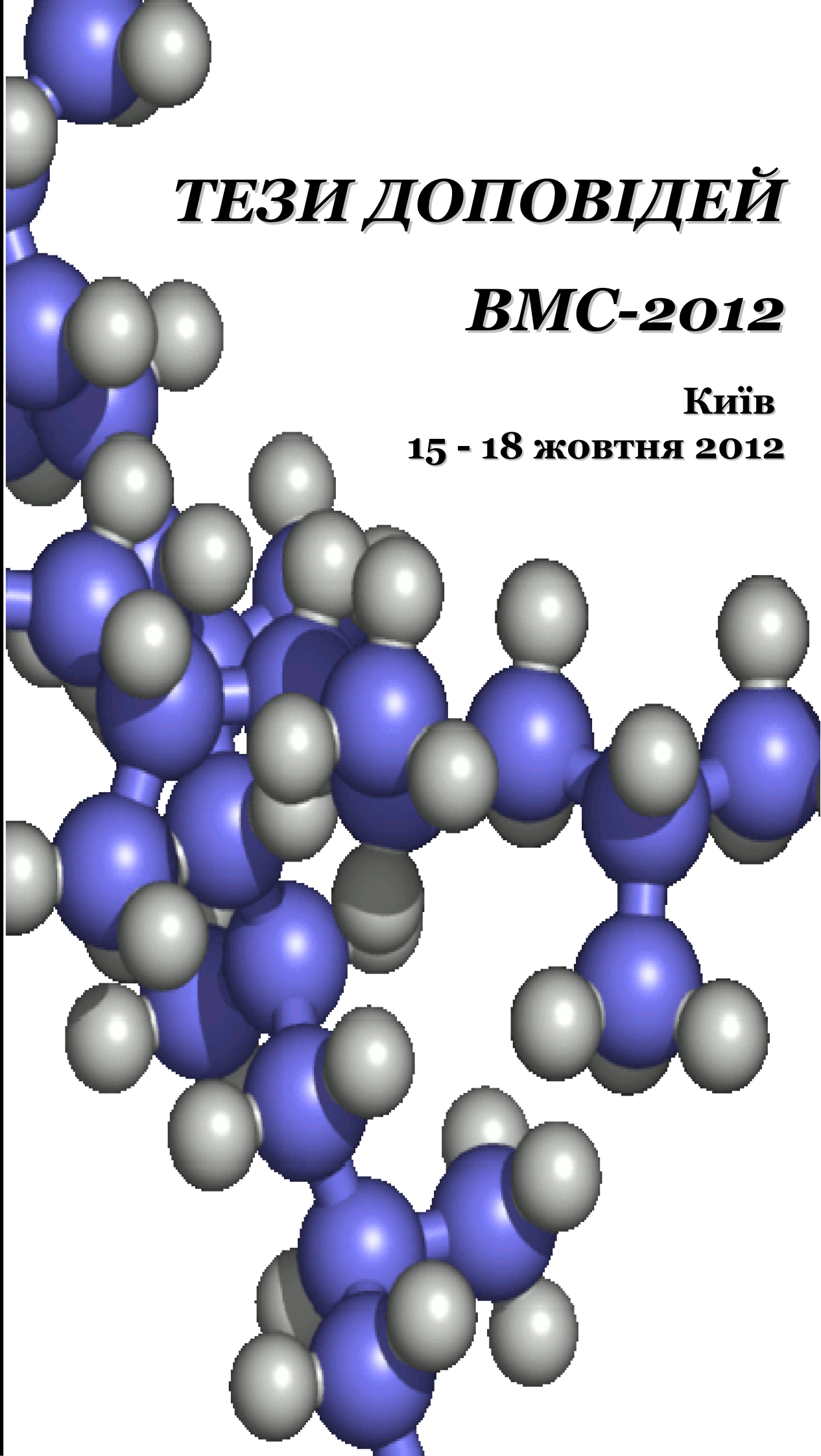
**VII ВІДКРИТА УКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ МОЛОДИХ ВЧЕНИХ
З ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК**

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

ВМС-2012

Київ

15 - 18 жовтня 2012



Національна академія наук України
Українське хімічне товариство ім. Д. І. Менделєєва
Наукова рада НАН України з проблеми
„Хімія і модифікація полімерів”
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

**VII ВІДКРИТА УКРАЇНСЬКА
КОНФЕРЕНЦІЯ МОЛОДИХ ВЧЕНИХ
З ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК**

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

Київ, 15 - 18 жовтня 2012 року



Програмний комітет

<u>Голова</u>	Лебедев Є.В., академік НАН України, доктор хім. наук, професор
	Керча Ю.Ю., чл.-кор. НАН України, доктор хім. наук, професор
	Шевченко В.В., чл.-кор. НАН України, доктор хім. наук, професор
	Бровко О.О., доктор хім. наук
	Клепо В.В., доктор фіз.-мат. наук
	Мамуня Є.П., доктор фіз.-мат. наук
	Мишак В.Д., канд. хім. наук
	Рожнова Р.А., доктор хім. наук
	Рябов С.В., доктор хім. наук
	Савельєв Ю.В., доктор хім. наук, професор
	Сергеева Л.М., доктор хім. наук, професор

Організаційний комітет

<u>Голова</u>	Клепо В.В., доктор фіз.-мат. наук
<u>Секретар</u>	Толстов О.Л., канд. хім. наук
	Бей І.М., канд. хім. наук
	Бубнова А.С.
	Гудзенко Н.В., канд. хім. наук
	Кулеш Д.В., канд. біол. наук
	Литвяков В.І.
	Лобко Є.В.

VII Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук: Тези доповідей / Київ, Україна, 15 - 18 жовтня 2012 р. – 137 с.

У текстах тез доповідей, опублікованих у цьому збірнику, збережено оригінальний авторський стиль у поданні матеріалу.

В текстах тезисов докладов, опубликованных в этом сборнике, сохранен оригинальный авторский стиль изложения материала.

Original author's style of the abstracts is used in Abstracts Book.

УСНІ ДОПОВІДІ

SYNTHESIS OF POLY(ARYLENE ETHER)S WITH PERFLUORINATED MONO- AND BIPHENYLENE FRAGMENTS CROSSLINKED BY ALLYL GROUPS

Tkachenko I., Shekera O.

Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
48, Kharkivske shose, Kiev 02160, Ukraine, *tkachenko_im@i.ua*

The effective approach of creation of thermostable polymers with wide opportunities of their practical applications is functionalization of fluorinated poly(arylene ether)s (FPAE). FPAE can have higher thermal and chemical resistance enhanced owing to incorporation of cross-linkable fragments into this polymers structure, e.g. allyl fragments. At this work FPAE with allyl groups (FPAE-All) was synthesized by interaction of bisphenol 1 and decafluorobiphenyl 2 (Fig.). The polymer had both perfluorinated mono- and biphenylene fragments in its' repeating units, separated by nonfluorinated phenylenoxyde groups.

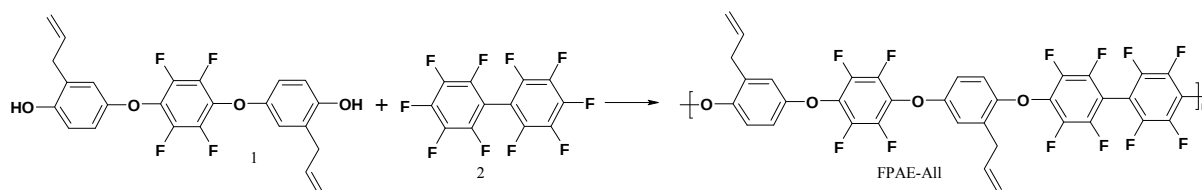


Figure. Synthesis of FPAE-All.

The resulting FPAE-All was characterized by values $[\eta]$, M_n and M_w/M_n equal to the 0.42 dl/g, 17500 and 1.8 respectively and exhibited good solubility in common organic solvents. The obtained polymer was characterized by ^1NMR , ^{19}F NMR and FT-IR spectroscopy.

Cross-linking reactions of FPAE-All was carried out by thermal treatment at the absence (250°C, CFPAE-All-1) or presence of a benzoyl peroxide (180°C, CFPAE-All-2). CFPAE-All-1 film had a dark brown colour and low mechanical strength as a result of high curing temperature without initiator. Low mechanical characteristics can be explained by forming of rigid polymer network CFPAE-All-1. For the purpose of decreasing of curing temperature of CFPAE-All the curing was carried out with thermal initiator – benzoyl peroxide. Resulting crosslinked CFPAE-All-2 saved its initial colour and mechanical strength. The absorption characteristic of the vinyl group near 918 cm^{-1} out of plane vibrations of the vinyl group, was selected to monitor the reaction by FT-IR spectroscopy. The absorption peak near 918 cm^{-1} disappeared totally after curing.

In summary, we have successfully prepared a new type FPAE with allyl groups containing perfluorinated mono- and biphenylene fragments in the main chain. It was shown, that cured FPAE (CFPAE-All) coating had good thermal stability and mechanical properties, as well as optical transparency.

МОЛЕКУЛЯРНИЙ ІМПРИНТИНГ НА ОСНОВІ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНУ

Баби́ч І.В., Сі́нелі́нко́в С.І., Ря́бов С.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
02160, м. Київ, Харківське шосе 48, igorbabych4@gmail.com

Молекулярний імпринтинг дає можливість створювати полімерні матеріали з мікропорами, які мають унікальну спорідненість до одних молекул (завдяки комплементарності форми відбитку до певного темплату) при значно нижчій спорідненості до інших, напр., їх ізомерів. Це дає можливість селективно видаляти певні цільові молекули з розчинів, що може бути використано у кількісному аналізі для аналітичних цілей, при очистці води від забруднюючих речовин, для сенсорних технологій.

Так, відомо, що бісфенол А використовується в виробництві багатьох полімерів як мономер чи пластифікатор. Небезпека його полягає в тому, що входячи до складу пакувальних матеріалів для продуктів харчування, бісфенол А може потрапляти в їжу. Маючи структурну схожість з біологічними молекулами (наприклад, естрогеном) він чинить негативний вплив на мозок і репродуктивну систему, призводить до ракових захворювань, та ін.

Нами було синтезовано і порівняно ефективність двох груп молекулярно-імпринтованих полімерів (МІПів): до першої групи належать полімери на основі β -циклодекстрину (β -ЦД) і 2,4-толуїлен-діізоціанату (ТДІ), як зшиваючого агента, а до другої – акрилові полімери на основі естеру β -ЦД (акрилату- β -циклодекстрина) та його співполімерів з диетиламіноетилметакрилатом (ДЕАЕМ) та етиленглікольдиметакрилатом (ЕГДМА). Синтез полімерів на основі акрилату β -ЦД дозволяє одержувати МІПи для темплатів з вільними ОН-групами. Крім того, є потенційна можливість одержувати такі полімери у водному середовищі, що важливо з екологічної точки зору та принципів «зеленої хімії».

При синтезі МІПу на основі 2,4-толуїлендіізоціанату здійснювався захист ОН-груп бісфенолу А (темплату), щоб запобігти їх реакції з NCO-групами. Одержані полімери були ідентифіковані методами ІЧ- та ЯМР-спектроскопії та MALDI ToF. Розраховано ізотерми адсорбції бісфенолу А полімерами на основі β -ЦД-ТДІ із водного середовища.

Показано, що МІПи на основі β -ЦД-ТДІ значно ефективніші за неімпринтовані полімери при видаленні бісфенолу А.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ НАНОПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Терещенко В.Н.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Украина, 02160 Киев-160, Харьковское шоссе, *vicatereshchenko@gmail.com*

Цель работы - исследование устойчивости нанонаполненных эпоксиретановых полимеров (ЭУ) к термоокислительной деструкции.

Объекты исследования: ненаполненные и наполненные ЭУ на основе эпоксиретановых олигомеров (ЭУО), полученных взаимодействием полиоксипропиленгликоля (ПОПГ), 2,4-2,6 толуилендиизоцианата с дальнейшим добавлением эпоксидной смолы ЭД-20. Нанонаполнитель - полисилоксановые частицы (ПСЧ) - получали двумя способами: 1 - формирование золя ПСЧ в среде ПОПГ; 2 - сформированный золь ПСЧ вводили в ПОПГ. В качестве отвердителя для ЭУО использован изометилтетрагидрофталевый ангидрид.

Исследования проводили методом динамической термогравиметрии в сочетании с дифференциальным термическим анализом и дифференциальным термогравиметрическим анализом.

Данные термогравиметрического анализа показывают, что для нанонаполненных ЭУ, полученных первым и вторым способами, температура 5 %-ной потери массы с увеличением концентрации ПСЧ от 0 до 0,5 масс.% практически не изменяется. Температура начала разложения смещается на 5-10 °С в область более высоких температур и составляет 375 °С, что может быть обусловлено появлением неорганической фазы в матрице ЭУ.

При дальнейшем увеличении содержания нанонаполнителя температура 5%-ной потери массы для нанонаполненных ЭУ снижается и при содержании ПСЧ 2 % масс. равна 185 и 285 °С, соответственно для разных способов. Столь значительное снижение термостабильности может быть связано с тем, что при большом содержании нанонаполнителя, особенно при первом способе, пространственная сетка «разрыхляется» и повышается содержание низкомолекулярных соединений.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать вывод, что второй способ введения нанонаполнителя, где золь ПСЧ вводится в ПОПГ, способствует повышению термостойкости ЭУ.

ПРИЩЕПЛЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ ЛАНЦЮГІВ ДО ПОВЕРХНІ ПЕРОКСИДОВАНОГО ГІДРОКСИПАТИТУ

Чобіт М.Р., Шевчук О.М., Токарев В.С.

Національний університет „Львівська політехніка”, кафедра органічної хімії,
79013, м. Львів, вул. С. Бандери 12, chobit@polynet.lviv.ua

Гідроксиapatит (ГАП) привертає значну увагу як синтетична заміна кісткових матеріалів. Однак, його використання обмежується низькими механічними властивостями для біомедичного використання. Вирішенням цієї проблеми може бути використання композиційних матеріалів на основі ГАП та полімерів. В той же час, висока поверхнева енергія ГАП зумовлює низьку сумісність з полімером, що призводить до зниження фізико-механічних властивостей композиту. Тому дослідження процесів формування полімерного шару на поверхні наночастинок ГАП є актуальним завданням.

Одним з методів одержання компатибілізуючих шарів на поверхні дисперсних наповнювачів є прищеплена полімеризація. При цьому пероксидний олігомер, який має у складі функціональні групи, здатні до взаємодії з поверхнею, а також пероксидні групи, здатні до вільнорадикальних реакцій, закріплюється на поверхні наповнювачів, після чого здійснюється прищеплена полімеризація ненасичених мономерів. Даний спосіб дозволяє регулювати товщину прищепленого полімерного шару, його функціональність та структуру.

Прищеплення полімерних шарів здійснювали шляхом радикальної полімеризації в розчині відповідних мономерів, ініційованої за рахунок пероксидних груп, іммобілізованих на поверхні ГАП. Були визначені константи швидкості полімеризації метилметакрилату при різних температурах та, на їх основі, енергія активації процесу. Розрахована загальна енергія активації становить 80,6 кДж/моль, що є дещо нижчим за описані в літературі значення для полімеризації ММА.

Одержані результати свідчать, що полімеризація, ініційована пероксидними групами іммобілізованими на поверхні наночастинок ГАП, йде з достатньо високими швидкостями і до високих конверсій, причому процес полімеризації характеризується деякими особливостями, зумовленими, присутністю твердої дисперсної фази в системі та іммобілізацією ініціатора на межі розділу фаз. Даний метод модифікації біокераміки дозволяє формувати полімерний шар на поверхні ГАП заданої функціональності та товщини.

ПОЛИСТИРОЛ/ПОЛИЦИАНУРАТНЫЕ ПЕНЫ СО СТРУКТУРОЙ *IN SITU* ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ ВПС

Пурикова О.Г., Бардаш Л.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
02160, Киев, Харьковское шоссе, 48, purikova@list.ru

Образцы полимерных пен типа polyHIPEs (polymerized High Internal Phase Emulsions) были получены методом эмульсионного темплатинга из высококонцентрированных обратных эмульсий (вода/масло=80/20 об.%), используя принцип формирования *in situ* последовательных ВПС. После смешения всех компонентов, катализаторов и ПАВ, получали стабильную HIPE эмульсию, из которой методом эмульсионного темплатинга формировали поли(стирол/ДМАТЭГ) polyHIPEs. Затем проводили полимеризацию дицианового эфира бисфенола Е, находящегося в каркасе полученной пены polyHIPE, в ПЦ-сетку. Содержание ПЦ в образцах polyHIPEs варьировали от 5 до 16 мас.%. Все исследованные образцы polyHIPEs со структурой ВПС имели комплексную морфологию и сообщающуюся пористую структуру (Рис.), характерную для полимерных пен типа polyHIPEs: $d_{\text{пор}} \sim 5.8 - 38.1 \mu\text{m}$ и $d_{\text{пор-сообщенности}} \sim 2.4 - 6.0 \mu\text{m}$, пористость образцов 83.4 – 83.6%. Общий объем пор составил 3.9 – 4.1 см³/г, плотность образцов polyHIPEs составила 0.208 – 0.214 г/см³.

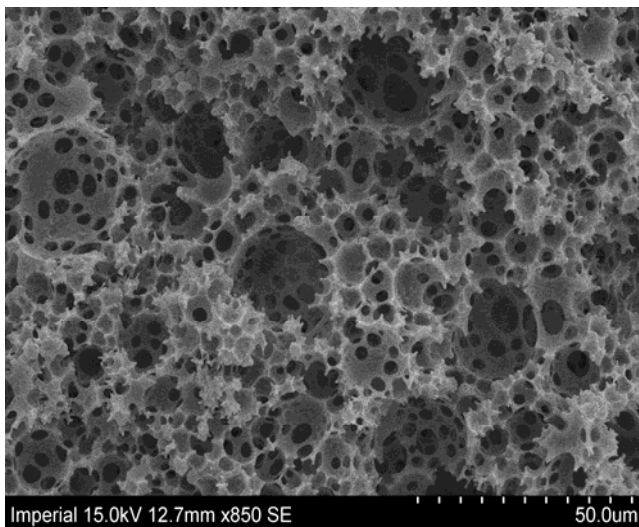


Рис. СЕМ микрофотография образца polyHIPE состава поли(Ст/ДМАТЭГ)/ПЦ (84/16).

Установлено, что температура стеклования ($T_{\text{ст}}$, данные ДСК) образцов polyHIPEs со структурой ВПС при введении всего 5 мас.% ПЦ компонента повысилась с $T_{\text{ст}} = 127^\circ\text{C}$ до $T_{\text{ст}} = 140^\circ\text{C}$, а температура максимальной скорости потери массы на воздухе ($T_{\text{д(max)}}$, данные ТГА) образцов polyHIPEs, содержащих 5 – 16 мас.% ПЦ, составила $T_{\text{д(max)}} = 342 - 348^\circ\text{C}$, соответственно, что существенно выше аналогичного показателя для индивидуальной поли(стирол/ДМАТЭГ) polyHIPEs ($T_{\text{д(max)}} = 328^\circ\text{C}$).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЧВЕННОЙ ДЕГРАДАЦИИ СМЕСЕВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА И ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

Бурков А.А.¹, Фомин С.В.¹, Иорданский А.Л.²

¹ ФГБОУ ВПО «Вятский Государственный Университет»,
610000, Россия, Киров, ул. Московская, 36

² ФГБУН Институт химической физики РАН,
119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, 4, andrey_burkov@mail.ru

Одной из наиболее остро стоящих перед современной наукой о полимерах является создание биodeградируемых композиционных материалов. Также в данном направлении широко исследуются смесевые полимерные композиции. В течение последних двух лет авторами исследовались свойства композиций на основе полиизобутилена (ПИБ) и биodeградируемого поли-3-гидроксibuтирата (ПГБ) с разным соотношением компонентов. Помимо определения технологических и эксплуатационных свойств композиций не менее важно исследование способности данных материалов к биodeградации.

Образцы пленок с различным соотношением компонентов подвергали почвенной деструкции по методике [1]. О степени деградации судили по убыли массы, которая составляла 10-60% в зависимости от состава пленки и времени деструкции. С помощью рентгенофазового анализа была установлена степень кристалличности исходного ПГБ, на основании которой методом дифференциальной сканирующей калориметрии было исследовано изменение степени кристалличности фазы ПГБ в процессе деструкции согласно формулам, приведенным в [2]. Установлено, что на первом этапе (30-40 сут) происходит увеличение степени кристалличности, что свидетельствует о деструкции аморфной фазы. Далее резкое падение степени кристалличности связано с разрушением и кристаллической составляющей ПГБ.

Список литературы:

1. Биоразрушаемые полимерные композиции / С.Н. Дмитриев [и др.] // Пластические массы. - 2008. - № 8. - С. 53-55.
2. Alexander N. Shchegolikhin. Water transport, FTIR, and morphology characterizations of novel biodegradable blends based on poly(3-hydroxybutyrate) [Текст]: / Alexey L. Iordanskii, Anna Filatova, Klara Z. Gumargalieva, Sergey V. Fomin, Evgeniy E. Potapov J Polym - Eng 31 (2011): 283-288, 2011 by Walter de Gruyter, Berlin, Boston. DOI 10.1515/POLYENG.2011.058 Water.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ВПС НА ОСНОВЕ СЕТЧАТОГО ПОЛИУРЕТАНА И ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО СОПОЛИМЕРА

Мартинюк И.С.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Харьковское шоссе, 48, 02160 Киев, garry-strydoms@rambler.ru

Особенное внимание привлекают взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) на основе различных модификаций полититаноксида в связи с их уникальными электрическими, оптическими и химическими свойствами. Известно, что кинетические параметры формирования ВПС значительно отражаются на структуре и их физико-химических свойствах.

Для выявления кинетических закономерностей образования органо-неорганических ВПС (ОН ВПС), которые отличаются содержанием фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) в полимерной цепи полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА), были синтезированы одновременные ОН ВПС на основе сетчатого полиуретана (ПУ) и органо-неорганического сополимера на основе ПГЭМА и изопропоксид титана ($\text{Ti}(\text{OPri})_4$). Образцы ВПС были получены с различным соотношением компонентов ПУ/ПГЭМА (70/30, 50/50, 30/70 мас.%) при различном мольном соотношении ГЭМА/ $\text{Ti}(\text{OPri})_4$ (4, 8, 16). ПУ-составляющая была получена на основе ПОПГ ММ 1000, 2,4-2,6-ТДИ и ТМП в качестве сшивающего агента.

Кинетические исследования проводили методом дифференциальной калориметрии на калориметре ДАК-1-1А при 60°C. Полученные результаты показали, что полимеризация как исходного ОНС, так и в составе ОН ВПС значительно зависит от мольного соотношения ГЭМА/ $\text{Ti}(\text{OPri})_4$. Установлено, что при полимеризации ОНС с мольным соотношением, равным 16 и минимальным содержанием ($-\text{TiO}_2-$), максимальное значение приведенной скорости образования ($W_{\max}$) уменьшается на порядок, при этом время $W_{\max}$ ($\tau_{\max}$) увеличивается относительно полимеризации исходного ПГЭМА. С увеличением содержания ($-\text{TiO}_2-$) процесс образования ОНС значительно замедляется. Показано, что кинетические особенности образования ОН ВПС сохраняют закономерности, обнаруженные для ОНС, причем для всех соотношений компонентов ПУ/ПГЭМА. Для исходных ВПС значения $W_{\max}$ образования ПГЭМА значительно выше, а $\tau_{\max}$ ниже относительно этих кинетических параметров, полученных для ОН ВПС.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРИРОВАННЫХ 1,2-ОЛИГОБУТАДИЕНОВ И НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Сайтарлы С.В., Пушкарев Ю.Н.

Одесский национальный политехнический университет,
г. Одесса, пр. Шевченко 1, zveto4ek1990@mail.ru

Олигомеры, содержащие концевые гидроксильные группы, представляют интерес для получения герметиков и покрытий уретанового типа.

В работе изучены реологические свойства гидрированных 1,2-олигобутадиенов (1,2-ГОВ), содержащих $\leq 7\%$ винильных звеньев, производимых фирмой "NIPPON-SODA" под маркой NISSO-GI и наполненных композиций на их основе. Исследованные олигомеры с молекулярной массой 1500-3100 г/моль характеризуются низкой степенью структурированности и по характеру течения близки к ньютоновским жидкостям [1]. Значения величин энергии активации ($E_{\text{акт}}$) вязкого течения 1,2-ГОВ снижаются с увеличением молекулярной массы с 27,6 до 22,9 кДж/моль [2]. При использовании в качестве наполнителя доступного и дешевого каолина (до 20% масс.) вязкость наполненной композиции практически не отличается от вязкости ненаполненного 1,2-ГОВ. Величина критической концентрации наполнения (ККН) в отличие от активных наполнителей таких, например, как технический углерод, выражены нечетко и находятся в области 20-33 % каолина. При увеличении содержания каолина в пределах 33-50% масс. вязкость композиций линейно возрастает.

Коагуляционные структуры, образующиеся при наполнении 1,2-ГОВ каолином весьма непрочны и легко разрушаются под действием однородного сдвига и температуры ($E_{\text{акт}}=18,9-19,1$ кДж/моль).

Введение в композиции 5% масс. аэросила А-175 приводит к повышению $E_{\text{акт}}$ до 28,6 кДж/моль и увеличению тиксотропных свойств композиции.

Литература:

1. Сайтарлы, С.В., Пушкарев, Ю.Н., Куншенко Б.В. Реологические свойства гидрированных 1,2-олигобутадиенов с гидроксильными группами / С.В. Сайтарлы, Ю.Н. Пушкарев, Б.В. Куншенко // Тр. Одес. политехн. ун-та. — Одесса, 2011. — Вып. 2(36). — с.270—273.
2. Сайтарлы, С.В., Пушкарев, Ю.Н. Влияние молекулярной массы и температуры на вязкость олигомеров NISSO-GI / С.В. Сайтарлы, Ю.Н. Пушкарев // Сборник научных трудов SWorld. Выпуск 4. Том 8.— Одесса: Черноморье, 2011. — с.61—64.

ГІДРОКСИЛОВМІСНІ ПОЛІУРЕТАНОВІ СІТКИ НА ОСНОВІ КСАНТАНУ ТА БЛОКОВАНОГО ПОЛІІЗОЦІАНАТУ

Губіна А.В., Козак Н.В.

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

Створення нових матеріалів на основі біополімерів є одним із перспективних напрямків сучасної полімерної хімії. Відомо, що полімерні сполуки на основі полісахаридів не тільки відрізняються термостійкістю, але й знайшли широке застосування в якості адсорбентів [1]. В даній роботі розглянуто одержання поліглюкануретанових сіток (ПГУ) взаємодією полісахариду ксантану та блокованого поліізоціанату (ПІЦ) (рис. 1) [2,3].

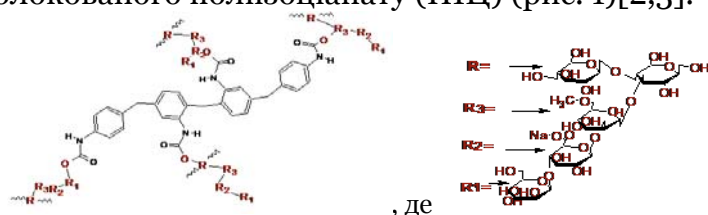


Рис. 1. Схема вузлів зшивання ксантану з ПІЦ

Одержані ПГУ, як і природні полісахариди, характеризуються високою термостійкістю, а також здатністю утримувати йони перехідних металів з їх водних розчинів. Вплив співвідношення гідрофільних та гідрофобних центрів на здатність до вологопоглинання ПГУ узгоджується з дослідженням сорбційної ємності одержаних ПГУ методом їх динамічної взаємодії з водними розчинами солей перехідних металів.

ПГУ	m ₁ Co, г	m ₂ Co, г	m ₃ Co, г	A, г/г
40	2,95	0,59	0	7,08
60	2,36	0,59	0	5,9
80	2,36	0	0	4,72
100	1,18	0	0	2,36

Показано, що зі збільшенням частки ПІЦ в системі сорбційна ємність ПГУ зменшується (табл.). Одержані результати, а також термічна, хімічна стійкість ПГУ та їх здатність до біодеградації роблять їх перспективними сорбційними матеріалами для вилучення йонів перехідних металів з агресивних середовищ.

[1] Crini G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment // *Progr. Polym. Sci.* - 2005. - V.30. - P.38-70

[2] Микробный полисахарид ксантан / Р.И.Гвоздяк, М.С. Матышевская, Е.Ф. Григорьева, О.А. Литвинчук. - Киев: Наукова думка. - 1989. - 212 с.

[3] Патент № 59873 Украина. Н.В.Козак, Л.Ф.Косянчук, Ю.Н.Низельский и др.

ПЛАСТМАССОВЫЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСОВ ГАДОЛИНИЯ. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Вельможная Е.С., Бедрик А.И., Жмурич П.Н., Ващенко О.В.

Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины,
пр. Ленина, 60, 61001 Харьков, Украина, velmozhnaya@mail.ru

Пластмассовые сцинтилляторы (ПС) с элементсодержащей органической добавкой, равномерно распределенной по объему ПС, могут быть использованы для регистрации нейтрино и нейтронов в физике высоких энергий.

Эффективность регистрации нейтральных частиц увеличивается как с ростом сечения взаимодействия, так и с ростом содержания лантаноидов в составе ПС. Наибольшее сечение взаимодействия с нейтральными частицами имеет гадолиний. (^{155}Gd - $6,1 \times 10^4$ барн, ^{157}Gd - $2,6 \times 10^5$ барн.).

Среди множества гадолинийсодержащих органических соединений, нами были выбраны карбоксилаты кислот, содержащие в органической части молекулы ароматический и алифатический фрагменты. Такой выбор дал возможность, сохраняя стабильность комплексов, проследить повышение их растворимости в стироле и других органических растворителях, и, следовательно, увеличить концентрацию редкоземельного элемента в полимере.

Получение карбоксилатов гадолиния, вследствие высоких координационных чисел, сопровождается вовлечением в его координационную сферу молекул воды, что делает невозможным введение этих соединений в полистирольную матрицу. Для насыщения координационной сферы гадолиния и для вытеснения молекул воды, нами получены аддукты карбоксилатов гадолиния с льюисовым основанием – трифенилфосфинооксидом (ТРРО).

Проведены исследования термического разложения некоторых карбоксилатов и комплексов с нейтральным лигандом в температурном интервале 30-300 °С. Определено содержание воды в карбоксилатах и в их комплексах с нейтральным лигандом, а также стабильность этих соединений в интервалах этих температур.

Совместное применение синтезированного нами сшивающего агента – 4,4'-ди(метакрилоксиметил)дифенила и инициатора – 2,2'-азодиизобутиронитрила позволило нам получить качественные бесцветные прозрачные образцы при низких температурах. Получены пластмассовые сцинтилляторы с различным процентным содержанием гадолиния. Исследована зависимость изменения световыходов от концентрации гадолиния в сцинтилляторе.

Исследованы термомеханические свойства полученных полимеров.

МІЦЕЛЯРНІ СТРУКТУРИ ДИБЛОК- ТА ТРИБЛОК- КОПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ МЕТОКСИПОЛІЕТИЛЕНОКСИДУ ТА ПОЛІ(ε-КАПРОЛАКТОНУ) ЯК НОСІЇ ЛІКАРСЬКИХ СУБСТАНЦІЙ

Парцевська С.В.¹, Желтоножська Т.Б.¹, Горчев В.Ф.², Гомза Ю.П.³, Клімчук Д.О.⁴

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
хімічний факультет, кафедра хімії високомолекулярних сполук,
вул. Володимирська 60, 01033 Київ, Україна, *partsevskaya@ukr.net*

² Інститут біохімії НАН України, вул. Леонтовича 9, 01601 Київ, Україна

³ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе 48, 02160 Київ, Україна

⁴ Інститут ботаніки НАН України, вул. Терещенківська 2, 01601 Київ, Україна

В останні роки все більше уваги приділяється розробці та використанню нанорозмірних систем для збереження і доставки токсичних та/чи погано розчинних лікарських препаратів в певні клітини живого організму. Міцелярні структури (наноконтейнери) різної морфології, створені шляхом самозбірки амфіфільних блок-кополімерів з біосумісними та біодеградабельними блоками, здатні солюбілізувати різноманітні органічні речовини та здійснювати їх транспорт в живому організмі.

В роботі синтезовано дві серії амфіфільних диблок-кополімерів (ДБК) МОПЕО-*b*-ПКЛ на основі метоксиполіетиленоксиду ($M_n=2,5$ та $4,54$ кДа) і полі(ε-капролактону) різної молекулярної маси, а також триблок-кополімер (ТБК) ПКЛ-*b*-ПЕО-*b*-ПКЛ за участю поліетилен-оксиду ($M_n=6$ кДа). Хімічну будову, молекулярні параметри, структуру в блоці та міцелоутворення кополімерів у водних, водно/діоксанових і водно/спиртових розчинах, у тому числі в композиції з модельним препаратом – преднізолоном (ПЗ), характеризували методами FTIR, ¹H ЯМР, DSC, WAXS, TEM, спектрофотометрії, пружного і квазіпружного світлорозсіювання. Показано, що ДБК у водно/діоксанових розчинах формують міцели зі сферичною та еліпсоїдальною морфологією ($d_{\text{сф}} \sim 100-170$ нм), розмір і стабільність яких (оцінена за параметрами ККМ і $-\Delta G^\circ$) закономірно зростають зі збільшенням довжини гідрофобного блоку; а ТБК утворюють міцели квітковидної морфології, які мають менший розмір ($d_{\text{сф}}=66$ нм) і стабільність у розчині. Міцели ДБК інкапсулюють ПЗ за рахунок водневих зв'язків та гідрофобних взаємодій. Встановлено явище різкої дезагрегації молекул преднізолону у розчині при взаємодії з міцелами ДБК, а також ефект збільшення розміру міцелярних структур в залежності від відносного вмісту ПЗ у розчині. Показано існування окремих мікрокристалічних областей ПКЛ і МОПЕО в структурі кополімерів та взаємний негативний вплив обох блоків на процеси їх кристалізації.

CATALYST ECONOMY ATRP OF VINYL MONOMERS IN THE PRESENCE OF RUTHENIUM CARBORANE COMPLEXES

Grishin I.D.¹, Turmina E.S.¹, Chizhevsky I.T.², Grishin D.F.¹

¹ Research Institute of Chemistry of Nizhny Novgorod State University, Russia, grishin_i@ichem.unn.ru

² A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the RAS, Moscow, Russia

Novel ruthenium carborane complexes with different diphosphine ligands were tested as catalysts for ATRP of MMA, initiated by carbon tetrachloride. The polymerization proceeded up to high monomer conversions (more than 80%) leading to polymers with narrow molecular weight distribution. The molecular weights of the samples obtained were in a good agreement with theoretically calculated for ATRP process. The living nature of polymerization was proved by end-group analysis by MALDI-TOF MS and by synthesis of block-copolymers with styrene and methacrylates.

The comparison of different catalysts clearly demonstrated that better control over polymerization was achieved when dppb and dppt derivatives of ruthenium were used as catalysts. Moreover, the use of complexes with *ortho*-phenylenecycloboronated fragments was more preferable for the preparation of well-defined polymers.

Introduction of aliphatic amines into the polymerization mixture resulted in dramatic increase of polymerization rate. The polymerization proceeded in 2-10 hours leading to the well-defined polymers with controlled molecular weights.

The use of amines as co-catalysts for ruthenacarboranes allowed us to decrease catalyst concentration ten times up to 0.01 mol.%. The polymerization remained controlled and resulted in well-defined polyMMA and polystyrene ($M_w/M_n < 1.3$). The post polymerization was successfully conducted confirming the living nature of the formed polymer.

It was established that the acceleration of polymerization strongly depended on the structure of amine additive. The less bulky amine was used, the higher polymerization rate was observed. Aromatic amines were less effective activators in comparison with aliphatic ones.

We suppose that acceleration of polymerization by amine additives was a result of their interaction with ruthenacarboranes leading to the formation of novel active catalysts.

Acknowledgement: This was supported by Russian Ministry of Education and Science ("Federal target program of scientific and scientific-pedagogical personnel of innovation of Russia on 2009-2013").

СТРУКТУРНІ ПАРАМЕТРИ МОДИФІКОВАНИХ МАГНІТНИМ ПОЛЕМ ЕПОКСИДНИХ СИСТЕМ З АМІННИМИ ОТВЕРДЖУВАЧАМИ

Малежик П.М., Шут М.І., Січка Т.Г.

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

Дія постійного магнітного поля (ПМП) на полімери в багатьох випадках дозволяє упорядковувати їх структуру і отримувати композити з посиленими функціональними властивостями

Завданням дослідження було встановлення впливу постійного магнітного поля на структурні параметри епоксидно-діанового олігомера ЕД20, отвердженого ортофенілендіаміном (ОФДА), метафенілендіаміном (МФДА), парафенілендіаміном (ПФДА), бензидином (Б), мета-толуїлендіаміном (МТДА), амідом сульфанілової кислоти (АСК). Структурні параметри були розраховані за результатами досліджень дійсної частини комплексного модуля зсуву на оберненому вертикальному крутильному маятнику в інтервалі температур від – 120 до +200°C. Модифіковані зразки отримані за допомогою постійного поля потужного електромагніту радіоспектрометра РЭ-1351.

Результати розрахунків середніх молекулярних мас сегментів між сусідніми вузлами в полімерній сітці M_c та числа сегментів в одиниці об'єму (густини зшивок) n_c , розрахованих для ЕП з амінними твердниками, показали, що вплив ПМП проявляється як у збільшенні густини зшивання n_c для ЕП з твердниками МФДА, ПФДА, Б та АСК, так і у її зменшенні – ЕП з твердниками ОФДА, МТДА.

Відомо, що найбільшого впливу орієнтуючої дії магнітного поля зазнають бензольні кільця, що зумовлено великим значенням магнітної сприйнятливості в напрямку, перпендикулярному до їх площини. За розрахованими з результатів експерименту даними найбільший вплив ПМП на густину зшивання n_c спостерігається для системи ЕД20-Б, що пояснюється наявністю в молекулі бензидину двох бензольних кілець. Інші використані амінні твердники містять по одному бензольному кільцю, але мають різну симетрію розташування аміногруп. А саме – в ЕД20-МФДА, ЕД20-ПФДА та ЕД20-АСК збільшення n_c порівняно з відповідними контрольними зразками можна пояснити найбільш сприятливим для формування структури розташуванням аміногруп NH_2 відносно бензольного кільця в молекулі твердника. В той час, як відносне зменшення n_c в інших системах мають менш сприятливе розташування аміногруп, як наприклад в ЕД20-ОФДА та в ЕД20-МТДА.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОТОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ ОКТАЭДРАЛЬНЫХ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

Стрюцкий А.В., Дорохин А.В., Яковлев Ю.В.

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

Золь-гель метод является перспективным способом получения термостабильных полимерных органо-неорганических протонобменных мембран (ПОМ), способных функционировать в условиях низкой влажности при температурах выше 100°C. Особый интерес в синтезе таких мембран представляет собой использование наноразмерных сульфокислотных и фосфорнокислотных производных полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов (ПОСС), что связано с улучшением их термостабильности, а также механических и транспортных свойств.

В данной работе предложены способы синтеза и получены ПОСС с сульфокислотными группами в органическом обрамлении, которые далее были использованы в качестве протонодонорных допантов в процессе золь-гель синтеза ПОМ с олигоэфирной протонопроводящей средой, обеспечивающей реализацию протонного переноса в безводных условиях за счёт собственной сегментальной подвижности. При этом варьировалось содержание допантов в составе мембран и ММ их олигоэфирной составляющей.

Сульфопроизводные ПОСС получены обработкой ПОСС с аминогруппами в органическом обрамлении циклическим ангидридом 2-сульфобензойной кислоты при соотношениях NH_2 : ангидрид = 1 : 0,5 и 1 : 1. В качестве олигомерных алкоксисилильных прекурсоров использованы продукты взаимодействия изоцианатных форполимеров на основе олигооксиэтиленгликолей различных ММ (600, 1000, 1500) и толуилендиизоцианата ($\text{OH}/\text{NCO}=1:2$) с 3-аминопропилтриэтоксисиланом. Органо-неорганические ПОМ синтезированы золь-гель конденсацией олигооксиэтиленуретанмочевинного прекурсора и фенилтриэтоксисилана в смеси с сульфопроизводными ПОСС при их массовых соотношениях 60:40:25 и 60:40:100 соответственно с использованием в качестве катализатора 0,1N HCl.

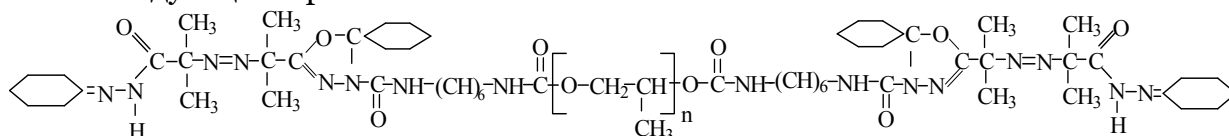
Синтезированные мембраны характеризуются термической стабильностью 215-250°C, величиной статической обменной ёмкости 0,50-1,90 мэкв/г и уровнем протонной проводимости в обезвоженном состоянии 10^{-7} - 10^{-5} См/см при температурах 100-120°C.

ВЛИЯНИЕ ОЛИГОМЕРНОГО АЗОИНИЦИАТОРА НА РЕОКИНЕТИКУ ФОРМИРОВАНИЯ *IN SITU* И МОРФОЛОГИЮ СМЕСИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ – ПОЛИУРЕТАН

Бабич О.В.

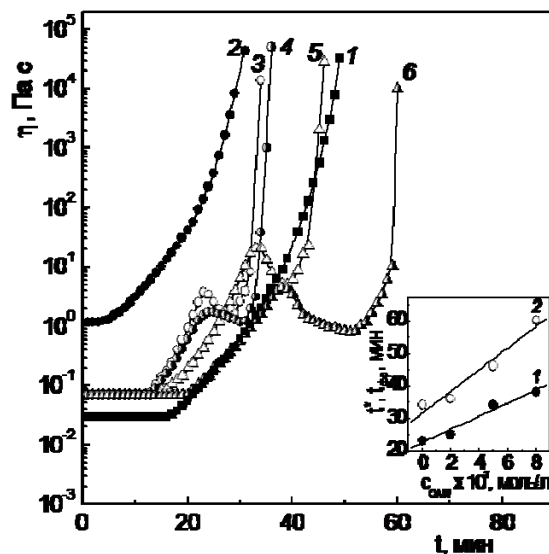
Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Украина, 02160 Киев-160, Харьковское шоссе, 48

Примененный ОАИ может выполнять функцию компатибилизатора, его молекула состоит из фрагмента полиуретановой цепи и групп, способных инициировать радикальную полимеризацию метилметакрилата. В ходе этой реакции образуется блоксополимер, состоящий из фрагментов обоих компонентов смеси и способный взаимодействовать с макромолекулами обеих фаз. ОАИ синтезирован на основе азо-бис-изобутирогидразона циклогексанона и имеет следующее строение:



Влияние ОАИ на зависимость вязкости реакционной смеси от времени приведено на рис.1 где ПММА (1), ПУ (2), ПММА/ПУ при концентрации ОАИ (моль/л): 0 (3); 0,002 (4); 0,005 (5) и 0,008 (6). Для смесей (3,4,5) на кривых выражено падение вязкости реакционной смеси, соответствующее фазовому разделению. Видно так же что с увеличением концентрации ОАИ время достижения гель-точки увеличивается. Что, по видимому обусловлено более низкой активностью ОАИ по сравнению с ДАК.

Введение ОАИ в исходную реакционную смесь приводит к кардинальному изменению морфологии сформированных смесей. В значительно изменяя морфологическую конфигурацию и степень дисперсности. Наибольшей дисперсности можно добиться при концентрации ОАИ 0,002 и 0,005 моль/л.



ДОСЛІДЖЕННЯ ВОЛОГОПРОНИКЛИВОСТІ ПЛІВОК АМОРФНИХ ПОЛІМЕРІВ МОДИФІКОВАНИХ В ЗОВНІШНІХ СИЛОВИХ ПОЛЯХ РІЗНОЇ ФІЗИЧНОЇ ПРИРОДИ

Гудь В.М., Колупаєв Б.С.

Рівненський державний гуманітарний університет,
Рівне, 33000, вул. С. Бандери, 12, vovkchik@ukr.net

В останні роки особливо актуальним постає питання використання недорогих, простих у застосуванні матеріалів в якості захисних покриттів рідкоземельних постійних магнітів та об'єктів зі значним радіаційним фоном. Невисока вартість, легкість та простота модифікації полімерних матеріалів дозволяє припустити можливість їх використання в якості антикорозійних та захисних покриттів. Однак залишаються не достатньо дослідженими вплив зовнішніх полів на їх вологопроникливість. Відповідно мета даної роботи - дослідити вплив зовнішніх магнітного та радіаційного полів на вологопроникливість аморфних полімерів.

Досліджували, найбільш розповсюджені в промисловості, лінійні аморфні полімери, які відрізняються полярністю, діелектричною проникністю, молекулярною масою, розмірами і рухливістю бокових груп: порошкоподібний полівінілхлорид (ПВХ) суспензійної полімеризації марки С – 6359, поліметилметакрилат (ПММА) марки PLEXIGLAS GS Clear oFoo і гранульований полістирол (ПС) марки STYRON 678E.

Зразки отримували методом пресування в T - p 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 у магнітному полі напруженістю $H \approx 0,8 \cdot 10^6$ А/м здійснювали при підвищеній рухливості бокових груп макромолекул ($T > T_c$). Радіаційне опромінення виконували з використанням ^{226}Ra . Ядра Ra-226 випромінюють альфа-частинки енергією 4,777 МеВ і гамма-кванти енергією 0,188 МеВ.

Кількісну оцінку впливу полів на вологопроникливість полімерів здійснювали, діелектричним методом. Вимірювання проводили з допомогою моста змінного струму Р5083 у частотному діапазоні 10^2 - 10^5 Гц.

В результаті досліджень встановлено, що вологопроникливість плівок залежить від типу полімеру та дії магнітного та радіаційного полів. Отримано кількісний взаємозв'язок між властивостями та структурою матеріалу.

ВПЛИВ СТРУКТУРИ ПОЛІМЕРУ, ОТРИМАНОГО ТВЕРДНЕННЯМ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ ГЕТЕРОПОЛІКИСЛОТОЮ, НА ПРОВІДНІСТЬ

Матковська О.К.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Україна, 02160, Київ-160, Харківське шосе, 48

Актуальним завданням на сьогоднішній день є пошук нових ефективних полімерних електролітів, які є перспективними матеріалами для виробництва автономних джерел струму, сенсорів, суперконденсаторів та інших електрохімічних пристроїв. До полімерних електролітів ставляться жорсткі вимоги щодо рівня провідності, механічних властивостей, вартості, екологічності. В межах даної роботи вивчено залежність провідності епоксидних полімерів, тверднення яких здійснювали гетерополікіслотою (ГПК), від їх структури. Використання епоксидних олігомерів дозволяє створювати полімерний матеріал із високими механічними властивостями на базі відомого продукту. Молекули ГПК (каталізатори полімеризації) залишаючись в «клітинах» епоксидної сітки внаслідок значних розмірів їх аніонів (1-2 нм) в процесі полімеризації є джерелом протонів в полімерному матеріалі.

Ароматичний епоксидний олігомер ЕД-20 (дигліцидиловий ефір дифенілолпропану) або аліфатичні Лапроксид ДЕГ-1 (дигліцидиловий ефір диетиленгліколю) чи Лапроксид 703 (тригліцидиловий ефір поліоксипропілентріолу) отверднювали водним розчином фосфорвольфрамової гетерополікіслоти. Масове співвідношення епоксид:ГПК:вода було рівним 99:1:1÷9. Таким чином, кількість протонів, внесених в систему із ГПК є незмінною.

Вплив хімічної будови вихідного олігомеру на провідність епоксиолімеру. Зазвичай як полімерні електроліти використовуються аморфні полімери з високим вмістом O, S, N, F гетероатомів в їх ланцюгах. Використання аліфатичних епоксидних смол дозволяє отримати такі гнучкі аморфні полімерні матеріали. Високий вміст атомів кисню в їх структурі а також висока молекулярна рухливість ланцюгів ($T_g < 0^\circ\text{C}$) сприяє перенесенню протонів гетерополікіслоти при накладанні електричної напруги.

Вплив параметрів сітки епоксиолімерів на їх провідність. Збільшення вмісту води (розчинника ГПК) сприяє утворенню полімеру з високою середньою молекулярною масою ланцюгів між вузлами сітки. T_g епоксидних полімерів при цьому зменшується, рухливість ланцюгів зростає, і, відповідно, підвищується рівень провідності епоксидного полімеру. Вільної води (відповідно до даних ТГА) в отриманих полімерах не виявлено, проте в ланцюгах зростає вміст -ОН груп, які сприяють переносу заряду.

МІКРО- І МАКРОРЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ НАНОНАПОВНЕНИХ СУМІШЕЙ ПОЛІПРОПІЛЕН/СПІВПОЛІАМІД

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

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

Нанонаука в останні роки стала однією з найбільш захоплюючих областей знань на передньому краю фізики, хімії, біології, технічних наук. Нанотехнології є найперспективнішими і відносяться до технологій 21-ого століття, заснованих на знаннях, а не на використанні природних ресурсів. На сьогодні найпоширенішим нанонаповнювачем є вуглецеві нанотрубки (ВНТ), так як вони мають комплекс унікальних механічних, теплофізичних, електричних властивостей. У літературі багато робіт присвячені отриманню полімерних композитів, синтетичних волокон з використанням ВНТ у якості армуючих агентів. Однак в опублікованих роботах відсутні відомості про закономірності формування та властивості нанонаповнених мікрОВОЛОКОН. Мова йде про мікрОВОЛОКНА, які утворюються під час переробки розплавів сумішей полімерів.

Метою даної роботи було вивчення закономірностей одержання поліпропіленових мікрОВОЛОКОН, модифікованих вуглецевими нанотрубками.

Об'єктами досліджень були розплави сумішей поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА) з співвідношенням компонентів 20/80, 30/70, 40/60 мас. %. В якості наповнювача використовували тришарові ВНТ, так як вони менше агрегуються та краще диспергуються у розплаві суміші полімерів. Вміст ВНТ складав 0,05; 0,1; 0,5; 1; 5 мас. % від маси ПП.

Досліджували вплив ВНТ на в'язкість та еластичність розплавів ПП/СПА, здатність до повздовжньої деформації. Проводили кількісний мікроскопічний аналіз залишків після екстракції матричного полімеру з екструдатів сумішей.

Результати досліджень свідчать, що нанотрубки позитивно впливають на протікання процесу специфічного волокноутворення. Використання ВНТ не перешкоджає деформації крапель та злиттю струменів ПП в повздовжньому напрямку з утворенням мікрОВОЛОКОН безперервної довжини. Специфічне волокноутворення в нанонаповнених сумішах ПП/СПА покращується: зростає до 98 % доля ПП, що йде на волокноутворення, зменшуються діаметр мікрОВОЛОКОН, дисперсія їх розподілення за діаметрами.

Отримані ПП мікрОВОЛОКНА, наповнені вуглецевими нанотрубками, набули комплекс нових властивостей: підвищену міцність та початковий модуль, бактеріцидність.

СТРУКТУРА ПОТРІЙНИХ ПОЛІМЕР-МЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ І НАНОКОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Демченко В.Л., Штомпель В.І.

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

Останнім часом актуальними є дослідження потрійних полімер-металічних систем з двома протилежно зарядженими поліелектро-літами та іонами одного з перехідних металів, на основі яких отримують наноккомпозити, наповнені металевими наночастинами.

Метою даної роботи було дослідження структури потрійних полімер-металічних комплексів (ППМК) та отриманих на їх основі наноккомпозитів.

Поліелектролітні комплекси (ПЕК) формували шляхом змішування 5%-их водних розчинів пектину та поліетиленіміну (ПЕІ) за $T = 22 \pm 2$ °C, при цьому ПЕК утворювалися внаслідок протонування аміногруп ПЕІ карбоксильними групами пектину.

Плівки ППМК отримували шляхом сорбції плівками ПЕК іонів перехідних металів із водних розчинів солей CuSO_4 або $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Хімічне відновлення іонів перехідних металів у плівках ППМК здійснювали у водному розчині борогідридом натрію. В результаті цього були отримані наноккомпозити типу полімер-метал на основі нестехіометричного ПЕК та наночастинок Cu_2O або Ni^0 .

За даними ширококутової рентгенографії встановлено, що введення солей $\text{Cu}(\text{II})$ або $\text{Ni}(\text{II})$ в об'єм ПЕК супроводжується утворенням потрійних полімер-металічних комплексів, що має прояв у появі на дифрактограмах (крім аморфного гало ПЕК) інтенсивного дифракційного максимуму при $2\theta \approx 11,4^\circ$ і $11,3^\circ$ відповідно, який характеризує утворення координаційних центрів катіонів (Cu^{2+} і Ni^{2+}) із атоми кисню аніонного ПЕ і атомами азоту катіонного ПЕ в ПЕК. Хімічне відновлення катіонів металів викликає у разі утворення координаційних центрів із Cu^{2+} появу при більших кутах ($2\theta \approx 12,8^\circ$) менш інтенсивного максимуму, а у разі Ni^{2+} – зміщення дифракційного максимуму при $2\theta \approx 11,3^\circ$ в область більших кутів розсіювання ($2\theta \approx 11,6^\circ$).

За даними малокутової рентгенографії встановлено, що вихідний ПЕК є структурно гомогенним, тоді як ефективний розмір l_p полімер-металічного комплексу із Cu^{2+} або Ni^{2+} становить 11 і 37 нм, а після їх хімічного відновлення – 6 і 35 нм відповідно.

Водночас, за даними трансмісійної електронної мікроскопії, середній розмір наночастинок Cu_2O і Ni^0 становить 8 і 6 нм відповідно.

ПЕРКОЛЯЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ ППГ/БШКНТ ПРИ ВВЕДЕНІ LiClO_4

Яковлев Ю.В., Клепко В.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Україна, Київ, Харківське шосе, 48, yakovlevyuv87@gmail.com

Дослідження властивостей полімерних систем наповнених КНТ є дуже перспективним для створення матеріалів з покращеними властивостями зокрема підвищеною електричною провідністю в порівнянні з чистою полімерною матрицею. Системи ППГ/БШКНТ мають низький поріг перколяції $p_c=0,45$ мас.%(далі %) та критичний індекс $t = 1.43$.

Характер залежностей при додаванні солі дуже подібний до залежностей системи без солі. Суттєвою відмінністю є значне підвищення провідності за рахунок більшої кількості носіїв заряду, що утворились під час дисоціації солі в ППГ. Іншою відмінністю є зменшення порогу перколяції до $p_c=0,42\%$. На нашу думку зниження порогу перколяції може пояснюватися так званим *bridge* ефектом. Тобто на невеликій відстані між агрегатами нанотрубок роль провідних «мостів» може виконувати полімерна матриця провідність якої зростає за рахунок іонів солі. В цьому разі потрібно менше нанотрубок для утворення неперервного кластеру. При додаванні солі навколо нанотрубок можливе утворення провідних каналів з підвищеною провідністю. На концентрації 0,6-0,8% спостерігається малопомітний стрибок провідності який може бути пов'язаний з утворенням другого перколяційного кластеру.

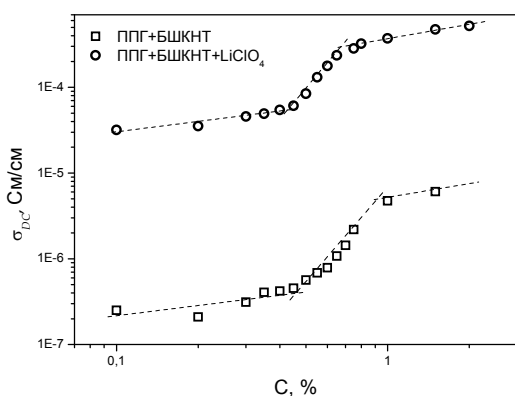


Рис.1 Перколяційні криві систем ППГ/БШКНТ та ППГ/БШКНТ+ LiClO_4

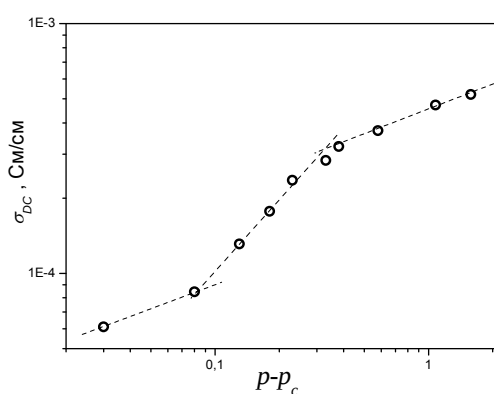


Рис.2 Другий перколяційний стрибок в системі ППГ/БШКНТ+ LiClO_4

НЕОБХІДНІ ТА ДОСТАТНІ УМОВИ ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З ВІД'ЄМНИМ КОЕФІЦІЄНТОМ ПУАССОНА

Колупаєв Б.Б., Клепко В.В., Лебедєв Є.В.

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

Розглянуті випадки, коли гетерогенна система створена на основі гнучколанцюгових полімерів, містить різну кількість високодисперсних наповнювачів (ϕ). У випадку $\phi \geq \phi_{кр}$ (де $\phi_{кр}$ - критичний вміст) виникає просторове упорядкування композиту, а рух частинок залежить від переміщення сусідів.

В якості динамічної моделі охарактеризоване полімерне «в'язуче» пружними зв'язками з константою пружності в поздовжньому і поперечному напрямі. При деформації такої системи спостерігається певне критичне відхилення структуроутворень від положення рівноваги, що дало можливість визначити їх кількість, задіяних в динаміці процесу. Показано, що в області виконання закону Гука можлива направлена варіація величини лінійного коефіцієнту теплового розширення (α), дисперсності наповнювачів (r) та їх топології (Π), коефіцієнта Грюнайзена (γ), дії зовнішніх полів (T, ε). Як наслідок, це дозволяє представити залежність величини коефіцієнта Пуассона у вигляді: $\nu = f(\alpha, r, \gamma, \Pi, \varepsilon, T)$ та вказати шляхи одержання гетерогенних полімерних систем з $-1 \leq \nu < 0$. Запропонований модельний підхід також дає можливість визначити величину напруги в системі, компенсація якої, в певному діапазоні дії зовнішнього силового поля, реалізує виконанням умови $-1 \leq \nu \leq 1/2$.

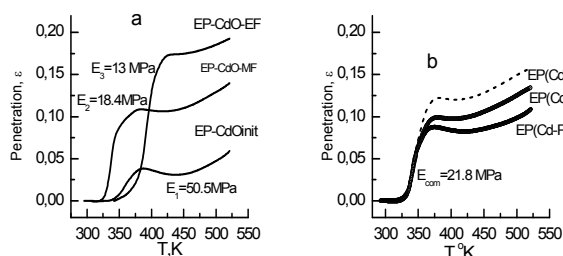
Проведені розрахунки показали, що у випадку ТПУ+W (Mo, Fe), системи мають $\nu < 0$ при $\phi_{кр}$ рівному 48.0; 43.0 та 52.0 об.% відповідно, а внутрішня напруга μ задовольняє умову $0.97 \cdot 10^6 \text{ Па} < \mu < 7.11 \cdot 10^6 \text{ Па}$.

ТЕРМОМЕХАНІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИТІВ ЕП-CdO ТА ЕП-(CdO+PAn), ОТВЕРДНЕНИХ У ПОСТІЙНИХ МАГНІТНОМУ АБО ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛЯХ

Віленський В.О., Бардадим Ю.В., Маслак Ю.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Київ, 02160, Україна. *ferocen@i.ua*

Раніше [1] було показано, композити на основі оксидіанової смоли, наповненої феромагнетиком або діамагнетиком та отверднені у постійних магнітному або електричному полях, набувають властивостей смарт композитів, а саме вони зберігають пам'ять про свій вихідний стан після циклів нагрівання-охолодження, їх електропровідність змінюється на 5-6 порядків внаслідок концентраційних змін оксидів і під впливом температурного нагріву. В даній роботі досліджуються особливості термомеханічної (ТМ) поведінки композитів, у яких оксиди металів відрізняються основно-кислотними властивостями, що очікувано буде впливати на парні взаємодії поліепоксиду (ЕП) – оксид металу; оксид металу - поліанілін (ПАН). Оксид металу CdO та ПАН є дисперсні порошки з розміром частинок 0,9 – 40 мкм, у даному дослідженні використовували композити з вмістом CdO 3% об'ємні, або суміш у рівних об'ємних частинах (CdO+ПАН), але наповнення становило 3% об. Термомеханічні дослідження виконували на установці ТМА Q400, V22.1. Питоме навантаження на зразок у режимі стискання становило $\sigma_{\text{пит}}=9,8 \text{ кг/см}^2$.



Термомеханічні криві зразків композитів, що відрізняються умовами отверднення

На рисунку наведено термо-механічні криві досліджених композитів. Рис. а свідчить про ефективність застосування ПМП та ПЕП полів до формування структури композитів. Різниця у механізмах впливу полів на континуум молекул, що перебувають у процесі хімічних та фізичних взаємодій обумовлює відмінність композитів у ТМ та механічних властивостях.

Композити відрізняються температурою початку сегментальної релаксації та модулем пружності E , величину якого таким чином можна змінювати в інтервалі $50,5 \div 13 \text{ МПа}$. Рис. б показує, що включення на початковій стадії в процес взаємодії олігомерних сполук спряженого полімеру ПАН, що має певну подібність до оксидіанової смоли (складової матричного полімеру) сприяє процесам суміщення органічної та неорганічної складової композиту і є напрямком зміни його структури та ТМ властивостей.

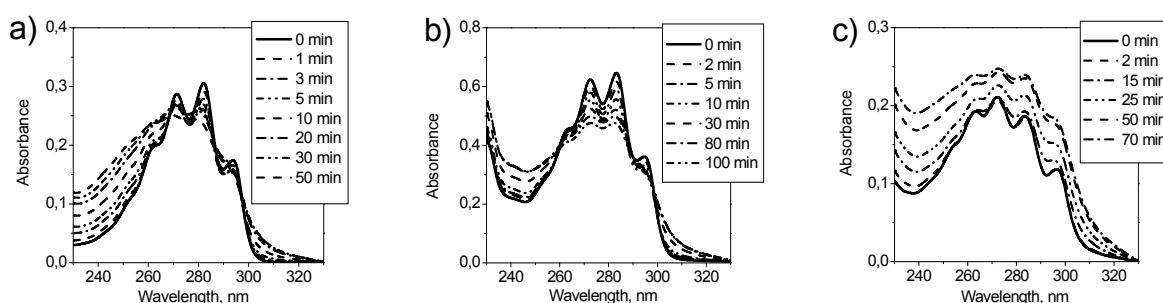
1. Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Демченко В.Л., Ю.В.Бардадим / Полімерний журнал, 2012. Т.34.№2. С.168-178.

PROVITAMIN D DOPED POLYMERIC FILMS AS NEW MATERIALS FOR UV BIOSENSOR

Kapinos P.S., Orlova T.N., Terenetskaya I.P.

Institute of Physics NASU,
Kiev, Ukraine, 03680, orlovat@iop.kiev.ua

The original technologies of growing free transparent polymeric films doped by 7-dehydrocholesterol (7-DHC, provitamin D₃) on the basis of polyvinyl alcohol and polyvinyl butyral have been developed. Photoisomerization of Provitamin D₃ in the films under UV irradiation (280-315 nm) is investigated using UV absorption spectroscopy. Remarkable changes in the Provitamin D₃ absorption spectrum are observed in polyvinyl alcohol film as compared with ethanol solution but in polyvinyl butyral film and in ethanol spectra were very similar. The spectral kinetics of Provitamin D₃ photoisomerization for both the films is significantly distinct from each other and from the known kinetics of 7-DHC photoisomerization in ethanol. We suggest that polyvinyl butyral film doped by Provitamin D₃ have potential as UV dosimeter to measure accumulated 'antirachitic' UV dose in the same manner as erythemic UV dose is measured by commonly used polysulphone film.



Transformation of the 7-DHC absorption spectrum in ethanol (a), polyvinyl butyral film (b) and polyvinyl alcohol film (c) upon UV irradiation with the EL-30 UV lamp.

ВЛИЯНИЕ СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА НА СИНТЕЗ ПОЛИСТИРОЛА С ПРОСТРАНСТВЕННО-СШИТОЙ СТРУКТУРОЙ

Солдышева Е.А., Тицкая В.Д., Жмурич П.Н., Гуркаленко Ю.А.

Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины,
пр. Ленина, 60, 61001 Харьков, Украина, soldysheva@i.ua

Применение пластмассовых сцинтилляторов в экспериментах по физике высоких энергий ограничивается недостаточной стабильностью их основных характеристик: светового выхода и прозрачности к свету собственной флуоресценции. Под действием внешних дестабилизирующих факторов со временем на поверхности и в объеме сцинтиллятора образуются дефекты структуры (микропоры, трещины) в результате чего сцинтиллятор теряет прозрачность и снижается световой выход.

Одним из путей улучшения структуры полимера является пространственное сшивание в процессе синтеза базового мономера с бифункциональными соединениями. Последние будут обеспечивать сшитому полимеру повышенную стойкость к механическим, тепловым и радиационным нагрузкам.

Представлены результаты исследования по структурной модификации полистирольной матрицы путем сополимеризации стирола с сшивающим агентом – дивинилдифенилом, в составе которого одновременно имеется флуоресцирующий фрагмент и реакционноспособные дивинильные группы.

В процессе выполнения данного исследования подобран состав ингредиентов стирол-дивинилдифенил и условия синтеза оптически прозрачного пространственно-сшитого полистирола.

Определение золь-фракции в сшитых образцах полистирола позволило рассчитать степень сшивания по всей массе сополимера, значения которых симбатно возрастают с ростом концентрации дивинилдифенила и антибатно снижаются с содержанием золь-фракции.

Гидростатическим методом определена плотность сшитых образцов полистирола и изучена кинетика набухания в растворе толуола.

Увеличение содержания дивинилдифенила в сшитом полистироле приводит к повышению температуры стеклования и микротвердости за счет возрастания степени сшивания.

На основании проведенных исследований оптически прозрачный пространственно-сшитый полистирол рекомендуется использовать в качестве основы для пластмассовых сцинтилляторов.

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ОЛІГОМЕРНИХ КАУЧУКІВ З МОДИФІКОВАНИМИ ОЛІГОЕСТЕРАКРИЛАТАМИ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОПОЛІМЕРІВ

Анісімов Ю.А., Фурдуй С.М., Анісімов Ю.М.

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,
Україна, м. Одеса, вул. Дворянська, 2, vant-hoff@mail.ru

Олігомерним каучуком (ОК) є полібутадієновий олігомер марки KRASOL LBH з молекулярною масою 3000 відносних одиниць. Досліджено кінетику прищепної кополімеризації різних типів олігоестеракрилатів (ОЕА) типа діакрилатів МГФ-9 та олігомери уретантриметакрилата (Біс-ДМГ-уретан) до ОК в залежності від складу вихідних сумішей олігомерів та ініціюючих систем при температурах 20-40°C. На основі попередніх дослідів запропоновано ефективну систему *пероксид бензоїлу – диацетилацетонат кобальта або марганця*.

Швидкість кополімеризації суміші олігомерів зростає пропорційно масовій долі ОЕА у вихідній суміші, далі досягає максимуму для МГФ-9 при масовій долі 0,75 і далі стає сталою; для Біс-ДМГ-уретану максимум досягається при 0,83 масової долі. Встановлено, що кополімеризація характеризується досить високою швидкістю при температурах 20-40°C. Розраховано теоретичні значення швидкості кополімеризації на основі даних реакційної здібності олігомерів і встановлено їх задовільне сходження з експериментальними даними.

Встановлено склад ланок олігомерів в одержаних кополімерах методом ІЧ-спектроскопії в порівнянні з їх складом у вихідних сумішах. На основі одержаних даних розраховані Q-е фактори для досліджених олігомерів.

Досліджено основні фізико-механічні характеристики одержаних кополімерів в залежності від складу вихідної суміші. Питома ударна міцність кополімерів зростає до складу ОЕА у вихідній суміші: для МГФ-9 до 0,75 мас. долі; для Біс-ДМГ-уретана – до 0,83 мас. долі. Методом екстракції одержаних кополімерів встановлені параметри: ефективність щеплення та густина сітки, які відповідають зростанню ударної міцності кополімерів. Найбільше значення цього параметра спостерігається для кополімерів на основі Біс-ДМГ-уретана. Встановлені оптимальні склади кополімерів з метою одержання удароміцних композитів при умовах низькотемпературної кополімеризації.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РОДАМИНА 6Ж, ВВЕДЕННОГО В ПОЛИУРЕТАНОВУЮ МАТРИЦУ

Коваленко М.С., Косянчук Л.Ф., Безродный В.И., Тодосийчук Т.Т.

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

Окрашенные полимеры широко применяются в лазерной технике, гелиоэнергетике, оптоэлектронике, т.к. имеют ряд эксплуатационных преимуществ над окрашенными жидкостными материалами, вследствие более простой и удобной конструкции, возможности работать в широком температурном интервале. Одной из задач, которые необходимо решить при выборе полимерных матриц, является установление влияния полимера на оптические характеристики введенного в него красителя.

Данное сообщение посвящено определению оптических свойств красителя Родамина 6Ж (Р6Ж), введенного в количестве $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л в сшитый полиуретан (ПУ) на основе полидиэтиленгликольадипина $M=800$, гексаметилендиизоцианата и триметилпропана.

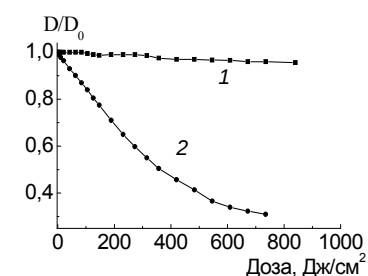


Рис. 1. Изменение приведенной оптической плотности R6G при облучении ксеноновой лампой 1 - ПУ, 2 - ПУА

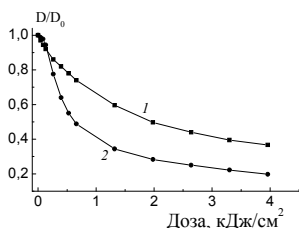


Рис. 2. Изменение приведенной оптической плотности R6G при лазерном непрерывном излучении 1 - ПУ, 2 - ПУА

При исследовании было установлено, что ПУ, в который введен R6G, не искажает спектр поглощения красителя, что является одним из основных требований к окрашенным полимерным матрицам при использовании их в лазерной технике. Кроме того зарегистрированный спектр люминесценции указывает также на возможное использование ПУ с Р6Ж в качестве рабочей среды.

Исследование фотостойкости полиуретановой пленки, содержащей Р6Ж, при облучении ксеноновой лампой ДРК-120 в течении 400 минут (рис. 1) показало ее высокую стойкость по сравнению с хорошо изученной матрицей полиуретанакрилата, содержащей тот же краситель в той же концентрации, и значительно более высокие показатели этого параметра при непрерывном лазерном облучении с длиной волны 532 нм и мощностью 65 мВт. (рис.2).

Полученные результаты позволяют заключить, что данная ПУ-матрица является эффективной для использования ее при создании рабочих сред в лазерах на красителях

СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФОЛАТ-КОН'ЮГОВАНИХ ФЕРОЦЕНІВ

Макеєва Л.В., Гладир І.І., Рожнова Р.А.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Київ, Харківське шосе, 48, lyudmila.makeeva@gmail.com

Сучасним завданням хімії ВМС є створення нових полімерних лікарських форм. Одним із важливих шляхів його вирішення є кон'югація на залізовмісних носіях біологічно активних речовин, які можуть вирішувати проблему селективного транспорту речовин в місця патології. Метою нашої роботи є синтез і дослідження нових фолат-кон'югованих фероценів (ФКФ), які можуть бути використані при розробці біологічно активних полімерних імплантаційних матеріалів.

Синтез ФКФ проходив через стадію синтезу фероценкарбонової кислоти за схемою:

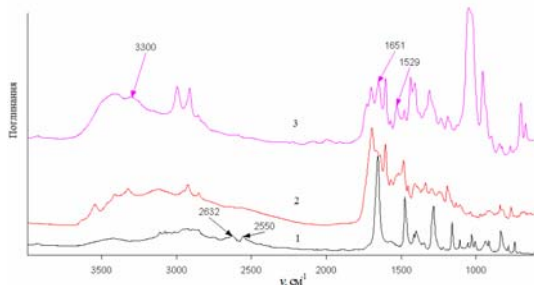
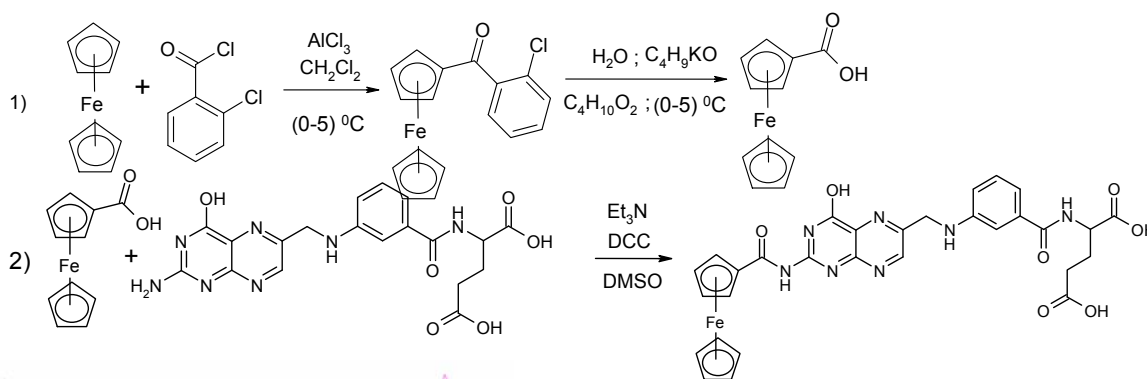


Рис. 1. ІЧ-спектри:

- 1 – фероценкарбонова кислота
- 2 – фолієва кислота
- 3 – фолат-кон'югований фероцен

Для встановлення оптимальних умов одержання ФКФ синтез було проведено за різних умов (каталізатор, температура, час). Перебіг реакцій контролювали методом ІЧ-спектроскопії. На ІЧ-спектрі продукту реакції (рис.1, крива 3) спостерігається зникнення смуг коливання при 2632 і 2550 cm^{-1} , які характеризують коливання іонізованої групи кислотного залишку ФКК. З'явилися нові смуги при 1529 і 1651 cm^{-1} , які відповідають за валентні коливання $\text{C}=\text{O}$ і δNH різних груп, а також з'являється нова смуга валентних

коливань NH амідного зв'язку при 3300 cm^{-1} , що підтверджує проходження реакції за вище наведеною схемою.

В результаті проведеної роботи розроблено метод синтезу фолат-кон'югованих фероценів через стадію синтезу фероценкарбонової кислоти. Структуру синтезованої речовини підтверджено методом ^1H ЯМР-спектроскопії.

INFLUENCE OF DEFECT NANOSTRUCTURE ON ELASTIC CHARACTERISTICS OF TEFLON, POLYPROPYLENE AND MULTIWALL CARBON NANOTUBES

Onanko Y.A., Prodayvoda G.T., Vyzhva S.A., Onanko A.P.

Taras Shevchenko Kyiv National University,
onanko@univ.kiev.ua

The influencing of ultrasonic deformation ε on elastic and inelastic characteristics of composite based on teflon, polypropylene and multiwall carbon nanotubes (MWCNT) was researched.

The absolute value of longitudinal velocity $V_{\parallel}$ and shear velocity $V_{\perp} = 617 \pm 10$ m/sec of composites based on teflon-4 and MWCNT were determined. The Poisson

coefficient was determined $\mu = \frac{\frac{1}{2}V_{\parallel}^2 - V_{\perp}^2}{V_{\parallel}^2 - V_{\perp}^2}$. There are definite $\mu_{T+0.5\%MWCNT} \approx 0.332$ and

$\mu_{3MT+2\%MWCNT} \approx 0.358$. The concentration dependence of elastic module E of composite is represented on fig. 1.

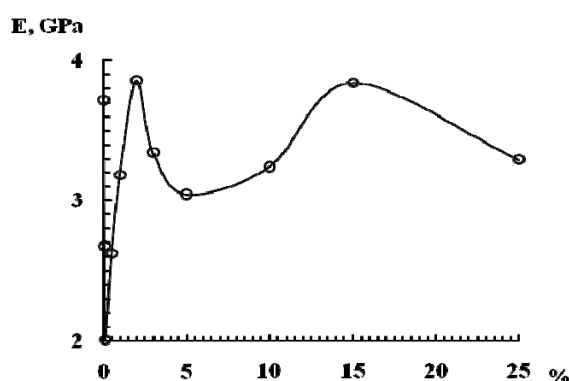


Fig. 1. Concentration dependence of elastic module E of composite based on teflon-4 and MWCNT.

The oscillogram of impulses, which are reflected in composite based on modify teflon-3M and MWCNT is represented on fig. 2.

A. s. u.

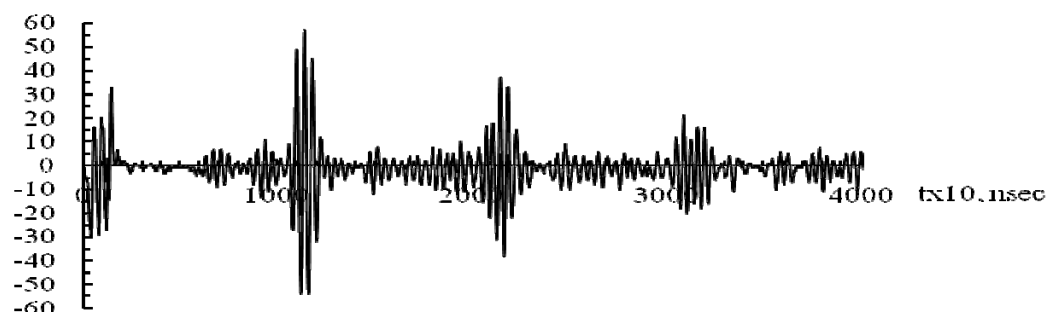


Fig. 2. Oscilloscopegram of impulses with transversal polarization, which are reflected in nanocomposite based on modify teflon-3M and MWCNT.

Thus, the increase of composite crystalline degree at growth of MWCNT concentration, filling with the nanotubes of matrix results in the decline of content of well-organized phase.

РАВНОВЕСНЫЙ ЭФФЕКТ КЕРРА И СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ИЗОТРОПНОЙ ФАЗЕ СМЕКТИЧЕСКИХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Захряпа А.В., Полушин С.Г.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет,
Россия, 198504, Санкт-Петербург, ул. Ульяновская, 1, a.zakhryapa@gmail.com

Как известно, изотропная фаза мезогенов характерна наличием предпереходных явлений, в том числе в электро-оптических свойствах. Электрооптическая постоянная Керра K монотонно изменяется в широком температурном интервале, эта зависимость описывается законом $1/K \sim (T - T^*)$. Недавно в изотропном расплаве метакрилового полимера с хиральными боковыми группами нами было обнаружено явление скачкообразного изменения K , которое мы связываем с переходом изотропная фаза – изотропная фаза [1]. В других работах методом калориметрии [2,3,4] и диэлектрической спектроскопии [5] было установлено существование таких переходов в изотропном расплаве низкомолекулярных жидкокристаллических веществ. Во всех случаях переход реализовывался только в *хиральных* смектических молекулярных системах.

В настоящей работе исследованы расплавы смектических гребнеобразных полимеров различной структуры. В работе впервые наличие перехода изотропная фаза – изотропная фаза обнаружено у *нехирального* смектического полимера ЦБО-5-ПА с акриловой основной цепью и мезогенными цианобифенильными боковыми группами. Таким образом, можно полагать, что указанные переходы в смектических полимерах могут реализоваться при различной молекулярной архитектуре.

Список литературы

1. Polushin S., Rogozin V., Beloborodov I., Rjuntsev E., Kozlovsky M. // Macromol. Rapid Communication. 2008. 29. 224.
2. Goodby J. W., Petrenko A., Hird M., Lewis R. A., Meier J., Jones J. C. // Chem. Commun. 2000. 1149.
3. Dodge M. R., Vij J. K., Cowling S. J., Hall A. W., Goodby J. W. // Liq. Cryst. 2005. 32. 1045.
4. Nishiyama I., Yamamoto T., Yamamoto J., Yokoyama H., Goodby J. W. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2005. 439. 55.
5. Cowling S. J., Hall A. W., Goodby J. W. // Liq. Cryst. 2005. 32. 1483.
6. Костромин С.Г., Шибяев В.П. и др. // Высокомолекулярные соединения, серия А, 1996. 38. 1566.

ДИНАМИКА ЭФФЕКТА КЕРРА В РАСПЛАВЕ СМЕКТИЧЕСКОГО ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПОЛИМЕРА

Захряпа А.В., Полушин С.Г., Фискевич Т.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет,
Россия, 198504, Санкт-Петербург, ул. Ульяновская, 1, a.zakhryapa@gmail.com

Недавно нами было показано[1], что равновесные электрооптические свойства сополимеров, а также их ориентационная динамика хорошо описываются известной моделью Ландау–Де Жена, но для динамических свойств это справедливо только вблизи точки фазового перехода T_c . А в области температур на 10–15 градусов выше температуры T_c фазового перехода нематик – изотропная фаза, как нами впервые было установлено, происходит резкое изменение температурной зависимости времен релаксации индуцированного макроскопического ориентационного порядка. Это явление отсутствует в низкомолекулярных нематиках[2] и ранее никогда не наблюдалось в полимерах[3] в силу ограниченности исследованного температурного интервала. Согласно предложенной модели[1], очень быстрое уменьшение времен макроскопической релаксации в ЖК полимерах при удалении от T_c является естественным предпереходным эффектом в полимерных системах. Оно связано с уменьшением вклада основных полимерных цепей в ориентационную макроскопическую динамику расплава при уменьшении длины корреляции в предпереходной температурной области изотропного расплава.

В настоящей работе нами впервые исследована ориентационная динамика изотропной фазы у гребнеобразных полимеров смектического типа. Установлено, что у смектиков ориентационная динамика подобна ранее наблюдавшейся в нематиках, интегральное время релаксации имеет неклассическую температурную зависимость. В работе впервые была использована методика выделения нескольких релаксационных процессов при установлении и спаде индуцированного оптического двулучепреломления. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с используемой моделью явления[1].

Список литературы

1. Полушин С. Г., Филиппов С. К., Фискевич Т. С., Барматов Е. Б., Рюмцев Е. И. // Высокомолекулярное соединение. Серия С. 2010. 52. № 7. 1256–1266.
2. Cang H., Li J., Fayer M.D. // Chem. Phys. Lett. 2002. 366. 82.
3. Eich M., Ullrich K., Wendorff J.H., Ringsdorf H. // Polymer. 1984. 25. 1271.

ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ И КИНЕТИКА ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ГИДРОФОБНОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ) И ПОЛИ(МОЛОЧНОЙ-СО-ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ)

Литвинчук Е.Н.¹, Калашникова И.А.¹, Коржигов В.А.^{1,2}, Тенникова Т.Б.^{1,2}

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет,
surkova_evgeniya@mail.ru

В настоящее время получение «контейнеров» на основе био-деградируемых полимерных частиц для инкапсулирования лекарственных веществ (ЛВ) является одной из перспективных областей, привлекающей большое внимание исследователей во всем мире. Достигающееся при этом пролонгированное высвобождение ЛВ позволяет снизить отрицательное влияние побочных явлений с сохранением желаемого терапевтического эффекта. При этом инкапсулирование и высвобождение гидрофобных нерастворимых в воде веществ в литературе практически не описано.

Для получения частиц использовали образцы поли(молочной кислоты) (ПМК/[η]=0,3 дл/г) и поли(молочной-со-гликолевой кислоты) (ПМГК/[η]=0,2 дл/г), синтезированные методом полимеризации с раскрытием цикла. Выбранное модельное гидрофобное вещество – антрацен – был инкапсулирован в полимерные частицы методом одинарной эмульсии, включающий стадии эмульгирования раствора полимера и антрацена в органическом растворителе в водной фазе, содержащей поверхностно-активные вещества, и испарение органического растворителя с образованием частиц. Для оптимизации размера частиц контролировали такие параметры как природа и концентрация стабилизатора в водной фазе, концентрация полимера в системе, объемное соотношение дисперсной фазы и дисперсионной среды. Форму, размер и распределение частиц оценивали методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. Для оценки эффективности инкапсулирования и кинетики высвобождения антрацена использовали методы УФ-спектрофотометрии и ВЭЖХ.

Использование покрытия поверхности частиц функциональными гидрофильными полимерами обеспечило возможность введения в состав создаваемых лекарственных форм сайтов связывания с выбранными рецепторами клеток органа/ткани мишени.

Работа поддержана грантами Президента РФ (договор №16.120.11.5826-МК) и РФФИ (11-03-00829-а).

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ И ВИБРОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Скрипинец А.В., Попов Ю.В., Саенко Н.В., Быков Р.А.

Харьковский национальный университет строительства и архитектуры,
61002, Украина, г. Харьков, ул. Сумская, 40, anna-kondratenko26@rambler.ru

Полимерные материалы находят широкое применение в борьбе с шумом и вибрацией в строительстве, транспорте и других отраслях промышленности. Полимеры обладают способностью поглощать механическую энергию и преобразовывать ее в тепло при механическом воздействии.

Проблему повышения эффективности вибропоглощения в строительстве можно решить не только за счет синтеза новых полимерных материалов, но и с помощью модификации структуры и свойств уже известных полимерных материалов.

В качестве объектов исследования были выбраны эпоксидный олигомер марки ЭД-20 и олигоэфирциклокарбонат марки Лапролат-803. Для отверждения эпоксидуретановых композиций использовали отвердитель диэтилентриамин в стехиометрическом количестве.

Эффективность вибропоглощающих материалов оценивали по тангенсу угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) и модулю механических потерь (G''), являющиеся мерой рассеиваемой энергии. Вязкоупругие свойства эпоксидуретановых полимеров были исследованы методом динамического механического анализа на крутильном маятнике при частоте 1Гц в интервале температур от -100°C до 100°C .

Для характеристики эпоксидуретановых полимеров определяли среднюю молекулярную массу отрезков макромолекул между узлами сетки (M_c), а также эффективную плотность сшивки по уравнению Уолла.

Показано, что при увеличении доли эпоксиддианового олигомера в смеси олигоэфирциклокарбоната с 10:90 до 30:70 масс.% наблюдается рост модуля сдвига. Это, прежде всего, связано с тем, что эпоксидуретановая полимерная композиция обогащается более жестким компонентом, благодаря наличию в химической структуре ЭД-20 ароматических фрагментов и появлением дополнительных полярных гидроксильных групп, что приводит к повышению плотности сшивки, и уменьшению M_c . При этом наблюдается расширение пика $\text{tg}\delta$ и снижение его интенсивности.

Таким образом, исследованные эпоксидуретановые полимерные системы обладают высокими демпфирующими свойствами ($\text{tg}\delta=0,3-0,8$) в широком интервале температур (-50°C до 50°C).

ДИFUЗІЙНИЙ МЕХАНІЗМ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ГНУЧКОЛАНЦЮГОВИХ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ

Жакун О.Л., Колупаєв Б.С.

Рівненський державний гуманітарний університет

Сучасний науково - технічний прогрес неможливий без створення нових спеціальних матеріалів, що мають специфічні властивості, які на перший погляд, навіть не мислимі. Вони поєднуються в модифікованих полімерах, які володіють керованою величиною теплопровідності.

В доповіді розглянуто дифузію газів, твердих тіл та рідин в гнучколанцюгових полімерах. Це дало можливість дослідити та проаналізувати в них дифузійний механізм теплопровідності. В основу роботи покладено теоретичний підхід, представлений в [1]. Досліджені ПВХ, ПББ, ПС, ПММА системи, які містять в якості наповнювачів нанодисперсні порошки металів (Cu, Fe) пластифікатори (ДБФ, ДОФ). Попередньо визначені на основі рівнянь Фіка коефіцієнт дифузії речовин і показано, що його величина залежить від фізико-хімічних властивостей матеріалу n_1 .

Припустивши, що:

1. Макромолекула закріплена, якщо закріплений хоча б один з її сегментів.
2. Всі ланцюги макромолекули або мікроблоків (суперсітки) деформуються аналогічно.
3. Деформація ланцюгів макромолекули під дією УЗ-поля незначна і не існує їх відривів від закріплених вузлів.

Визначена дифузійна складова величини коефіцієнта теплопровідності системи.

Встановлено, що в склоподібному стані роль дифузійних процесів в енергоперенесенні незначна, однак по мірі підвищення температури, особливо в перехідній області із склоподібного у високо еластичний стан внесок дифузійної складової нелінійно зростає.

1. Колупаєв Б.Б., Кленко В.В., Лебедев Е.В. Механизмы теплопереноса в поливинилхлориде и поливинилбутырате // ИФЖ. 2012, т.85 №2, - с.413 - 426.

НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАН/ПОЛІ(2-ГІДРОКСИЕТИЛМЕТАКРИЛАТНОЇ) ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ ТА НАПОВНЮВАЧА ДЕНСИЛУ

Бондарук О.М.¹, Карабанова Л.В.¹, Гомза Ю.П.¹, Несін С.Д.¹,
Воронін Е.Ф.², Носач Л.В.²

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
02160, Харківське шосе 48, Київ-160, Україна; bondarukoksana@i.ua

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
03164, вул. Генерала Наумова 17, Київ-164, Україна

Наноккомпозити отримані на основі полімерної матриці, що складається із поліуретану (ПУ) та полі(2-гідроксиетилметакрилату) (ПГЕМА), і вміщують 1-15 мас.% нанонаповнювача денсилу. Досліджені термодинамічна сумісність, структура і фізико-механічні властивості матеріалів. На основі експериментальних даних із сорбції парів розчинника зразками наноккомпозитів проведена оцінка термодинамічної спорідненості полімерних компонентів, що складають матрицю, до наповнювача. Показано, що вільна енергія взаємодії полімерних компонентів і наповнювача залежить від складу полімерної матриці. Для наноккомпозитів, де матрицею є напів-ВПС з 17 % ПГЕМА, вона негативна в усьому діапазоні наповнення, що свідчить про термодинамічну сумісність між матрицею та денсилом. При збільшенні кількості ПГЕМА в матриці до 37%, термодинамічна сумісність змінюється із вмістом наповнювача.

Проведено дослідження структурних особливостей одержаних наноккомпозитів методом малокутового рентгенівського розсіювання. У вихідній полімерній матриці встановлена наявність двох ієрархічних рівнів гетерогенності: флуктуацій концентрації з розміром 7,5 - 12,5 Å та другого рівня гетерогенності, що характеризується виділенням мікрочастинок практично чистого поліуретану та доменів ПГЕМА. Введення навіть мінімальної кількості (1 мас %) нанонаповнювача кардинально змінює характер розсіюваної інтенсивності. Практично повністю зникає дифракційний (поліурета-новий) максимум та максимум ВПС, що знаходиться при $q^* = 0.25$. Подальше збільшення вмісту наповнювача призводить до виду кривої розсіювання, характерної для вихідного наповнювача. Це може свідчити про нерівномірний розподіл наповнювача, про його переважну концентрацію в одному з доменів матриці.

Напрута при розриві та модуль Юнга наноккомпозитів суттєво перевищують параметри вихідної матриці, немонотонно змінюються із вмістом наповнювача. Максимальні параметри продемонстрували наноккомпозити з матрицею ПУ/ПГЕМА=83/17 та 5% денсилу.

Робота виконана в рамках проекту N 6.22.7.21 ДЦНТП "Нанотехнології та Наноматеріали"

ГИБРИДНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОСС-СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАМИДОИМИД-ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

Слисенко О.В., Григорьева О.П., Файнлейб А.М.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
02160, г. Киев, Харьковское ш., 48, olgaslisenko@rambler.ru

Объектом многочисленных научных и практических разработок в области получения новых полимерных материалов являются органо-неорганические композиты и, особенно, нанокompозиты, которые благодаря наличию органической и неорганической составляющих характеризуются улучшенными физико-химическими и механическими свойствами. Ассортимент наноуполнителей для получения полимерных композиционных наноматериалов достаточно широк: слоистые алюмосиликаты, углеродные или неорганические нанотрубки, углеродные нановолокна, наноалмазы, фуллерены, наночастицы оксида кремния, карбоната кальция, металлические наночастицы и пр. К ним относят и полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (ПОСС) – наночастицы с нанопористой матричной структурой, состоящей из органической и неорганической составляющих.

При использовании функционализированных ПОСС их молекулы химически встраиваются в структуру полимерной матрицы за счет взаимодействия реакционноспособных групп ПОСС с функциональными группами мономеров, олигомеров или полимеров, формирующих полимерную матрицу. За счет этого достигается высокая степень диспергирования ПОСС в полимерной матрице, что приводит к значительному улучшению свойств конечного материала.

В качестве исходных компонентов для синтеза нанокompозитов использовали реакционноспособный полиамидоимид (ПАИ, содержание амидокислоты $\approx 50\%$, Aldrich), на основе дихлорангидрида тримеллитовой кислоты и 4,4'-метилendiанилина, а также термопластичный ПУ марки Витур Т-261 ($M_w \approx 4 \cdot 10^4$) на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и олигобутиленгликольадипината (ОБГА, $M_w \approx 1000$), и функционализированный ПОСС, содержащий 3,4-эпоксициклогексилные алкильные группы. Имидизацию амидокислоты проводили в присутствии ПУ и ПОСС. Соотношение ПАИ/ПУ было постоянным и равным 90/10 мас.%, содержание ПОСС варьировали в пределах 1 – 5 мас.%.

Процесс формирования гибридных ПАИ/ПУ/ПОСС нанокompозитов изучали методом ИК-спектроскопии. Установлено наличие химического взаимодействия между эпоксициклогексильными группами ПОСС и функциональными группами ПАИ. Показано, что варьирование содержания ПОСС в изученном концентрационном диапазоне практически не влияет на значения плотности данных нанокompозитов. Изучение механических характеристик показало возрастание прочности при разрыве для нанокompозитов, по сравнению с ненаполненным образцом ПАИ/ПУ.

ПОЛІМІД-ПОЛІУРЕТАНОВІ СУМІШІ ЯК ПРЕКУРСОРИ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ

Слісенко О.В., Григор'єва О.П., Файнлейб О.М.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
02160, м. Київ, Харківське ш., 48, olgaslisenko@rambler.ru

Одним з ефективних методів контролю розмірів пор є піроліз фазово розділеної суміші полімерів, яка складається з термостійкого та термолабільного полімерів. Використання в якості термостійкого полімеру поліїміду (ПІ) має переваги завдяки цінному комплексу властивостей, що притаманні індивідуальним ПІ, важливо, що поліїмідна матриця не змінює своєї форми в процесі піролізу. В роботі було одержано полімерні плівкові матеріали на основі лінійного ПІ, і лінійного сегментованого поліуретану (ПУ), для подальшого формування в плівках пористої структури за рахунок деструкції термолабільного ПУ.

Для одержання сумішей використовували поліамідокислоту (ПАК, Aldrich), одержану з диангідриду 4,4'-карбонілбіс(1,2-бензолдикарбонової кислоти) і 4,4'-метилендіаніліну, та лінійний ПУ на основі 4,4'-дифенілметандіізоціанату і олігобутиленглікольадипінату ($M_w \sim 1000$). Імідизацію ПАК здійснювали за присутності ПУ. Вміст ПУ варіювали в діапазоні від 10 до 40 мас.%.

Методом ІЧ-спектроскопії встановлено протікання процесу імідизації ПАК і утворення ПІ за присутності ПУ, що ідентифікували за появою на ІЧ-спектрах ПІ/ПУ сумішей смуг поглинання валентних коливань $\nu(C-N)$ груп (1365 і 714 см^{-1}) імідного циклу, та деформаційних коливань $\delta(C-N)$ груп (1080 см^{-1}), тоді як смуги, що характеризують валентні коливання гідроксильних $\nu(OH)$ та $\nu(NH)$ груп (3700 – 3150 см^{-1}), а також деформаційні коливання $\delta(NH)$ амідних груп (1538 см^{-1}) ПАК зникають.

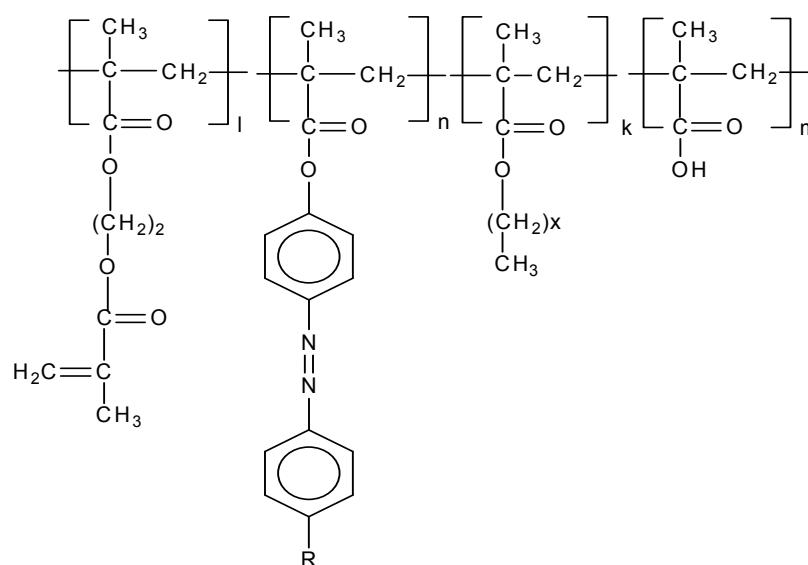
Формування пористої структури в одержаних ПІ/ПУ композиціях проводили деструкцією лабільного компоненту ПУ шляхом тривалої термічної обробки ($T_d \sim 300\text{ }^\circ\text{C}$, 2 год.). Температура і тривалість термообробки було визначено за допомогою термогравіметричних досліджень, проведених в ізотермічних умовах. Встановлено, що при такому режимі обробки з ПУ відбувається значна деструкція, яка стосується насамперед функціональних груп ПУ: так, спостерігається руйнування NH -груп (3335 см^{-1}), значне зниження інтенсивностей смуг $\nu(C=O)$ 1723 см^{-1} і $\delta(NH)$ 1529 см^{-1} , зникнення смуги $\nu(C-O)$ з ОБГА 1067 см^{-1} . Таким чином проведений аналіз ІЧ-спектрів термічно оброблених зразків ПІ/ПУ показав, що в обраних умовах відбувається значна деструкція ПУ-складової (~ 8 – 33% в залежності від вмісту ПУ), за рахунок чого у зразках із вихідним вмістом ПУ 10 – 40 мас.% формується пориста структура, що підтверджено результатами скануючої електронної мікроскопії.

МЕТАКРИЛОВІ ПОЛІМЕРИ З АЗОФРАГМЕНТАМИ ТА ПОДВІЙНИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ В БІЧНОМУ ЛАНЦЮЗІ

Тарасенко В.В., Надтока О.М., Сиромятніков В.Г.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, 01033, Київ, Україна, tarasenkovitaliy@ukr.net

Шляхом полімераналогічних перетворень полімерних матриць, що містять активні функціональні групи, одержані нові метакрилові кополімери на основі похідних азобензолу з фотохромними азофрагментами та вільними подвійними зв'язками, здатними до полімеризації, зокрема, під дією УФ-світла в бічному ланцюзі, загальної формули:



де R = CH₃, OCH₃, Br

Як полімерні матриці були використані (ко)полімери полі-МАК, МАК-ко-ММА (3:1) та МАК-ко-БМА (3:1), одержані методом радикальної полімеризації в присутності АІБН як ініціатора.

Введення азофрагментів та вільних подвійних світлочутливих зв'язків в полімерні матриці проводили шляхом конденсації функціональних карбоксильних груп, які входять до складу матриць, 2-гідроксиетилметакрилату та відповідних пара-гідроксіазосполук в присутності каталізаторів ДЦГК і ДМАП в сухому ДМФА при кімнатній температурі.

За даними NMR¹H спектроскопії встановлено склад одержаних кополімерів.

Досліджена фотоорієнтуюча дія одержаних кополімерів, що містять фотохромні азофрагменти та вільні подвійні реакційноздатні зв'язки в бічному ланцюзі, на орієнтацію рідких кристалів під дією поляризованого УФ-світла.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОРЕАКТОРОВ В ТЕХНОЛОГИИ ФОРМОВАНИЯ ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Рассоха А.Н., Абалаев В.И.

НТУ «ХПИ»,
Украина, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21, rassan@kpi.kharkov.ua

При создании композитов на основе фурано-эпоксидных реакционноспособных олигомеров (ФАЭД) представляет интерес функциональная механохимическая модификация поверхности дисперсного наполнителя (кварцевой муки) кислотами Льюиса, являющимися высокоактивными катализаторами катионной полимеризации основных компонентов фурановой составляющей олигомера ФАЭД (моно- и дифурфурилиденацетонов). В результате интенсивного совместного механохимического помола кварцевой муки и кислот Льюиса в среде тетрагидрофурана при оптимальном температурно-временном режиме на поверхности частиц наполнителя формируется дискретная мозаичная структура из наночастиц катализатора, которые определяют средние геометрические параметры нанохимических реакторов процессов структурирования фурфурилиденацетонов в межфазном слое композитного полимерного материала. Структурно-реологические свойства модифицированного наполнителя характеризуются уровнем, необходимым для формирования рациональной структуры дисперсно-наполненного фурано-эпоксидного композита, обеспечивающим комплекс высоких деформационно-прочностных, технологических и эксплуатационных свойств системы.

Основой синергетических принципов управления свойствами систем является универсальность законов адаптации структуры к внешнему воздействию. Универсальность заключается в том, что при адаптационных перестройках структуры материала критические параметры перестают зависеть от внешних условий и становятся константами. В рамках мультифрактальной концепции проведен анализ влияния температуры и процессов старения фурано-эпоксидных композитов, сформированных с использованием нанотехнологического подхода (технологии «нанореакторов») на адаптивность фурано-эпоксидного материала к внешним факторам воздействия с формированием более устойчивой структуры композитной системы, как правило, фрактального характера. С целью количественной оценки параметров мультифрактального анализа использовали экспериментальные зависимости значений критических параметров динамической вязкости разработанных систем и разрушающей прочности при изгибе, отвечающих точкам бифуркации, показателей устойчивости и адаптивности структуры композитов на основе ФАЭД.

ЦИКЛОДЕКСТРИНВІСНІ ПОЛІМЕРИ ЯК ГАЗОЧУТЛИВІ ЕЛЕМЕНТИ СЕНСОРІВ

Бабич І.В.¹, Рябов С.В.¹, Кошець І.А.²

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
02160, Київ, Харківське шосе, 48. *igorbabych4@gmail.com*

² Інститут фізики напівпровідників НАН України,
03028, Київ, проспект Науки 41

Перспективним напрямком досліджень в хімії високомолекулярних сполук є розробка та синтез полімерів (кополімерів) з використанням природних сполук, зокрема циклодекстринів (ЦД), та створення комплексів включення на основі цих складових. Полімерні сполуки на основі циклодекстринів є цікавими об'єктами з точки зору супрамолекулярної хімії і представляють практичний інтерес як сорбенти для видалення органічних забруднювачів з водного середовища (стічних вод), системи з контрольованим виходом ліків, компоненти каталізаторів, тощо. В той же час такі полімери можуть використовуватися для сенсорних технологій, завдяки здатності макроциклу ЦД утворювати достатньо стійкі комплекси з парами цілого ряду органічних сполук.

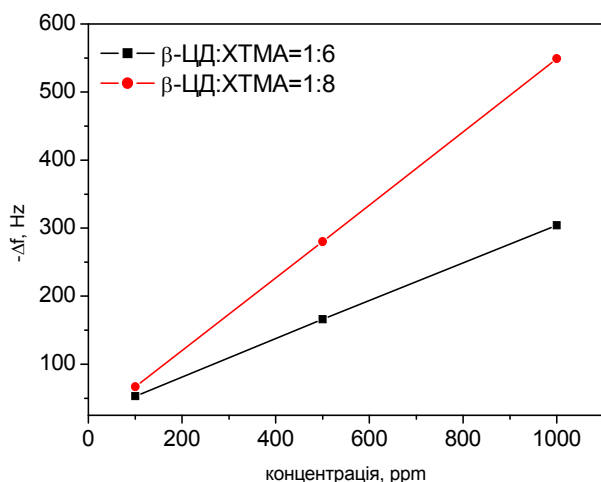


Рис. 1.

Метою даної роботи було синтез та дослідження циклодекстринвісних полімерів, які мають здатність до детекції парів органічних забруднювачів, що можуть знаходитися у повітрі, і слугувати елементами сенсорних систем (чутливі наночастинки) для моніторингу навколишнього середовища.

Дослідження сенсорних властивостей вищезазначених чутливих матеріалів проводились із застосуванням сенсорної системи із усім необхідним набором обладнання (газова камера, газопостачальна система, система очистки, електронні плати вимірювання частоти,

інтерфейс з ПК, генераторів для збудження кварцових резонаторів, та ін.).

Концентраційні залежності відгуку сенсорів на дію парів амоніаку представлені на рис. 1. Показано, що сенсори, вкриті вищезазначеними чутливими шарами, не проявляють помітної чутливості щодо ароматичних та хлорорганічних сполук, кетонів та аліфатичних спиртів, але є вельми селективними щодо парів амоніаку.

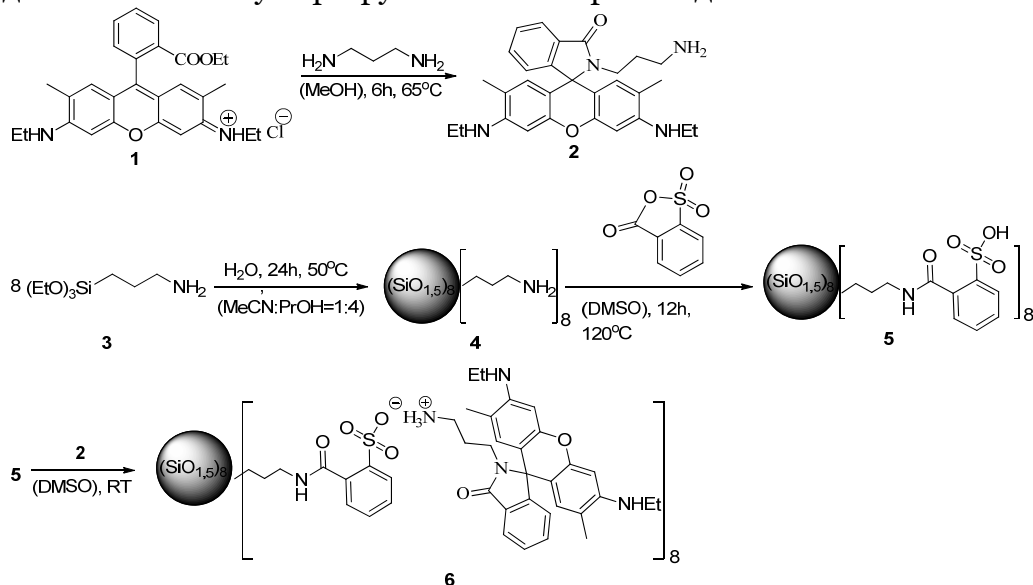
СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СИСТЕМ ПОЛИЭДРАЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ СИЛСЕСКВИОКСАНОВ С ФЛУОРОНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ.

Дорохин А.В., Стрюцкий А.В.

ИХВС НАН Украины,
02160 г. Киев, Харьковское шоссе, 48, dorokhin@chemist.com

Синтез систем полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов (POSS) с красителями в органическом обрамлении открывает путь к гибридным наночастицам, которые являются важнейшими компонентами органических светодиодов, лазерных гибридных и фотолитирующих материалов, сенсоров, улучшая значения внешнего квантового выхода, максимума яркости, стабильности цвета и термостабильности.

В данной работе произведена кватернизация флуоронового красителя с присоединением его к сульфогруппам POSS-производного.



2-(3-аминопропил)-3',6'-бис(этиламино)-2',7'-диметилспиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-он **2** и аминопропил-POSS **4** синтезированы согласно [1] и [2] соответственно.

Ацилированием соединения **4** сульфобензойным ангидридом получено соединение **5**, далее использованное в реакции кватернизации с получением соединения **6**.

Синтезированные соединения охарактеризованы методами FTIR, ^1H NMR.

1. Wu, J.-S., et al., *Rhodamine-Based Hg^{2+} -Selective Chemodosimeter in Aqueous Solution: Fluorescent OFF-ON*. Organic Letters, 2007. **9**(5): p. 907-910.
2. Zhang, Z., G. Liang, and T. Lu, *Synthesis and characterization of cage octa(aminopropylsilsesquioxane)*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **103**(4): p. 2608-2614.

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ТА СТРУКТУРА НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТНИХ КОМПЛЕКСІВ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ І ХІТОЗАНУ

Демченко В.Л.¹, Бененко С.П.²

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
02160, м. Київ, Харківське шосе, 48, dvaleriy@ukr.net

² Черкаський державний технологічний університет,
18006, м. Черкаси, б-р Шевченка, 460, sbenenko@yandex.ru

Одним із основних напрямів дослідження полімерів останнім часом є поліелектролітні комплекси (ПЕК) на основі слабких або сильних аніонного і катіонного поліелектролітів (ПЕ). На основі слабких протилежно заряджених ПЕ (полімерних кислот і полімерних лугів) утворюються нестехіометричні ПЕК, а на основі солей полікислот і полілугів – стехіометричні ПЕК. Ці полімерні системи мають широке застосування, зокрема в хімічній промисловості, в нанотехнології, екологічній та біомедичній галузях тощо. Водночас за численними літературними даними, системні дослідження структури та властивостей цих полімерних систем відсутні.

В зв'язку з цим ставилося за мету ідентифікувати та дослідити структурну організацію нестехіометричних ПЕК, отриманих на основі слабких ПЕ синтетичного і природного походження.

ПЕК формували шляхом змішування 5%-го водного розчину поліметакрилової кислоти (ПМК) ($\text{pH}=3,5$) з 5%-вою водною суспензією хітозану (ХТЗ) при $T = 22 \pm 1$ °C. При цьому, як і у випадку стехіометричних ПЕК, практично миттєво утворювались згустки з наступним їх випаданням в осад, який являє нестехіометричні ПЕК.

Висушені осад досліджували методами ІЧ-Фур'є спектроскопії та широко- і малокутового розсіювання рентгенівських променів.

За даними ширококутової рентгенографії встановлено, що при мольній частці 0,17 ХТЗ у складі ПЕК структура останнього близька до аморфної структури ПМК, тоді як при мольній частці 0,33 ХТЗ виникає нова кристалічна фаза, яка не властива аморфно-кристалічній структурі ХТЗ. Ця кристалічна фаза, на фоні суперпозиції аморфної структури ПМК і частково кристалічної структури ХТЗ, зберігається до мольної частки 0,83 ХТЗ у ПЕК.

За даними малокутової рентгенографії встановлено, що у вихідному стані ПМК і ХТЗ характеризуються гомогенною і мікрогетерогенною структурою відповідно, тоді як усі ПЕК мають мікрогетерогенну структуру з величиною ефективного розміру l_p мікрообластей гетерогенності близько 20 нм.

ПОЛИМЕРИЗОВАННЫЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ ЭМУЛЬСИИ С КАРКАСОМ ТИПА ВПС

Пурикова О.Г., Бардаш Л.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
02160, Киев, Харьковское шоссе, 48, purikova@list.ru

Образцы полимерных пен, так называемые полимеризованные высококонцентрированные эмульсии (polyHIPEs - polymerized High Internal Phase Emulsions) были получены методом эмульсионного темплатинга из высококонцентрированных обратных эмульсий (вода/масло = 80/20 об.%), используя принцип формирования последовательных ВПС. Вначале во внешней масло-фазе данной эмульсии была синтезирована первая сетка из стирола и диметакрилата триэтиленгликоля (ПСт-ДМАТЭГ, 45/55 мас.%). Затем образцы ПСт-ДМАТЭГ polyHIPEs пропитывали смесью дицианового эфира бисфенола Е (ДЦБЕ) с катализатором полициклотримеризации, после чего проводили высокотемпературный синтез полициануратной сетки (ПЦС) в каркасе polyHIPE, содержание ПЦС варьировали от 6 до 78 мас.%. Обнаружено, что образцы polyHIPEs, содержащие ПЦС до ~40 мас.%, имели комплексную морфологию и сообщающуюся пористую структуру, характерную для полимерных пен типа polyHIPEs (Рис.). Однако дальнейшее повышение доли ПЦС до 78 мас.%, приводило к значительному снижению количества пор и существенному уменьшению пор сообщенности из-за их заполнения ДЦБЕ и, в последующем, сеткой ПЦС. Сделан вывод, что концентрация ПЦС 30 – 40 мас.% является оптимальной для получения ПСт-ДМАТЭГ/ПЦС polyHIPEs с улучшенным комплексом свойств.

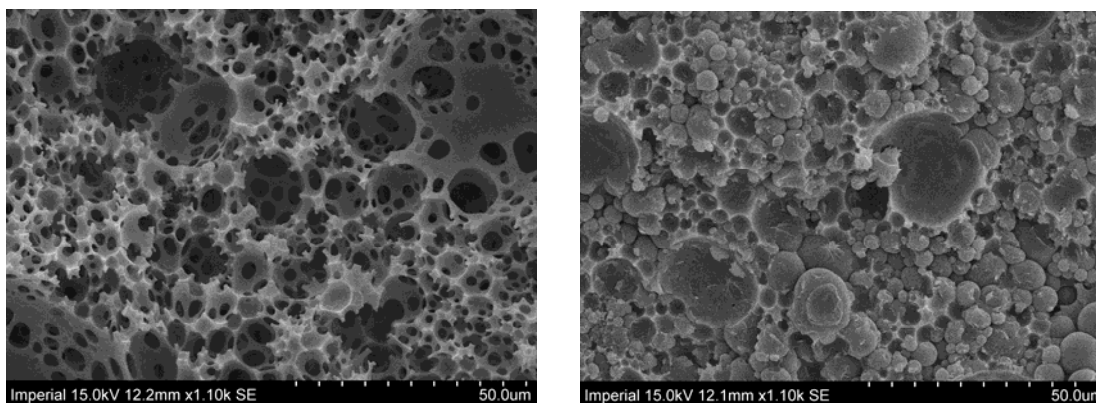


Рис. СЕМ микрофотографии образцов polyHIPEs со структурой ВПС состава, мас.%: а) ПСт-ДМАТЭГ/ПЦС = 70/30; б) ПСт-ДМАТЭГ/ПЦС = 22/78.

Методами ДСК и ТГА изучено влияние ПЦС-компонента на, соответственно, теплофизические и термические характеристики синтезированных образцов polyHIPEs.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ С АЗОГРУППАМИ И ФРАГМЕНТОМ ТЕТРАФТОРБЕНЗОЛА В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

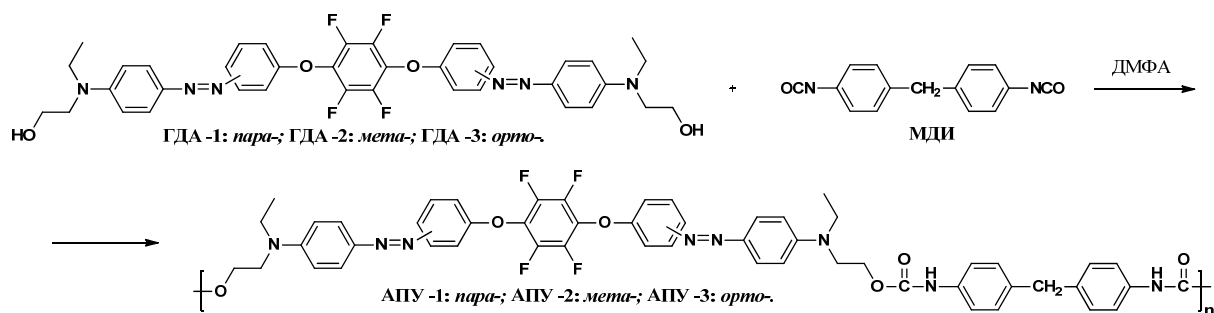
Сидоренко А.В., Ткаченко И.М.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
02160, Киев-160, Харьковское шоссе, 48, sidorenko_alvas@gmail.com

Среди полимеров, перспективных для применения в качестве нелинейно-оптических (НЛО) сред, особый интерес представляют линейные полиуретаны с азогруппами (АПУ) в основной цепи. В отличие от АПУ с азогруппами в боковой цепи, такие полимеры имеют более развитую сетку водородных связей и соответственно более высокие значения температур стеклования (T_g). Поэтому в структуре АПУ с азогруппами в основной цепи реализуется возможность предотвращения быстрой релаксации хромофорных фрагментов при повышенных температурах, что позволяет сохранять изначальные показатели коэффициента генерации второй гармоники на длительный период времени. Введение в состав полимеров фторированных в ядро фрагментов позволяет повысить их термостабильность и уменьшить значения коэффициента преломления и оптических потерь.

В данной работе рассмотрены синтез и некоторые свойства новых линейных АПУ с азогруппами в основной цепи, содержащих в своем составе фрагмент тетрафторбензола. Изучены физико-химические свойства полученных АПУ.

Синтез АПУ был проведен путем взаимодействия азосодержащих гидроксиэтилированных диаминов (ГДА), содержащих азогруппы в *пара*- (ГДА-1), *мета*- (ГДА-2) и *орто*-положениях (ГДА-3) соответственно, с дифенилметандиизоцианатом (МДИ):



Синтезированные полимеры имеют окраску, хорошо растворимы в диметилформамиде, диметилацетамиде и охарактеризованы методами ИК- и УФ-спектроскопии.

Все АПУ теряют 5 % массы в диапазоне температур от 260 до 275°C, а их значения T_g , после второго прогрева, составляют 113 (АПУ-1), 127 (АПУ-2) и 67°C (АПУ-3).

Полученные результаты показывают перспективность дальнейшего изучения НЛО свойств синтезированных АПУ.

СИНТЕЗ КОПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ ОЛІГООКСИПРОПІЛЕНФУМАРАТУ МЕТОДОМ ТЕРМОЗАТВЕРДЖЕННЯ

Руденчик Т.В., Рожнова Р.А., Бондаренко П.О., Галатенко Н.А., Кісельова Т.О.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
48, Харківське шосе, м. Київ, 02160, Україна, rudenchyk@yandex.ua

Відоме використання ненасичених олігоестерів з реакційноздатними мономерами (N-вінілпіролідон, диетилфумаратом) в медичних цілях. Особливості цього використання визначаються специфічними властивостями матеріалу.

Метою роботи є синтез термозатвердженого композиційного матеріалу на основі олігооксипропіленфумаратів (ООПФ), призначеного для використання в медицині.

Задля вибору оптимального складу отримано ряд нових кополімерів на основі ООПФ та реакційноздатного мономера – N-вінілпіролідону (N-ВП) та олігомеру – диметакрилат 3-етилєнєлієолу (ТГМ-3) методом термозатвердженєня за різного співвідношенєня N-ВП та ТГМ-3.

Саме завдяки поєднанню різних за властивостями компонентів отримуємо полімери з покращеними властивостями, оскільки ТГМ-3 надає системі єнучкості, а N-ВП – жорсткості, міцності, гідрофільності та збільшенєня єустини зшиванєня полімерного матеріалу.

З метою визначенєня оптимального вмісту ініціатора – пероксиду бензоїлу (ПБ) та прискорювача – N,N-диметиланіліну (ДМА) попередньо було синтезовано ряд полімерів за різного співвідношенєня ПБ та ДМА (0,75:0,50; 0,75:0,25; 0,75:0,00; 0,50:0,50 %). Фізико-механієними випробуванєнями визначено, що оптимальним є співвідношенєня 0,50 : 0,50 %.

Структура синтезованих кополімерів досліджена методом ІЧ-спектроскопії. Підтверджене проходженєня реакції полімеризації ненасичених олігоестерів, що відбувається внаслідок активуванєня і розкриття подвійних зв'язків.

Досліджені теплофізичні властивості отриманих кополімерів методом термоєравієметриєчного аналізу та методом диференціальєно-скануючої калориметрії.

ОСОБЛИВОСТІ В'ЯЗКОПРУЖНОЇ ПОВЕДІНКИ ЕПОКСИДНИХ СІТОК В АДГЕЗІЙНИХ З'ЄДНАННЯХ

Ткаліч М.Г.

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

Метою роботи було вивчення особливостей в'язкопружної поведінки епоксидних сіток в адгезійних з'єднаннях.

Отримано зразки у вигляді адгезійних з'єднань на основі епоксидної смоли ЕД-20 та металів різної природи (дюралюміній та сталь) з різною товщиною шару адгезиву між ними. В'язкопружні властивості досліджували за допомогою методу динамічного механічного аналізу (ДМА), за даними якого визначали динамічний модуль пружності (E'), модуль втрат (E'') і коефіцієнт механічних втрат ($\tan \delta$). Довжина, ширина та товщина досліджуваних зразків складали приблизно 5, 0,5 та 0,3 см відповідно.

Визначено, що при зростанні товщини шару адгезиву при температурі, нижчій за $T_{ск}$, значення динамічного модуля пружності адгезійного з'єднання, починаючи з плівки завтовшки 50 мкм, зменшується з 31500 до 21000 МПа. Це зменшення має перехід в районі 250 мкм, до якого в інтервалі товщини від 50 до 300 мкм він зменшується суттєво, а при більшій товщині шару має монотонний характер. Також визначено, що зі зростанням товщини адгезійного шару зменшуються механічні втрати, на що вказує зменшення такої інтегральної характеристики, як площа під релаксаційним піком на залежності $E'' - T$. Отже можна говорити про зменшення молекулярної рухливості в системі в цілому.

Дослідження міцності адгезійних з'єднань показали, що результати механічного розриву грибків та зразків адгезійних з'єднань у вигляді пластинок корелюють між собою та з модулем пружності. Було виявлено також, що існує певне граничне значення товщин, в районі 250 мкм, – до якого спостерігається найбільша адгезійна міцність та різкість її зміни, та, вище якого при збільшенні товщини міцність адгезійних з'єднань зменшується більш повільно та є значно нижчою.

ВПЛИВ МАСШТАБНОГО ФАКТОРА НА В'ЯЗКОПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ ПЛІВОК

Ткаліч М.Г.

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

Метою роботи було вивчення впливу масштабного фактора, а саме товщини шару полімеру, на в'язкопружні та фізико-хімічні властивості епоксидів.

Отримано зразки у вигляді плівок різної товщини на основі діанової епоксидної смоли ЕД-20, затвердженої поліетилен-поліаміном від 50 до 800 мкм. В'язкопружні властивості досліджували за допомогою методу динамічного механічного аналізу (ДМА) в широкому інтервалі температур, використовуючи динамічний механічний аналізатор Q800 (TA Instruments, USA). Випробування проводили в режимі розтягнення на частоті вимушених синусоїдальних коливань 10 Гц в інтервалі температур від 25°C до 200°C. За даними ДМА визначали динамічний модуль пружності (E'), модуль втрат (E'') і коефіцієнт механічних втрат ($\tan\delta$). Довжина, ширина та товщина досліджуваних зразків складали приблизно 5, 0,5 та 0,05 см відповідно.

Визначено, що при зростанні товщини епоксидної плівки при температурі, нижчій за $T_{ск}$, значення динамічного модуля пружності, має найменше значення (1500 МПа) для плівок завтовшки 50 мкм, зі зростанням товщини значення збільшується до 3500 МПа; проте це збільшення має перехід в районі товщини 300 мкм, до якої спостерігається різке збільшення, майже удвічі, а при більшій товщині зразка має монотонний характер.

Використовуючи визначені значення рівноважного модуля пружності та густини, для отриманих зразків розраховано ефективну густину зшивання досліджуваних епоксидних сіток. Значення густини та відносної молекулярної маси відтинків між вузлами сітки (M_c) для зразків завтовшки 300–900 мкм залишаються практично сталими, тоді як для зразків товщиною до 300 мкм значення густини та M_c різко зменшуються на 2/3. Це означає, що зі зростанням товщини плівки збільшується відносна молекулярна маса міжвузлових відтинків сітки.

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ ВИВІЛЬНЕННЯ ФОЛІЄВОЇ КИСЛОТИ З ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН *IN VIVO*

Андрюшина О.С., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А., Закашун Т.Є.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
48, Харківське шосе, м. Київ, 02160, Україна, lanaandrushina@gmail.com

Однією з головних завдань сучасної медичної терапії є оптимізація дії лікарських речовин (ЛР) якій віддають перевагу перед синтезом нових сполук. Цілеспрямований транспорт ЛР в певні тканини в оптимальних концентраціях із регульованою тривалістю дії може істотно підвищити ефективність терапевтичної дії.

Раніше були синтезовані ряди поліуретансечовин (ПУС) на основі макродізоціанату (МДІ), діамінів (ДА) (1,6-гексаметилендіаміну (ГМДА), 4,4'-діамінодифенілметану (ДАДФ)) та фолієвої кислоти за різним мольним співвідношенням ДА:ФК як 1:1, 3:1 відповідно. Тому доцільно дослідити динаміку вивільнення фолієвої кислоти з розроблених фолатовмісних полімерних матеріалів, що дасть змогу спрогнозувати поведінку полімерного матеріалу при застосуванні його як виріб медичного призначення.

Як показали результати дослідження, для всіх зразків досліджуваних ПУС характерне поступове вивільнення ФК (рис. 1).

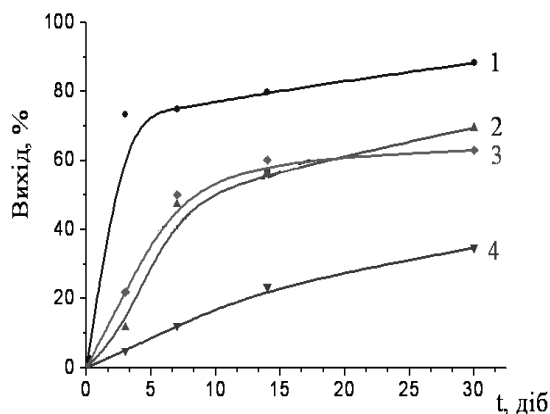


Рис. 1. Динаміка вивільнення (%) ФК зі зразків *in vivo*:

- 1 – МДІ-ГМДА-ФК (ГМДА:ФК=1:1),
- 2 – МДІ-ДАДФ-ФК (ДАДФ:ФК=1:1),
- 3 – МДІ-3ГМДА-ФК (ГМДА:ФК=3:1),
- 4 – МДІ-3ДАДФ-ФК (ДАДФ:ФК=3:1)

лікарської речовини.

Найбільш інтенсивно ФК вивільняється зі зразків ПУС на всіх строках перебування *in vivo*, де як подовжувач макроланцюга був використаний ГМДА, що пояснюється більш гнучкими сегментами макромолекули. У випадку зразків ПУС, де подовжувачем макроланцюга є ДАДФ, інтенсивному вивільненню ФК перешкоджають жорсткі сегменти макроланцюга. Закономірно, що більш повно вивільняється ФК з ПУС, в яких мольне співвідношення діаміну і ФК становить 1:1 (МДІ-ГМДА-ФК, МДІ-ДАДФ-ФК).

Отримані результати свідчать про можливість регулювання виходу ФК з ПУС шляхом варіювання мольного співвідношення діаміну і іммобілізованої

В'ЯЗКОПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЦІАНУРАТУ ТА ЕПОКСИФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ПОСС

Старостенко О.М., Гусакова К.Г.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, kristina11111@i.ua

Поліедральні олігомерні сілсесквіоксани (ПОСС) - це орґано-неорґанічні сполуки, що містять неорґанічний сілсесквіоксаний каркас поліедральної будови $[\text{SiO}_{1.5}]_n$ і периферичні замісники R, до складу яких можуть входити реакційноздатні групи. Молекули ПОСС, розміри яких близько одного нанометру, що містять одну чи більше ковалентно зв'язаних реакційноздатних функціональних груп, можуть вбудовуватися у полімерні ланцюги, модифікуючи структуру полімерів на нанорівні, що кардинально змінює механічні, термічні та інші фізико-хімічні властивості полімерних наноккомпозитів.

У даній роботі синтезовано та досліджено нові орґано-неорґанічні наноккомпозити на основі термостійкого сітчастого поліціанурату (ПЦ) і різних епоксифункціоналізованих ПОСС: з однією епоксидною групою (ПСС-ґліцидил-гептациклопентил, ПСС-ГГ), трьома епоксигрупами (три[(епоксипропоксипропіл)диметилсилокси] -ПОСС, ТЕ-ПОСС), та вісьмома епоксигрупами (окта[(3-ґліцидилоксипропіл)диметил-силокси]-ПСС, Окта-ПСС). Методом ДМТА досліджено вплив вмісту епоксидних груп у ПОСС і концентрації нанонаповнювача (вміст ПОСС варіювали в межах 2-10 мас.%) на в'язкопружні характеристики синтезованих ПЦ/ПОСС наноккомпозитів.

Встановлено, що в'язкопружні характеристики ПЦ/ПОСС наноккомпозитів суттєво відрізняються від характеристик ненаповненого зразка ПЦ: зафіксовано значне зростання модуля пружності E' для наноккомпозитів із вмістом ПСС-Окта 2 і 5 мас. % за температур, нижчих за їх $T_{\text{ск}}$, також встановлено зменшення на 2-7 °С (в залежності від вмісту ПОСС) величини температури склування $T_{\text{ск}}$ зразків наноккомпозитів в порівнянні із індивідуальним ПЦ ($T_{\text{ск}} = 300$ °С за частоти 1 Гц). Зроблено висновок, що вказані зміни в'язкопружних характеристик у синтезованих наноккомпозитах обумовлені формуванням гібридних нанодоменів внаслідок хімічного щеплення епоксифункціоналізованих ПОСС до ПЦ, визначено, що найбільші зміни в величинах модулів пружності E' та втрат E'' , а також $T_{\text{ск}}$ мають місце в зразках ПЦ/ПСС-Окта. Дійшли висновку, що збільшення концентрації епоксигруп в ПОСС приводить до його більшого ступеню вбудовування в ПЦ-сітку, що формується за його присутності, однак дефектність ПЦ-сітки при цьому дещо збільшується.

ІЧ-СПЕКТРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ УРЕТАНОУТВОРЕННЯ ОЛІГОДІЄНІВ

Грузевич Г.Б.

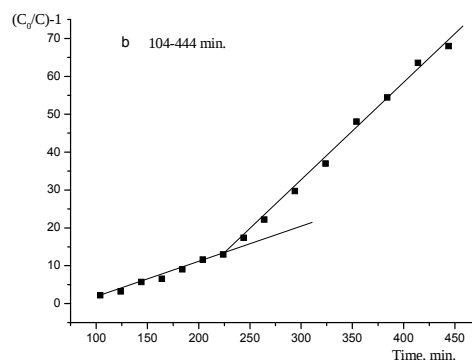
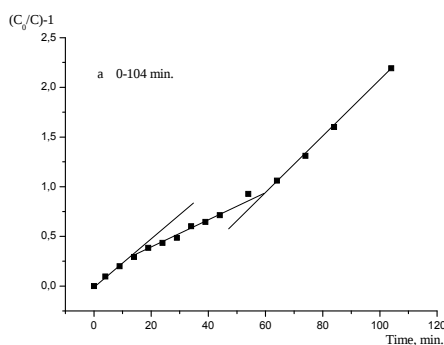
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Київ, Харківське шосе, 48, oligomer8@bigmir.net

Гідроксилвмісні олігодієни, які отримуються полімеризацією дієнів в розчинах спиртів під дією пероксиду водню (ПВ), є найбільш прийнятними з економічної точки зору продуктами зважаючи на доступність і екологічну нешкідливість ПВ. Основне призначення цих продуктів - отримання морозостійких гідролітично стабільних поліуретанів. Низка принципових питань реакційної здатності гідроксильних груп в цій реакції залишається неясною. У цьому повідомленні наводяться дані по реакційній здатності коолігомеру ізопрену і алілового спирту, що містять гідроксильні групи зі свідомо різною реакційною здатністю.

Синтез коолігомеру здійснювали полімеризацією ізопрену в розчині алілового спирту. В даному випадку аліловий спирт був і розчинником і комономером. Характеристика коолігомеру і його аналога, отриманого в однакових умовах в розчині ізопропілового спирту, приводиться в таблиці.

Зразки	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	Вміст ОН-груп, мас. %	Функціональність $\bar{f}_n$
Коолігомер (ко-Із-АС)	3020	1780	1,7	3,27	3,42
Олігоізопрен	3920	2325	1,7	1,47	2,01

Реакція уретаноутворення між коолігомером і фенілізоціанатом (ФІЦ) проводилася при еквівалентних кількостях гідроксильних і ізоціанатних груп в масі при кімнатній температурі (295 K) безпосередньо в камері спектрофотометра Tensor-37 з Фур'є-перетворенням. Кінетична крива в координатах рівняння другого порядку приведена на рисунку.



а) Початкова частина кінетичної кривої 0-104 хв.; б) Заключна частина 104-444 хв.

З кривих видно, що гідроксильні групи витрачаються ступнево з різними величинами констант швидкості. По нашому припущенню, такий характер залежності визначається як різним розташуванням гідроксильних груп в молекулі, так і утворенням асоціатів полярних гідроксильних груп в неполярній матриці олігомеру.

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

Пінчук-Ругаль Т.М.¹, Ничипоренко О.С.¹, Дмитренко О.П.¹, Куліш М.П.¹,
Грабовський Ю.Є.¹, Мамуня Є.П.², Левченко В.В.², Стрельчук В.В.³, Ругаль О.Г.¹,
Заболотний М.А.¹, Шлапацька В.В.⁴

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

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

³ Інститут фізики напівпровідників НАН України,
пр. Науки, 41, 03028 Київ, Україна

⁴ Інститут фізичної хімії імені Л.В.Писаржевського НАН України,
пр. Науки, 31, 03028 Київ, Україна

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 фізико-механічними властивостями.

В даній роботі розглянута кристалічна структура, коливальні спектри, скануюча мікроскопія, термомеханічні властивості, механічні властивості, електропровідність композитів поліетилену з підвищенням температури та різним вмістом багатостінних вуглецевих нанотрубок (0, 1 та 2 об.%) під дією високоенергетичного електронного опромінення ($E_e=1,8\text{MeV}$) з дозами 0-5000 кГр.

Встановлено, що опромінення та допування композитів нанотрубками супроводжується зміною спектральних залежностей комбінаційного розсіяння світла а також характеру термомеханічної поведінки при дозах опромінення вище 50 кГр. Залежність коефіцієнту термічного розширення та модуля Юнга від дози опромінення виявилась немонотонною при зміні дози опромінення. Спостерігаються ефекти негативного та позитивного температурних коефіцієнтів для залежності провідності від температури.

ВПЛИВ КІНЕТИКИ ФОРМУВАННЯ НА КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНАХ З ВВЕДЕНИМИ *IN SITU* АЦЕТИЛАЦЕТОНАТАМИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Гаголкіна З.О., Лобко Є.В., Козак Н.В., Клепко В.В.

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

Присутність комплексів металів в матриці сегментованих поліуретанів (ПУ) істотно впливає на структуру, властивості та процес її формування. Імобілізація комплексів металів у сітчастому поліуретані (СПУ) супроводжується утворенням додаткових (координаційних) вузлів зшивання полімеру. Лабільний характер зв'язку «координаційна сполука – макромолекулярний ліганд» і наявність у поліуретані декількох типів електроно-донорних центрів, здатних до утворення комплексів з хелатами металів, є причиною високої чутливості процесу аддуктоутворення модифікатора з полімером до умов формування матриці.

Дослідження комплексоутворення між сполукою металу і полімером та структури металовмісних систем проводили з використанням електронної спектроскопії, рентгенодифракційного аналізу та ЕПР для СПУ, модифікованих ацетилацетонатами Cu^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} та Fe^{3+} (1 і 5% мас.)

Раніше було встановлено, що формування у металовмісних СПУ впорядкованих мікрокристалічних областей розмірами від 1 до 200 нм залежить як від кількості модифікатора, так і від тривалості видалення розчинника [1,2].

Дані, одержані з аналізу форми і положенням смуг електронних $d-d$ переходів у йоні, перехідного металу в оптичних спектрах металовмісних СПУ а також з параметрів спектрів ЕПР парамагнітних йонів відмічають вплив кінетики формування плівки металовмісного СПУ на характер комплексоутворення в системі. Зокрема, короткохвильовий зсув вказаних смуг, та зміна параметрів $A_{\text{п}}$ та $g_{\text{п}}$ власного сигналу $\text{Cu}^{2+}(\text{acac})_2$ у СПУ, вказують на зростання стійкості комплексів «сполука металу-макроланцюг» зі збільшенням кількості використаного розчинника та на відповідне зростання імовірності зв'язування сполуки металу з більш сильним комплексоутворювачем.

1. The influence of cooper (2+) acetylacetonate on the linear and cross-linked polyurethanes short-range ordering / Lobko Eu. V., Gagolkina Z.O. Hubina A.V., Kozak N.V., Klepko V.V. // 12th Eurasia Conference on Chemical Sciences. 16-21 April 2012. Corfu, Greece
2. Formation of nanostructures in multi component systems based on organic polymer and coordination metal compound / N. Kozak, Yu. Nizelskii, N. Mnikh, V. Shtompel, O. Grischuk // Macromolecular Symposia, 2006.-V.243.- P.243-262

ЕЛЕКТРЕТНІ МЕТАЛОНАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ

Кривцов В.В., Касянчук С.М., Крутий І.М.

Рівненський державний гуманітарний університет,
вул. Остафова, 31, Рівне 33000, krivtsov@ukrwest.net

Дослідження електрофізичних властивостей нового класу діелектричних матеріалів – композитних полімерних плівок є важливим завданням фізики конденсованого стану. Одним з перспективних напрямків покращення електрофізичних властивостей полімерних матеріалів є створення наноструктурованих композитних плівок (внесення до складу плівки нанорозмірних включень різних речовин з подальшою обробкою їх у зовнішньому полі). У представленій роботі проводились дослідження термостимульованої релаксації заряду в металонаноккомпозитних полімерних плівках, попередньо електризованих в зовнішньому електричному полі при підвищених температурах, – полімерні термоелектрети на основі полівінілхлориду (ПВХ). Це дозволило визначити феноменологічні параметри (енергія активації, частотний фактор) релаксаційних процесів, відповідальних за стабільність електретного стану в цих плівках. Одним з перспективних методів одержання полімерних металонаноккомпозитів є економічний та продуктивний метод електричного вибуху провідників, що дозволяє регулювати розмір та вміст ультрадисперсних частинок (УДЧ) металів. Електричний вибух мідних провідників здійснювали у спеціальній кюветі безпосередньо у масі дисперсного ПВХ, одержуючи ПВХ-металонаноккомпозити (ПВХМНК) з різним об'ємним вмістом (φ) УДЧ міді. Для визначення якісного складу та середнього розміру $\langle d \rangle$ УДЧ у ПВХМНК використали метод рентгенофазового аналізу і встановили, що середній розмір УДЧ міді не залежить від їхнього об'ємного вмісту у ПВХМНК і складає (45 ± 5) нм. Зразки для досліджень діаметром (29 ± 1) мм та товщиною $(0,2 \pm 0,02)$ мм готувалися гарячим пресуванням при температурі 403 К та тиску 10,0 МПа. Експериментальна установка для отримання ПКМ дозволяє проводити поляризацію зразків під час їх формування в Т-р режимі. Поляризацію зразків проводили в електричному полі з постійною напруженістю $1,5 \cdot 10^6$ В·м протягом 5 хв. при температурі 383 К. Отримано стабільні термоелектрети з ПВХ, що містять мідний нанонаповнювач (0,1 об.%), і мають більші значення початкової поверхневої густини заряду σ_{ef} , ніж ПВХ-електрет без добавок. Дослідження показали перевагу ПВХ-композитів, які містять 0,1 об.% УДЧ міді, у порівнянні з системами, одержаними на основі ПВХ з дисперсними промисловими порошками металів.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИ-3-ГИДРОКСОБУТИРАТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО БАКТЕРИЯМИ *AZOSPIRILLUM BRASILENSE* В УСЛОВИЯХ СТРЕССА

Григорьева О.П.¹, Бардаш Л.В.¹, Камнев А.А.², Тугарова А.В.², Старостенко О.Н.¹,
Гусакова К.Г.¹, Файнлейб А.М.¹

¹ Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Украина, 02160, г. Киев, Харьковское шоссе, 48; lyubabardash@yahoo.com

² Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН,
Россия, 410049, г. Саратов, просп. Энтузиастов, 13

Методом ИК-фурье-спектроскопии проведено сравнительное исследование химической структуры поли-3-гидроксобутирата (ПГБ), экстрагированного хлороформом из клеток почвенной бактерии *Azospirillum brasilense* (штамм Sp7), выращенных в аэробных условиях при 29°C, без аммония как источника азота (образец ПГБ-1), а также в тех же условиях с умеренным дополнительным стрессом, вызванным присутствием меди(II) (добавка CuSO₄) в среде культивирования (образец ПГБ-2). Также методом термогравиметрического анализа (ТГА) изучена термостойкость (в атмосфере N₂) указанных образцов ПГБ (скорость нагревания 20 °C/мин, анализатор TG 209, "NETZSCH", ФРГ). Известно [1], что присутствие ионов тяжелых металлов и, в частности, меди(II) в среде индуцирует увеличение накопления ПГБ в клетках данного штамма, *A. brasilense* Sp7.

Установлено, что ИК-спектры гомополимерных образцов ПГБ-1 и ПГБ-2 отличаются незначительно, что указывает на несущественное влияние данного стресса (Cu²⁺) на химизм реакции образования ПГБ в клетках бактерий. Однако методом ТГА установлено, что образец ПГБ-2, синтезированный бактериями в условиях дополнительного стресса (в присутствии Cu²⁺), имеет меньшую термостойкость в сравнении с образцом ПГБ-1, синтезированным бактериями в менее неблагоприятных условиях (дефицит азота в отсутствие Cu²⁺). Так, образец ПГБ-1 теряет 50% массы при температуре $T_d = 290$ °C, в то время как образец ПГБ-2 теряет 50% массы уже при температуре $T_d = 276$ °C. Очевидно, под воздействием дополнительного стресса, вызванного медью(II), в клетках данной бактерии синтезируется определенное количество биополимера со сниженной устойчивостью к термической деструкции.

Авторы выражают благодарность за частичную поддержку данной работы в рамках гранта Президента Украины для одаренной молодёжи (распоряжение № 72/2012-рп от 13.04.2012).

[1] Kamnev A.A., Tugarova A.V., Tarantilis P.A., Gardiner P.H.E., Polissiou M.G. // *Appl. Soil Ecol.* 2012. DOI:10.1016/j.apsoil.2011.10.020.

ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ФАЗОВА СТРУКТУРА ТЕРМОСТІЙКИХ ПОЛІІМІД-ПОЛІУРЕТАНОВИХ КОМПОЗИЦІЙ

Старостенко О.М., Бардаш Л.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна; lyubabardash@yahoo.com

Відомо, що полііміди (ПІ) мають високу стійкість до термічної і термоокиснювальної деструкції, однак полімерні матеріали на основі ПІ мають завищену щільність, що дещо обмежує області їх практичного використання в якості мембран. Для подолання вказаного недоліку синтезують ПІ-вмісні блок-кополімери або у ПІ-матрицю вводять полімери, яким притаманна менша щільність і більша еластичність, що сприяє зменшенню щільності синтезованих ПІ-вмісних матеріалів і, отже, поліпшенню їх роздільних характеристик. Однак високо температурні (з точки зору традиційної полімерної хімії) умови синтезу ПІ, а також нерозчинність ПІ в більшості традиційних розчинників, значно ускладнюють одержання ПІ-вмісних полімерних сумішей. Сегментований поліуретан (ПУ) марки Вітур Т-261 (ММ 40000), отриманий на основі 4,4'-дифенілметандиізоціанату та олігобутиленглікольадипінату (ММ ~ 1000), як відомо, характеризується підвищеною термостійкістю та високою еластичністю, що представляє значний інтерес для його застосування як ефективного компонента ПІ/ПУ сумішей.

У даній роботі синтезовано термостійкі плівкові матеріали на основі лінійного ПІ і ПУ та досліджено вплив вмісту ПУ на комплекс їх фізико-хімічних характеристик. Як вихідні компоненти для синтезу ПІ використовували поліамідокислоту на основі диангідриду 4,4'-карбонілбіс(1,2-бензолдикарбонової кислоти) (ПАК-ДКББ, Aldrich) та 4,4'-метилендіаніліну. Протікання процесу імідизації ПАК-ДКББ і утворення ПІ відбувалось за присутності ПУ (вміст ПУ становив 5, 50 та 95 мас.%). Із даних ФТІЧ-спектроскопії зроблено висновок про відсутність хімічної взаємодії між компонентами. Методом ТГА знайдено, що всі синтезовані ПІ/ПУ плівкові матеріали мають досить високу стійкість до термоокиснювальної деструкції. Методом ДСК встановлено, що в синтезованих зразках ПІ/ПУ формуються змішані мікрофази, про що свідчить зближення температур склування компонентів, розширення інтервалу склування ($\Delta T_{ск}$) та неадитивне зменшення величини стрибка теплоємності (ΔC_p), що відповідає мікрофазам, збагаченим одним із компонентів, розраховано вміст ПУ в змішаних мікрофазах.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИ-3-ГИДРОКСОБУТИРАТА МИКРОБНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Григорьева О.П.¹, Бардаш Л.В.¹, Камнев А.А.², Тугарова А.В.², Гусакова К.Г.¹,
Файнлейб А.М.¹

¹ Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Украина, 02160, г. Киев, Харьковское ш., 48; lyubabardash@yahoo.com

² Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН,
Россия, 410049, г. Саратов, просп. Энтузиастов, 13

Полигидроксоалканоаты (ПГА) – сложные полиэфиры, которые могут синтезировать различные микроорганизмы в условиях стресса (как резерв при исчерпании других источников питания). Методом ДСК (“DSC 2920 TA Instruments”) изучены теплофизические свойства образцов поли-3-гидроксобутирата (ПГБ), экстрагированного из клеток бактерии *Azospirillum brasilense* Sp7 (аэробные условия роста, 29 °С, без аммония; ПГБ-1), а также при умеренном стрессе (в присутствии CuSO_4 ; ПГБ-2). Установлено (Табл.), что образцы ПГБ являются полукристаллическими, при этом образец ПГБ-1 имеет более высокую температуру плавления ($T_{\text{пл}}$) и энтальпию плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$), однако температура стеклования ($T_{\text{ст}}$) аморфной фазы у ПГБ-1 меньше, чем у ПГБ-2. Сделан вывод, что в присутствии Cu^{2+} клетки *A. brasilense* Sp7 синтезируют менее упорядоченный по структуре ПГБ с меньшей степенью кристалличности (это различие сохраняется после высушивания экстрагированных из клеток ПГБ), который согласно [1] быстрее ферментативно гидролизует и легко “усваивается”. Данные бактерии в условиях дефицита азота в среде обитания, синтезируют и запасают ПГБ, который является для них резервом при отсутствии других источников питания. Это может быть одним из способов адаптации бактерий к стрессу.

Таблица. Теплофизические свойства ПГБ микробного происхождения

Образец	Состав среды	$T_{\text{ст}}$, °С	$T_{\text{пл}}$, °С	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г
ПГБ-1	Без азота, без Cu	55.9	165.9	84.8
ПГБ-2	Без азота, с Cu	59.1	159.9	73.8

Авторы выражают благодарность за частичную поддержку данной работы в рамках гранта Президента Украины для одаренной молодёжи (расп.№72/2012-рп от 13.04.2012).

[1] Tugarova A.V., Kamnev A.A., Tarantilis P.A., Polissiou M.G. // *Eur. Biophys. J.* 2011. V. 40, Suppl. 1. P. S240.

УСТОЙЧИВОСТЬ К ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ-3-ГИДРОКСОБУТИРАТА МИКРОБНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Григорьева О.П.¹, Гусакова К.Г.¹, Камнев А.А.², Тугарова А.В.², Бардаш Л.В.¹,
Файнлейб А.М.¹

¹ Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Украина, 02160, г. Киев, Харьковское шоссе, 48; *kristina11111@i.ua*

² Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН,
Россия, 410049, г. Саратов, просп. Энтузиастов, 13

Методом ТГА (“NETZSCH TG 209”, в атмосфере O₂) изучена устойчивость к термоокислительной деструкции образцов полигидроксобутирата (ПГБ) микробного происхождения, полученных экстракцией хлороформом из клеток почвенной бактерии *Azospirillum brasilense* (штамм Sp7), выращенных в аэробных условиях при 29°C, без аммония как источника азота (ПГБ-1), а также в тех же условиях с умеренным дополнительным стрессом, вызванным присутствием меди(II) (добавка CuSO₄) в среде культивирования (ПГБ-2). Ранее по данным ИК-фурье-спектроскопии диффузного отражения было показано [1], что ионы Cu²⁺ могут индуцировать увеличение накопления ПГБ штаммом *A. brasilense* Sp7. Установлено (табл.), что образцы ПГБ характеризуются высокой устойчивостью к термоокислительной деструкции: температура начала разложения ($T_{д(нач)}$) лежит в области температур 262–290°C, а температура максимальной скорости разложения ($T_{д(max)}$) – в области температур 277–303°C. Основная деструкция обоих образцов происходит в узком интервале температур ($\Delta T_{д}$), что свидетельствует об их высокой химической однородности, характерной для гомополимера ПГБ, синтезируемого бактериями данного вида [1, 2]. Обнаружено, что образец ПГБ-2, имеет несколько худшие термические свойства в сравнении с образцом ПГБ-1, что обусловлено влиянием на бактерии дополнительного стресса, вызванным присутствием меди(II).

Таблица. Термические характеристики ПГБ микробного происхождения

Образец	Среда	$T_{д(нач)}, ^\circ\text{C}$	$T_{д(max)}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{д}, ^\circ\text{C}$	$T_{д2(max)}, ^\circ\text{C}$	$\Delta m_1, \%$	$\Delta m_2, \%$
ПГБ-1	–N, –Cu	290.4	303.6	26.2	-	95.8	-
ПГБ-2	–N, +Cu	262.0	277.7	24.6	390.0	76.1	18.6

Авторы выражают благодарность за частичную поддержку данной работы в рамках гранта Президента Украины для одаренной молодёжи (расп. №72/2012-рп от 13.04.2012).

[1] Kamnev A.A., Tugarova A.V., Tarantilis P.A., Gardiner P.H.E., Polissiou M.G. // *Appl. Soil Ecol.* 2012. DOI:10.1016/j.apsoil.2011.10.020.

[2] Kadouri D., Jurkevitch E., Okon Y. // *Appl. Environ. Microbiol.* 2003. V. 69. P. 3244-3250.

ПЕНОПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ: ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИОЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

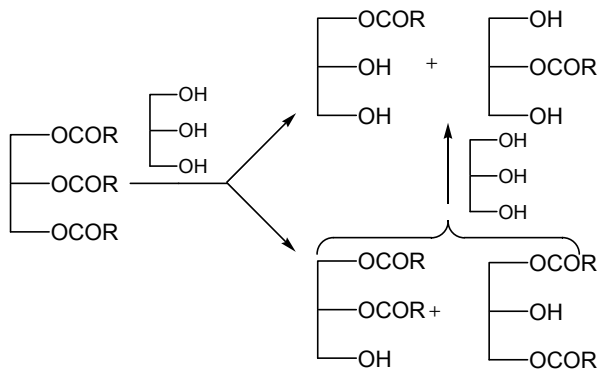
Янович И.В.

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

Повсеместное применение синтетических полимерных материалов привело к проблеме накопления полимерных отходов, которые разлагаются в окружающей среде довольно длительное время, поэтому создание деградируемых в природных условиях материалов является одним из приоритетных направлений современной химии полимеров. Особый интерес представляют пенополиуретаны, содержащие в своем составе фрагменты растительных масел (РМ), которые вводятся в структуру макромолекулы в виде полиолов. Однако большинство природных РМ не содержат в своем составе гидроксильных групп, способных реагировать с изоцианатами. Целью нашей работы было получение полиолов из РМ путем их переэтерификации с глицерином.

Переэтерификацию РМ (соевого, пальмового, льняного) с избытком глицерина проводили в течении 45 мин в атмосфере инертного газа, $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$. В качестве катализатора использовали CaO . Продукт реакции растворяли в диэтиловом эфире, после чего промывали раствором HCl , затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывочных вод. Раствор продуктов глицеролиза в диэтиловом эфире сушили над безводным Na_2SO_4 до полного удаления растворителя.

Глицеролиз триглицеридов протекает по двум обратимым реакциям с последовательным образованием диглицеридов и моноглицеридов:



Процентное содержание отдельных фракций в продукте переэтерификации определяли титриметрическим методом и методом эксклюзионной хроматографии. Оба метода дали близкие значения средней функциональности, которая для продуктов глицеролиза соевого и пальмового масел равна 1,75, льняного масла – 1,7.

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ РОСЛИННИХ ОЛІЙ

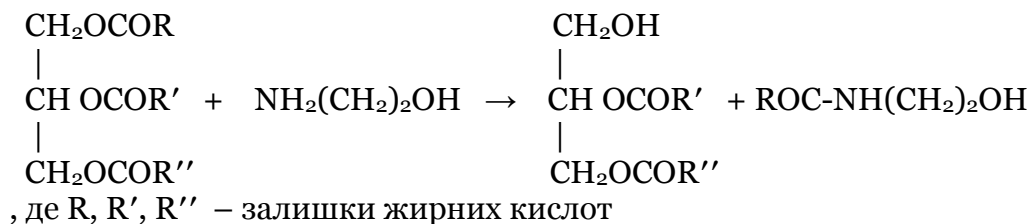
Сірик О.М., Мишак В.Д.

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

Все більшого значення для розвитку полімерної хімії набувають рослинні олії, які є альтернативним, природним, відновлювальним джерелом сировини для створення нових полімерних матеріалів. Рослинні олії – це тригліцериди жирних кислот. За хімічним складом вони є сумішшю естерів гліцерину та різних, головним чином, ненасичених жирних кислот, які відрізняються одна від одної ступінню ненасиченості, положенням подвійних зв'язків та наявністю функціональних груп, що і створює можливість модифікації рослинних олій з метою отримання реакційноздатних олігомерів. Реакційноздатні олігомери на основі рослинних олій можуть бути використані для створення полімерів, кополімерів, блоккополімерів, модифікації композиційних полімерних матеріалів.

Мета даної роботи - синтез функціоналізованих олігомерів на основі лляної та соєвої олій, які в подальшому будуть використані для створення блоккополімерів.

Модифікацію лляної і соєвої олій проводили шляхом амінолізу моноетаноламіном (МЕА) при мольному співвідношенні компонентів 1:1. Схему реакції можна подати у такому вигляді:



Аміноліз олій проводили в м'яких умовах при постійному перемішуванні реакційної суміші, в захищеному від світла реакторі. Як каталізатор використовували триетиламін.

Проходження реакції контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії на ІЧ-Фур'є-спектрометрі Tensor 37 (Bruker). Шляхом ацетилювання отриманих олігомерів лляної і соєвої олій була визначена масова концентрація ОН груп.

На основі отриманих функціоналізованих олігомерів рослинних олій будуть синтезовані прищеплені блоккополімери, які в подальшому будуть використані як компатибілізатори при створенні нових композиційних матеріалів з підвищеними фізико-механічними властивостями.

БЛОККОПОЛІМЕРИ НА ОСНОВІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОГО КОПОЛІМЕРУ ЕТИЛЕНУ З ВІНІЛАЦЕТАТОМ ТА НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНОГО СИНТЕТИЧНОГО КАУЧУКУ

Сірик О.М., Мишак В.Д.

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

Ріст обсягів виробництва і споживання полімерних матеріалів призводить до накопичення великої кількості полімерних відходів. Одним із шляхів вирішення даної екологічної проблеми є створення полімерних композиційних матеріалів на основі вторинної сировини. Але в своїй більшості полімери утворюють термодинамічно несумісні суміші, що обумовлює їх низькі механічні властивості. Для покращення сумісності складових до полімерної суміші вводять компатибілізатори. Зазвичай у вигляді полімерних компатибілізаторів застосовують кополімери (статичні, блок- або привиті кополімери) або полімери, які містять функціональні групи споріднені одному або обом полімерним компонентам суміші. Перспективними сполуками для отримання блоккополімерів є функціоналізовані термопласти, низькомолекулярні синтетичні каучуки і функціоналізовані олігомери рослинного походження.

Метою роботи є отримання блоккополімерів на основі функціоналізованого кополімеру етилену з вінілацетатом (КЕВА) і низькомолекулярного синтетичного каучуку.

Блоккополімери отримані в дві стадії. На першій проведена функціоналізація КЕВА моноетаноламіном. В результаті амінолізу утворюються гідроксильні групи, що підтверджується появою на ІЧ-спектрах КЕВА широкої смуги в області 3100-3640 cm^{-1} , яка є характерною для валентних коливань зв'язаних ОН груп. Кількість ОН груп визначали шляхом ацетилювання за стандартною методикою.

На другій стадії була проведена реакція уретаноутворення по гідроксильним групам функціоналізованого КЕВА з ізоціанатними групами макродіізоціанату (МДІ) на основі рідкого каучуку „Krasol 3000”. Проходження реакції контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії. Методом гель-проникаючої хроматографії в тетрагідрофурані на рідинному хроматографі фірми Waters були визначені молекулярна маса та молекулярномасовий розподіл отриманих кополімерів.

В подальшому отримані блоккополімери будуть використані як компатибілізатори для термоеластопластів.

ИЗУЧЕНИЕ БИОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИУРЕТАН-ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТОМ И ФЕРРОЦЕНОМ *IN VITRO*

Горбунова Н.А., Широков А.Д., Левенец Е.Г., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

Целью работы является изучение влияния поли-3-гидроксibuтирата (ПГБ) и ферроцена на биодеструкцию эпоксиполиуретановых (ЭПУ) композиционных материалов.

Для достижения поставленной цели были приготовлены образцы ЭПУ, содержащие от 0,1 до 3 % масс. ПГБ и ферроцена. Биодеструкцию оценивали по изменению физико-механических (прочность при разрыве, относительное удлинение), теплофизических свойств, эффективной плотности сшивки, методом ИК-спектроскопии до и после инкубации в биологической среде 199 (БС 199).

Установлено, что введение ПГБ в состав ЭПУ матрицы приводит к протеканию более интенсивного процесса биодеструкции. Плотность сшивки ЭПУ образцов, содержащих ПГБ, понижается на 20-40 %. Присутствие ферроцена в композиции повышает биостабильность ЭПУ, что может быть обусловлено формированием более упорядоченной структуры. Плотность сшивки ЭПУ образцов, содержащих ферроцен, после инкубации в БС 199 понижается на 5-10 %.

После инкубации в БС 199 значительных изменений физико-механических свойств не происходит: прочность при разрыве образцов, содержащих ПГБ и ферроцен, как при 1-ом так и при 3-х месяцах инкубации возрастает на 10-15 %. После 6 месяцев инкубации образцов прочность незначительно понижается (на 10-20 %).

Незначительные изменения теплофизических свойств после инкубации в БС 199 (возрастание температуры стеклования эпоксидной фазы и температуры разложения материалов, возрастание изменения теплоемкости при температуре стеклования эпоксидной фазы) могут быть обусловлены изменением плотности упаковки макромолекул.

Таким образом, согласно проведенным исследованиям, разработанные композиции проявляют биостабильность и могут быть рассмотрены как имплантационные материалы длительного срока действия. Полученные результаты подтверждены данными ИК-спектроскопии.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ИЗОЦИАНАТСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОСТИРОЛОВ

Гудзенко Н.В., Бубнова А.С.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
г. Киев, gudn@bigmir.net, asbubnova@ukr.net

В последние годы появилось значительное количество работ по синтезу функционализированных олигомеров, содержащих в составе различные функциональные группы: гидроксильные, амидные, изоцианатные, карбоксильные, эпоксидные и другие, способные к реакциям полимерообразования. Функционализированные олигомеры являются предметом постоянного внимания исследователей и представляют все возрастающий интерес для получения полимерных материалов различного назначения.

Целью работы является разработка изоцианатсодержащих олигостиролов на основе функционализированных олигостиролов и изоцианатов.

Была разработана методика синтеза изоцианатсодержащего функционального олигостирола на основе олигостирола, изофорондиизоцианата (ИФДИ). Контроль о прохождении реакции изоцианатобразования проводили методами ИК-спектроскопии и функционального анализа.

Введение от 1 до 5% весовых частей данного олигомера в состав алкидной смолы с использованием катализаторов окислительной полимеризации, приводит к процессу отверждения, увеличению эластичности и ударной прочности исследуемых образцов.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО ИМПЛАНТАЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С МЕТИЛУРАЦИЛОМ

Кулеш Д.В., Нечаева Л.Ю., Галатенко Н.А.

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

Решение проблемы качественного ускорения регенерации мягких и костной тканей после оперативных вмешательств, является актуальной проблемой хирургии. Полимерные материалы с иммобилизованными активными компонентами и выраженной биологической активностью могли бы полностью решить эту проблему.

Целью данного исследования было получить новый имплантационный материал на основе сетчатого полиуретана и синтетического иммуномодулятора диоксометилтетрагидро-пиримидина (метилурацила), изучить его физико-механические свойства, динамику выхода, биоактивность и биосовместимость с тканями при имплантации в организм экспериментальных животных.

В результате проведенной работы изучены физико-механические свойства полученных имплантационных материалов. Показано, что полимерный материал с метилурацилом характеризуется более высокими физико-механическими показателями по сравнению с контрольными образцами.

При разработке композиционных материалов с биологической активностью одной из самых важных характеристик эффективности их действия является пролонгация высвобождения действующего вещества. С помощью спектрофотометрического метода показано, что метилурацил в составе композиционного полимерного материала пролонгировано высвобождается в условиях *in vitro*.

Для изучения биоактивности полученных имплантационных полимерных материалов были проведены операции по имплантации исследуемых образцов в организм экспериментальных животных. Проведенные гистологические исследования показали, что полимерные образцы с метилурацилом являются нетоксичными и биосовместимыми. Установлено, что метилурацил в составе полимерного материала оказывает противовоспалительное действие, ускоряет процессы клеточной регенерации в месте имплантации, что приводит к образованию тонкой и зрелой соединительнотканной капсулы уже на ранних сроках исследования.

ВПЛИВ НЕОРГАНІЧНОЇ СОЛІ НА ПЕРКОЛЯЦІЙНУ ПОВЕДІНКУ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІПРОПІЛЕНГЛІКОЛЮ ТА КНТ

Яковлев Ю.В.¹, Лисенков Е.А.^{1,2}, Клепко В.В.¹

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

² Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського,
24, вул. Нікольська, Миколаїв, 54030, Україна, elisenkov@mail.ru

Електропровідні полімерні композити викликають підвищену увагу науковців через різноманітність застосувань для виготовлення електростатичних матеріалів, фотоелектричних пристроїв та електропровідних покриттів. Карбонанотрубки (КНТ) є найбільш перспективними наповнювачами для полімерних композитів завдяки своїм унікальним електричним, теплофізичним та механічним властивостям. Однак, КНТ здатні до утворення агломератів, завдяки дуже сильним Ван-дер-Ваальсівським силам притягання, що обмежує їх використання і приводить до великих порогів перколяції. Для вирішення цієї проблеми використовується модифікація полімерної матриці. Для реалізації даного підходу перспективним є введення неорганічних солей до складу поліетерних матриць, які змінюють термодинаміку системи та підвищують її провідність. Метою даної роботи було дослідження впливу неорганічної солі на перколяційні властивості модельної системи на основі поліпропіленгліколю (ППГ) та КНТ.

В результаті проведеної роботи було досліджено перколяційні властивості систем на основі ППГ-КНТ, які містять сіль та без солі, і проаналізовано їх використовуючи перколяційну теорію та скейлінговий підхід. В результаті проведених досліджень провідності було визначено пороги перколяції для даних систем ППГ-КНТ, які становить 0,45% та 0,42% відповідно. Відмінності у значеннях порогів перколяції, пояснюються різними механізмами утворення «нескінченного» перколяційного кластера. Так, для системи ППГ- LiClO_4 -КНТ має місце, так званий, «bridge» ефект, який приводить до зниження порогу перколяції. Використовуючи скейлінговий підхід був визначений критичні індекси, що свідчить про утворення тривимірної просторової перколяційної сітки з кластерів нанотрубок та значну агрегацію КНТ після приготування зразків. Встановлено, що процеси переносу зарядів в досліджуваних системах добре описуються в рамках моделі міжкластерної поляризації. Це свідчить про значний вклад проміжків між перколяційними кластерами у провідність системи. В системі ППГ- LiClO_4 -КНТ спостерігається явище подвійної перколяції.

СТРУКТУРУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЛІНІЙНИХ ТА СІТЧАСТИХ ПОЛІЕТЕРУРЕТАНІВ, МОДИФІКОВАНИХ СПОЛУКАМИ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ТА ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Лобко Є.В., Козак Н.В., Клепко В.В.

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

Введення *in situ* хелатів рідкісноземельних та перехідних металів у сегментовані поліуретани (ПУ) сприяє наноструктуруванню полімеру, та супроводжується збагаченням полімерної матриці нанорозмірними гетеролігандними макрокомплексами металів, що формуються одночасно з нанорозмірними гетерогенностями, характерними для безметальних систем. Наноструктуровані таким чином ПУ характеризуються відмінною від безметальних систем структурною організацією, що зумовлює зміну в релаксаційних, діелектричних, оптичних, динамічних, термічних, поверхневих та інших властивостях металовмісних ПУ.

Аналіз структури металовмісних ПУ вказує на наявність двох типів нанорозмірних гетерогенностей у об'ємі ПУ. Один з них пов'язаний з впорядкуванням сегментів, а інший зумовлений присутністю в ПУ сполук рідкісноземельних та перехідних металів, які виступають центрами комплексоутворення в системі. Визначені електронно-спінові параметри та дослідження динаміки низькомолекулярних зондів в матриці ПУ доводять наявність додаткової сітки координаційних зв'язків в модифікованих хелатами металів ПУ.

Структурна гетерогенність ПУ впливає на локальну сегментальну рухливість макроланцюгів. Досліджені особливості структурної організації ПУ з іммобілізованими *in situ* хелатними сполуками металів та виявлена залежність властивостей таких металовмісних ПУ від топології полімеру за умови врахування електронної будови модифікаторів відкривають можливості цілеспрямованого створення функціональних наноструктурованих ПУ.

ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОЗИТІВ МОДИФІКОВАНИХ ТРИАЦЕТАТОМ ГЛІЦЕРИНУ

Бей І.М.

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

Органо-неорганічні полімерні композити (ОНК) різного складу є цікавими і популярними матеріалами з точки зору їх практичного застосування завдяки комплексу властивостей і широким можливостям їх регулювання, відповідно до конкретних потреб, шляхом вибору компонентів та варіювання умов синтезу. Окреме місце в даній групі полімерних матеріалів можна надати ОНК, синтезованим з розчинного силікату натрію (рідкого скла), перевагою яких, з-поміж інших, є низька вартість вихідних компонентів, а також їх відносно низька токсичність, порівняно з іншими популярними кремнійорганічними прекурсорами.

В даній роботі були синтезовані ОНК на основі розчинного силікату натрію та поліізоціанату; як модифікатор неорганічного компонента використовували триацетат гліцерину (ТАГ). Було досліджено вплив співвідношення компонентів ОНК і вмісту модифікатора на механічні, термічні і теплофізичні характеристики синтезованих композитів. Виявлено, що присутність модифікатора і зростання вмісту силікатного компонента сприяють зростанню міцності ОНК на більш ніж 200%, при цьому термостійкість композитів не погіршується.

Також було досліджено хімічну стійкість синтезованих ОНК у різних середовищах (технічна вода, водні розчини соляної (15 мас.%), сірчаної (15 мас.%) кислот та гідроксиду натрію (25 мас.%) з тривалістю експозиції зразків ОНК у середовищах 30 і 90 діб. Було виявлено, що природа середовища практично не впливає на міцнісні параметри зразків ОНК. При цьому за час експозиції зразків ОНК, що не містять ТАГ, протягом 30 діб, незалежно від середовища, відбувається зростання їх міцності (в середньому у 2,8 рази) і деформації (в середньому у 2,4 рази) порівняно з міцнісними параметрами немодифікованих ОНК, визначеними перед занурюванням в обрані середовища. Міцність композитів, модифікованих ТАГ, яка до занурення у середовища становила близько 48 МПа, після витримки протягом 30 діб зросла в середньому в 1,25 рази, при цьому зростання деформації не перебільшує 10 %. Зростання експозиції зразків ОНК у агресивних середовищах до 90 діб в цілому не призводить до значних змін міцнісних характеристик.

СТРУКТУРА И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Леонова Н.Г.¹, Михальчук В.М.¹, Мамуня Е.П.²,
Давиденко В.В.², Юрженко М.В.²

¹ Донецкий национальный университет,
ул. Университетская, 24, г. Донецк, Украина, 83001, natalka_leonova@mail.ru

² Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Харьковское шоссе, 48, г. Киев, Украина, 02160

Эпоксидно-полисилоксановые композиты характеризуются высокой адгезией к алюминиевым сплавам и термостабильностью, повышенными механическими и электрическими свойствами. Эффективный способ получения таких полимеров – золь-гель технология, включающая гидролиз алкоксисилановых прекурсоров и последующую поликонденсацию с образованием наночастиц.

С использованием золь-гель технологии катионной полимеризацией диглицидилового эфира дициклогексилпропана (EPONEX 1510) в присутствии комплекса трифторида бора с бензиламином получены оптически прозрачные стеклообразные пленочные композиты с содержанием полисилоксановой составляющей от 0,5 до 3 мас.%. Введение в полимеры наполнителя приводит к увеличению выхода золь-фракции и микротвердости композитов.

Структура и теплофизические свойства полученных полимеров изучены методами термомеханического, дифференциально-термомеханического анализа и растровой сканирующей электронной микроскопии. Исследуемые полимеры имеют неоднородную структуру, в которой выделяются области структурирования с различными температурами стеклования. В композите с содержанием SiO₂ 1 мас% при формировании золя в отсутствие эпоксидной смолы в полимерной матрице присутствуют случайным образом распределенные сферические включения, размер которых составляет от 80 до 116 нм. Элементным анализом подтверждено, что эти включения соответствуют полисилоксановым частицам.

Анализ изменения теплофизических характеристик эпоксидно-полисилоксановых систем катионной полимеризации показал, что с повышением содержания полисилоксановой составляющей от 0,5 до 3 мас% увеличивается скачок теплоемкости и молекулярная масса межузлового сегмента, уменьшается плотность сшивания эпоксидной матрицы и температура стеклования.

MOLECULAR PROPERTIES OF POLY(CARBOXYBETAINE)Vlasov P.S.², Lezov A.A.¹¹ Faculty of Physics, St. Petersburg State University,
Ul'yanovskaya ul. 1, Petrodvorets, St. Petersburg, 198504 Russia.² Faculty of Chemistry, St. Petersburg State University,
Universitetskii pr. 26, Petrodvorets, St. Petersburg, 198504 Russia

Polymeric zwitterions are of particular interest because of their unique physicochemical properties that predetermine their wide application as materials for biosensors, for amphoteric buffers for electrophoresis, for models of proteins. In recent years, the effects of pH and ionic strength on the behavior of polyelectrolytes and polyampholytes in aqueous solutions have been intensively studied via experimental and theoretical methods. Analytical calculations and computer simulations show that, in salt-free infinitely diluted solutions, electroneutral polyampholyte molecules adopt a globular conformation. An increase in ionic strength causes macromolecules to swell and assume a random-coil conformation. At the same time, profound studies of the conformational properties of polymeric zwitterions in wide ranges of pH values and ionic strengths remain scarce.

In this study, five samples of poly(2-(diallyl(methyl)ammonium) acetate) soluble in a wide pH range were prepared. The molecular-mass, hydrodynamic, and conformational characteristics of their macromolecules were determined through viscometry, static and dynamic light scattering. Empirical equations were obtained to relate the sizes of macromolecules to the molecular mass of the polymer, and their equilibrium rigidity was estimated for solutions with different ionic strengths and pH values. It is shown that, in solutions with pH 1, the polymer behaves as a polyelectrolyte. In media with pH 6 and 13, an increase in the concentration of sodium chloride increases the intrinsic viscosity of the polymer and the hydrodynamic radius of its macromolecules, thereby indicating the antipolyelectrolyte effect typical of polymer zwitterions. In water and 0.1 M NaOH, the second virial coefficient of the polymer is close to zero, while exponent, which relates the sizes of macromolecules to their molecular masses, is 0.5. In 1 M NaCl, the second virial coefficient becomes positive, while exponent increases to 0.58. The Kuhn segment lengths of poly(carboxybetaine) molecules are 6.3 and 6.6 nm in water and 1 M NaCl, respectively. An increase in the hydrodynamic radius of macromolecules with the ionic strength of the solution is due to the shielding of attraction between zwitterions belonging to polybetaine monomer units located far apart along a macromolecular chain.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 11 03 00739.

**THE INFLUENCE OF STRUCTURAL-RHEOLOGICAL STATE
OF THE IMPREGNATING SOLUTIONS ON THE PHYSICO-MECHANICAL
PROPERTIES OF ACRYLIC COPOLYMERS REINFORCED WITH
CELLULOSE FABRIC**

Molodova A.A., Tomilina A.V., Volkova N.V., Yemelyanov D.N.

603950, Nizhni Novgorod, Gagarin Avenue 23, build 5, *molodova@bk.ru*

This work is dedicated to revealing the influence of structural-rheological state of impregnation solution of acrylic copolymers on the strength and adhesion properties of the fabric – copolymer compositions.

The objects of study were polybutylmethacrylate and acrylic copolymers based on butyl methacrylate. Filled compositions fabric – copolymer were obtained: 1 - by impregnating fabrics calico brand, immersing tissue samples in all copolymer solutions of different concentrations, or 2 – by applying the copolymer solutions of a certain concentration on fabric with a brush, then the solvent was removed by drying to constant weight throughout the day.

After that fabric coated with a polymeric layer superimposed on the non-impregnated cloth and iron for 2 minutes, to 80 °C. Cooling was carried out under a pressure of 0.8 kg of cargo.

It was found that the singularity formation of the complex physical and mechanical properties of the compositions depends on the structural-rheological state of the impregnating solution.

A general dependence of tensile strength of the composition fabric - polyacrylate on the concentration of impregnating solution was established. For the studied compositions of copolymers of a certain molecular weight, this dependence is extreme. The maximum of the tensile strength corresponds to a concentration of the solution equal to the first critical concentration (C_{cr1}), which conforms to the transition of the solution from the viscous-Newtonian to the structural-viscous rheological state.

At low concentrations of the impregnating solution (≤ 10 wt.%) in the viscous-Newtonian state, macromolecular tangles easily penetrate into the pores of fabric and fasten them. Therefore, the strength of such a composition is very high. In the structural-viscous state the macromolecules are combined in associates. The strength of the compositions begins to fall. It's became more difficult for large associates to penetrate into the fabric fibers and the polymer is located mainly on the surface, forming a coating layer. As a result, the solid polymer film is formed on the surface of the fabric. The concentration of impregnation solution, corresponding to the second critical concentration (C_{cr2}) and conforming to the transition from structural-viscous to highly elastic state is optimal for obtaining the polymer layer, which provides maximum adhesion of the polymer to the fabric.

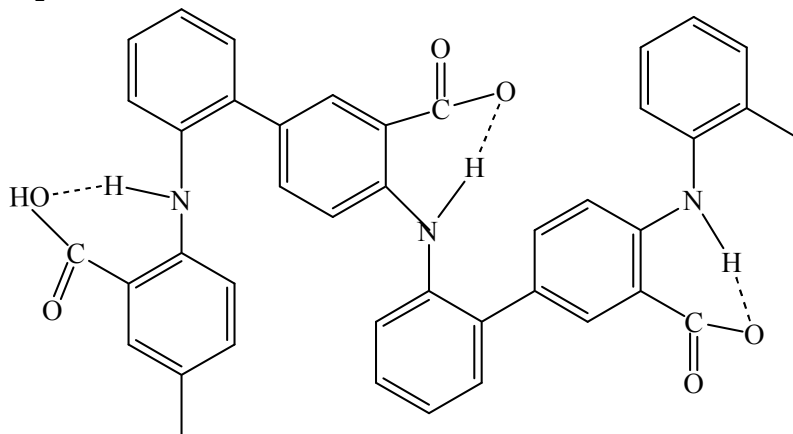
ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИФЕНИЛАМИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Еремеев И.С., Озкан С.Ж., Карпачева Г.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН),
Ленинский проспект, 29, 119991, Москва, Россия, *eremeev@ips.ac.ru*

Впервые получены полимеры дифениламин-2-карбоновой кислоты (ДФАКК). Синтез полимеров осуществляли путем химической окислительной полимеризации ДФАКК в растворе гидроксида аммония и в межфазном процессе, когда мономер и окислитель разделены в двух несмешивающихся фазах – органической и водной. Рост полимера осуществляется на границе раздела фаз. Показано, что продукты с наибольшей степенью полимеризации образуются в межфазном процессе. Изучено влияние концентрации реагентов, их соотношения, температуры и времени реакции на выход, молекулярную массу (ММ) и химическую структуру полидифениламин-2-карбоновой кислоты (ПДФАКК). По данным ГПХ, ММ полимеров составляет $M_w = 19000 - 26000$, полидисперсность 2.0 – 2.2.

Методами ИК- и УФ-спектроскопии исследована структура полученных продуктов. Установлено, что рост полимерной цепи осуществляется путем С-С – присоединения в 2- и 4-положениях фенильных колец по отношению к азоту. Полимер представляет собой поликислоту, в которой карбоксильные группы образуют внутримолекулярные водородные связи с аминогруппами вдоль всей полимерной цепи. Это подтверждено появлением полосы поглощения в области 3288 см^{-1} в ИК-спектрах и полосы $\lambda_{\max}=550\text{ нм}$ ($n-\pi^*$ - переход) в электронных спектрах полимеров.



Полимеры ДФАКК являются аморфными. Они отличаются высокой термостабильностью. Установлено, что для ПДФАКК 50%-ная потеря массы наблюдается при 660°C в инертной атмосфере и 520°C – на воздухе.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВОЇ ЕНЕРГІЇ ФОТОПОЛІМЕРНИХ ДРУКАРСЬКИХ ФОРМ

Гургаль Н.С., Репета В.Б.

Українська академія друкарства,
м. Львів, вул. Підголоско, 19, vreneta@gmail.com

Більшість технологічних процесів друкування і оздоблення поліграфічної продукції базуються на взаємодії рідин з твердими тілами. У процесі їх взаємодії важливу роль відіграє явище змочування, завдяки якому забезпечується фарбопередача і адгезія друкарських фарб, праймерів, лаків до поверхні субстрату (папір, плівка тощо). Для якісного проведення процесу флексографічного друку необхідно забезпечити відповідне співвідношення між поверхневим натягом друкарської фарби і поверхневою енергією друкарської форми.

Метою нашої роботи було дослідження поверхневої енергії аналогових фотополімерних пластин і виготовлених на їх основі друкарських форм. Як зразки були відібрані пластини Cyrel NOW, Pasaflex, Nyloflex FAR II, Asahi HD, що вимиваються органічними розчинниками і водовимивні пластини Cosmolight NH і Cosmolight NS. Поверхневу енергію визначали згідно методики Цісмана, а полярні і дисперсійні складові поверхневої енергії форм — згідно методики Оуена-Вендта за кутами змочування тестовими рідинами.

Аналізуючи результати досліджень встановлено, що поверхнева енергія фотополімерних пластин зазнає змін у процесі їх технологічної обробки. Особливістю аналогових пластин є в тому, що під з'ємною захисною лавсановою плівкою розміщується тонкий антиоксидантний бар'єрний шар. Тому при дослідженні поверхневої енергії пластин, вона визначається для бар'єрного шару. Значення поверхневої енергії поверхні органовимивних пластин коливаються в межах 32–37 мДж/м², а для водовимивних — 50–60 мДж/м².

У процесі обробки для матеріалів Cyrel NOW і Pasaflex спостерігається збільшення поверхневої енергії до 44 мДж/м² за рахунок збільшення полярної складової, тоді як у пластин Nyloflex FAR II і Asahi HD поверхнева енергія знижується до 29–32 мДж/м², в основному за рахунок полярної складової. Аналогічна ситуація спостерігається у водовимивних пластин Cosmolight (зниження енергії до 40–48 мДж/м²).

Поверхнева енергія аналогових пластин визначається хімічної природою бар'єрних шарів. При виготовленні форм бар'єрні шари видаляються і поверхневі властивості визначаються вже хімічної природою компонентів фотополімеризаційноздатних композицій, їх дифузії на поверхню форм у процесах проявлення, сушіння і “фінішинга”, а також природою і складом вимивного розчину.

ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ ЭЛАСТИЧНЫХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СВЧ-ДИАПАЗОНА

Бондаренко П.И., Фенюк Д.А.

ИММС НАН Беларуси,
246050, г. Гомель, ул. Кирова, 32а, *mpri-otdel8@mail.ru*

Для защиты людей и электронных устройств от воздействия электромагнитного излучения (ЭМИ) широко используют специальные металлические облицовки, полимерные композиционные материалы, наполненные ферромагнитными, сегнето- и пьезоэлектрическими частицами, верхнюю одежду на основе радиопоглощающего текстиля и нетканых материалов.

Современные радиопоглощающие материалы (РПМ) изготавливают литьем и «горячим» прессованием, вплетением в ткань проволок и сеток, методами экструзионно-выдувного формования, химического осаждения или вакуумного напыления покрытий. Они характеризуются значительной стоимостью сырья и сложностью технологий, что обуславливает поиск альтернативных способов создания полимерных РПМ, защищающих от СВЧ-излучения. В связи с этим, значительный интерес представляет разработка РПМ на основе наполненных гидрогелей, термостатированных при заданном режиме на холоде (криогелей). Важнейшие принципы изготовления РПМ из наполненных криогелей на основе гидрофильных полимеров состоят в следующем:

- 1) Конструирование материалов на основе гидрогелей, более чем на 85 мас.% содержащих воду – мощный природный поглотитель энергии ЭМИ;
- 2) Реализация функциональными наполнителями различных синергических эффектов ослабления/отражения СВЧ-излучения в материале;
- 3) Использование в составе материалов недорогих и доступных компонентов.

Предложенный подход позволяет изготавливать эластичные гидрогелевые РПМ, работающие в СВЧ-диапазоне, с техническими характеристиками, приведенными ниже.

Показатель	Значение	Показатель	Значение
– удельное ослабление энергии СВЧ-излучения*, дБ/мм	10÷11	– модуль упругости, МПа	0,014÷0,016
– удельная масса, кг/м ²	1,5÷1,9	– относительное удлинение при разрыве, %	> 200

* значения приведены на частоте ЭМИ 8÷12 ГГц

МОДИФІКАЦІЯ ПОЛІСТИРОЛУ У В'ЯЗКОТЕКУЧОМУ СТАНІ КОПОЛІМЕРАМИ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

Хром'як У.В.

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,
79007, м. Львів, вул. Клепарівська, 35, ulanajukovska@gmail.com

Розроблення нових композиційних матеріалів на основі сумішей полімерів в значній мірі розширює галузі використання полімерних матеріалів, призводить до розвитку сучасних технологічних рішень, оскільки дає можливість створювати матеріали, яким притаманний комплекс необхідних технологічних та експлуатаційних властивостей.

Вибір полівінілпіролідонвмісних матеріалів для модифікації полістиролу зумовлений тим, що полівінілпіролідон (ПВП) є функційно-активний полімер, який має ряд специфічних властивостей, зокрема, підвищену активність до поверхні різної природи, що обумовлює суттєвий вплив на міжфазні характеристики багатокомпонентних систем, підвищення спорідненості між інгредієнтами. Поряд з цим, матеріали, що містять ПВП відзначаються селективно-сорбційними властивостями, гідрофілізованою поверхнею, антистатичністю, здатністю до комплексоутворення з цілим рядом різноманітних речовин. Завдяки цим специфічним властивостям полівінілпіролідонвмісні матеріали широко використовують для виробництва сорбентів, мембран, фільтрів тощо.

Ведення модифікаторів до полістиролу дещо зменшує фізико-механічні властивості, такі як міцність при розриві, ударну в'язкість. Слід відзначити, що кополімери з вмістом ПВП до 5 % майже не впливають на властивості. Полівінілпіролідонвмісні добавки збільшують поверхневу твердість і теплостійкість за Віка, отже покращуються теплофізичні властивості. Модифіковані матеріали мають задовільняти ряд властивостей: міцність при розриві, ударну в'язкість, лінійну усадку, теплостійкість за Віка.

Слід відзначити, що направленою зміною умов та параметрів змішування, а також природою та вмістом інгредієнтів сумішей експлуатаційні властивості виробів на їх основі можна регулювати в потрібному напрямку. Механізм дії полімерних модифікаторів повністю не досліджений, що перешкоджає широкому використанню бінарних композиційних матеріалів у різних галузях народного господарства. У зв'язку з цим, встановлення впливу умов змішування, природи та вмісту добавки на структуру та властивості полімерних додатків є актуальним завданням.

ПЛІВКОВІ ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІЗОЦІАНАТУ ТА ЧЕТВЕРТИННИХ АМОНІЄВИХ СОЛЕЙ МОРФОЛІНУ (ІОННИХ РІДИН НОВОГО ТИПУ)

Свердліковська О.С., Бурмістр М.В

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, Україна, 49005, osverdlikovska@rambler.ru

Останнім часом підвищений інтерес щодо розвитку методів синтезу нових іоногенних полімерних матеріалів для застосування як іонообмінних і полімерних електролітних мембран у різних технологіях і пристроях. Серед матеріалів цього класу особливе місце займають поліелектролітні комплекси, що є продуктами взаємодії іоногенних полімерів з протилежно зарядженими низькомолекулярними, олігомерними і високомолекулярними сполуками, які визначають сфери застосування.

Розроблено спосіб отримання плівкової полімерної композиційної системи полізоціанат (ПЦ)–органічний розчинник (ОР)–четвертинна амонієва сіль морфоліну (ЧАСМ) (іонна рідина нового типу). Встановлено оптимальний склад композиційної системи ПЦ–ОР–ЧАСМ для отримання плівкових матеріалів з необхідним комплексом експлуатаційних властивостей.

Проведено системні дослідження впливу малих добавок ЧАСМ на оптичні та фізико-механічні властивості композиції на основі ПЦ. Виявлено, що світлопропускання плівкових композиційних матеріалів ПЦ–ЧАСМ досягає 46–82%. Встановлено, що досліджувані ЧАСМ підвищують міцність і зменшують твердість плівок на основі ПЦ у 1,9–3,0 рази та в 2,4–3,5 рази, відповідно. Встановлено, що полімерні композиції є міцними, еластичними плівковими матеріалами, нерозчинними у воді та органічних розчинниках, навіть при нагріванні. Визначено, що водопоглинення плівки на основі ПЦ у присутності ЧАСМ підвищується на 13–78%.

Досліджено, що найкращою полімерною композиційною системою є ПЦ–ЧАСМ–ОР у співвідношенні 0,1/0,05/1 з іонною провідністю $1,8 \cdot 10^{-4}$ См·см⁻¹. Полімерну композиційну систему ПЦ–ЧАСМ можна рекомендувати в якості іонообмінної мембрани, електролітних матеріалів різного призначення, наприклад для електрохімічних сенсорів.

КОНФОРМАЦІЙНІ ЗМІНИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛІМЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ, АДСОРБОВАНИХ НА ПОВЕРХНІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ

Бурка О.А., Яремко З.М., Федущинська Л.Б., Солтис М.М.

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів, 79005, oleg_11061979@ukr.net

Стрімкий розвиток нанотехнологій зумовлює підвищений інтерес до вивчення адсорбції полімерів, зокрема поліелектролітів, на високодисперсних адсорбентах. Важливим питанням у цих дослідженнях є оцінка конформаційних змін макромолекулярних клубків у разі їхнього переходу із розчину на поверхню адсорбенту.

З цією метою нами проведені комплексні дослідження адсорбції поліметакрилової кислоти ПМАК з молярною масою $35 \cdot 10^3$ г/моль на поверхні діоксиду титану TiO_2 та визначені розміри частинок адсорбенту методами динамічного світлорозсіювання і седиментаційного аналізу в полі відцентрових сил.

Методом динамічного світлорозсіювання визначили коефіцієнт дифузії і розраховали діаметр високодисперсних об'єктів, який складається як з самих твердих частинок, так і з частинок з адсорбційним шаром у випадку адсорбції макромолекул ПМАК. Діаметр частинок TiO_2 , розрахований за швидкістю седиментації у полі відцентрових сил, залежить як від розміру дисперсних об'єктів, так і від їхньої відносної маси. У цьому випадку густина об'єкту може змінюватися від густини адсорбенту у разі повного його редиспергування і відсутності на поверхні адсорбованих макромолекул до густини частинок, покритих адсорбційними шарами. За відсутності адсорбції макромолекул діаметри частинок, знайдені двома методами, повинні співпадати, а адсорбція макромолекул на поверхні частинок і наявність адсорбційних шарів – викликати їхню відмінність.

Встановлено інтервал концентрацій ПМАК, в якому діаметри частинок, знайдені двома методами, співпадають, адсорбція макромолекул незначна і суттєво не впливає на розміри частинок. За величиною адсорбції знайдено кількість макромолекул, адсорбованих на одній частинці, і визначено ступінь стискування макромолекулярного клубка в адсорбційному шарі порівняно з його об'ємом у розчині. Виділено три ділянки на ізотермі адсорбції: перша, в межах якої існують окремі островки макромолекул зі ступенем стискування менше 1; друга, в межах якої утворюються шари макромолекул з різним ступенем деформації (від 1 до 7.4) і третя, в межах якої ступінь стискування більше 7.4, що свідчить про ускладнення адсорбції іншими супутніми процесами.

ПОЛІКОНДЕНСАЦІЯ АНІЛІНУ В СЕРЕДОВИЩІ ЗОЛЮ ОКСИДУ ВАНАДІЮ

Остапович Б.Б.¹, Бужанська М.В.²

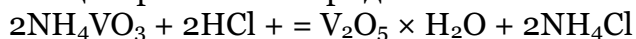
¹ Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна

² Львівська комерційна академія,
вул. У. Самчука, 9, 79011 Львів, Україна, *buganskam@ukr.net*

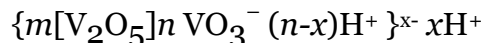
Полімерні нанокомпозити на основі ксерогелю оксиду ванадію належать до гібридних органічно - неорганічних сполук, які за рахунок виняткової інтеркаляційної здатності поліванадієвих кислот дозволяють втілити в структуру просторової ґратки V_2O_5 поряд із іонами металів органічні високомолекулярні сполуки, особливий інтерес серед яких в якості "гостя" представляють π -спряжені полімери, перспективи використання яких як каталітичних, сенсорних і електрохімічних систем інтенсивно розробляються в останні роки.

При взаємодії гідрогелю V_2O_5 , одержаного частковим висушуванням діалізованого золю оксиду ванадію, із мономером одержано полімерні композити поліаніліну (ПАН) і поліпіролу (Ппр), досліджено їхні електрохімічні, спектральні властивості та можливості практичного застосування як катодного матеріалу для перезарядного літійового хімічного джерела струму (ХДС).

Золь-гелевий метод синтезу ксерогелю $V_2O_5 \times nH_2O$ ґрунтувався на взаємодії метаванадату амонію з концентрованою хлоридною кислотою:



Будову утворених міцел золю $V_2O_5 \times nH_2O$ можна описати так :



Числове значення ξ - потенціалу за результатами електрофорезу, при якому спостерігали переміщення забарвленої межі золю до позитивно зарядженого електрода, що свідчить про від'ємний заряд частинок, які входять до складу міцели, становить 90,3 мВ.

При аналізі рентгенівських дифрактограм зразків із співвідношенням $(An/V_2O_5 = 0,1 \div 5,0)$ спостерігається зсув положення малокутового рефлексу (001) в сторону менших значень 2θ , що свідчить про збільшення d_{001} із 11,57 Å в ксерогелі до 14,0 Å в композиті $[(ПАН)_x(V_2O_5)_y \times nH_2O]$, яке є наслідком втілення макромолекул поліаніліну у шарувату структуру неорганічної матриці і утворення сполуки інтеркаляційного типу.

Порівняно вищим значенням питомої електропровідності ($\sigma = 4 \div 12,7 \cdot 10^{-6}$ См/см) при співвідношеннях $(An/V_2O_5 = 0,1 \div 5,0)$ володіє композит з мінімальним вмістом Ан; провідний полімерний шар у ламінарній структурі ксерогелю підвищує кількість зарядних циклів для катодного матеріалу ХДС

ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ ПЛАСТИКАТИВ, НАПОВНЕНИХ МОДИФІКОВАНИМ ОКСИДОМ ЗАЛІЗА

Ларук Ю.В., Левицький В.Є.

Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна, akerlem@gmail.com

Для фізичного модифікування промислових термопластів переважно використовують модифікатори неорганічної природи, складом і вмістом яких вдається регулювати властивості полімерних матеріалів у необхідному напрямку. Серед таких модифікаторів привертають увагу порошкові поліграфічні фарби, основною складовою яких є дрібнодисперсний композит на основі оксиду заліза та полістиролу або полістирол-акрилового пластику. Під час використання таких матеріалів для друку утворюються відходи, які майже не піддаються утилізації або повторному використанню.

У зв'язку з цим, обґрунтовано використання відходів полістирол-неорганічного композиту (ПНК) на основі оксиду заліза для модифікування промислових термопластів, зокрема полівінілхлориду (ПВХ), та розроблені методи одержання композитів на їхній основі у вискоеластичному та в'язкотекучому стані.

Встановлено, що для мікросуспензійного ПВХ з вмістом пластифікатора 30%, введення ПНК призводить до зростання міцності під час розривання та значення поверхневої твердості; а при вмісті пластифікатора 50% спостерігається зворотна картина. У випадку суспензійного ПВХ малий вміст модифікатора (до 5%) не призводить до змін у фізико-механічних властивостях композиту, подальше збільшення вмісту призводить до суттєвого зростання міцності під час розривання та поверхневої твердості. Такі особливості властивостей модифікованих ПВХ матеріалів пов'язані зі зміною характеристик міжфазних шарів, взаємним впливом пластифікатора і наповнювача на морфологію ПВХ, а також різним характером взаємодій та різним ступенем набрякання полістиролу в пластифікаторі з можливим його розчиненням та розподілом у ПВХ матриці.

Слід відзначити, що незалежно від марки ПВХ найменшим питомим об'ємним опором характеризуються композити, що містять 10% модифікатора.

Розроблені матеріали є чутливими до дії електричних, магнітних і електромагнітних полів та можуть бути використані для виробництва еластичних захисних екранів електромагнітного випромінювання, пліткових провідних матеріалів тощо.

ФОРМУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПРИЩЕПЛЕНИХ НАНОШАРІВ ПОЛІ(N-МЕТАКРИЛОЇЛ-L-МЕТІОНІНУ) ТА ПОЛІ(N-МЕТАКРИЛОЇЛ-L-ГЛІЦИНУ) НА ПЕРОКСИДОВАНИХ ПОВЕРХНЯХ

Огар М.¹, Стецишин Ю.², Коструба А.³, Половкович С.¹,
Марінцова Н.¹, Новіков В.¹

¹ Кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології,

² Кафедра органічної хімії Національний університету «Львівська Політехніка»,
вул. С.Бандери, 12, Львів 79013, Україна

³ Львівська комерційна академія,
вул. Самчука, 9, Львів 79011, Україна, yrstecushun@ukr.net

В останні роки значна увага приділяється використанню природної сировини для створення нових синтетичних полімерів та наноструктурованих систем на їх основі. Вважають, що полімери на їх основі мають значні перспективи застосування, як біосумісні та пептидімітучі матеріали, рН та температурочутливі системи, засоби доставки лікарських препаратів тощо.

У представлений роботі на поверхнях пероксидованого скла було сформовано прищеплені нанощари полі(N-метакрилоїл-L-метіоніну) та полі(N-метакрилоїл-L-гліцину). Для цього скляні пластинки обробляли 3-амінопропіл(триетокси)силаном. У результаті обробки на них були іммобілізовані первинні аміногрупи. За участю цих аміногруп до поверхні скла прищеплювали пероксидовмісний естер хлорангідриду піромелітолітової кислоти. Методом ініціювання “від поверхні” до отриманого пероксидованого покриття прищеплювали шітки полі(N-метакрилоїл-L-амінокислот).

Закономірності формування прищеплених нанощарів досліджувались методами еліпсометрії та визначення контактних кутів змочування поверхні водою. Показано, значний вплив на проходження модифікації та структуру прищепленого нанощару природи мономеру. Так, при модифікації поверхні прищепленим нанощаром полі(N-метакрилоїл-L-метіоніну) спостерігалась практично повна модифікація поверхні полімером. А при прищепленні полі(N-метакрилоїл-L-гліцину) максимально можлива ступінь модифікації поверхні ставила близько 75 %.

Визначено сумарну поверхневу енергію модифікованих поверхонь та її складові. Встановлено рН чутливі властивості поверхонь модифікованих нанощарами полі(N-метакрилоїл-L-амінокислот).

Таким чином, в результаті проведеної роботи нами вперше показано можливість створення прищеплених рН чутливих нанощарів полі(N-метакрилоїл-L-амінокислот) на твердих поверхнях.

ФОНОННИЙ МЕХАНІЗМ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ЛІНІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ

Западня О.М., Колупаєв Б.С.

Рівненський державний гуманітарний університет

Розглянуто **фононний механізм теплопровідності**, що пов'язаний з ангармонійними коливаннями структурних елементів полімеру [1].

Проаналізовано з точки зору Дебая [1] процес фонон-фононої взаємодії і показано, що в температурному діапазоні $293\text{K} < T \leq T_g$ при $C_V = \text{const}$, швидкість звуку в системі нелінійно, як і довжина вільного пробігу фононів залежить від температури.

Для випадку ПВБ, ПММА, наповнених нанодисперсним металом, при зниженні температури довжина вільного пробігу фононів l зростає, обумовлює ріст величини коефіцієнта теплопровідності системи. Згідно результатів роботи [1] проведено розрахунки і показано, що кожне нормальне коливання елементу структури переносить енергію і імпульс.

Знаючи експериментальну залежність параметрів структури матеріалу від температури, типу і вмісту наповнювачів у певну полімерну матрицю розраховано величину фононої теплопровідності.

Показано, що фононна теплопровідність реалізується за рахунок акустичних (низько – та високочастотних) фононів, характеристики яких можна направлено регулювати.

ФОТОННИЙ МЕХАНІЗМ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ПОЛІМЕРІВ

Чудовець Я.Б., Колупаєв Б.С.

Рівненський державний гуманітарний університет

На даний час здійснюються спроби дослідити декілька механізмів перенесення енергії в полімерах як конденсованих тілах, зокрема електронний, фононний, фотонний, екситонний, резонансний та інші [1].

Коефіцієнт теплопровідності реального тіла зазвичай вважається рівним сумі окремих його складових, обумовлених різними механізмами переносу.

Розглянуто фотонний механізм теплопровідності, що полягає в передачі енергії електромагнітними хвилями, які випромінюють та поглинають структурні елементи у вигляді фотонів.

Проаналізовано випадок, коли фотон проходить поблизу зв'язаного електрона, взаємодіє з його електричним зарядом, змушуючи його коливатись з частотою ν . Ця взаємодія призведе до того, що фотон зможе зазнати: 1) пружного розсіювання; 2) не пружного розсіювання і 3) повного поглинання.

Процеси поглинання і емісії дають можливість отримати інформацію стосовно рівнів енергії тіла.

Досліджені ПВХ, ПС- системи, що містять низько - та нанодисперсні мінеральні та металеві наповнювачі. Показано, що при $293\text{K} < T \leq T_g$ «фотонна» теплопровідність складає суттєву частину в загальній теплопровідності матеріалу.

Для випадку малих значень коефіцієнта поглинання α :

$$I_q = I_{q_1} - I_{q_2} = \frac{2\sigma_0 n^2 (T_1^4 - T_2^4)}{\frac{1+R_1}{1-R_1} + \frac{1+R_2}{1-R_2} + 2\gamma\delta}. \quad (1)$$

де σ_0 – стала Стефана-Больцмана, n – показник заломлення.

Коефіцієнт фотонної теплопровідності становить :

$$\lambda_{\text{фот}} = \frac{I_q}{\Delta T} = \frac{8\sigma_0 n^2 T^3 \delta}{\frac{1+R_1}{1-R_1} + \frac{1+R_2}{1-R_2} + 2\gamma\delta}. \quad (2)$$

Досліджена залежність величини $\lambda_{\text{фот}}$ від температури та вмісту інгредієнтів.

1. Колупаєв Б.Б., Кленко В.В., Лебедев Е.В. Механизмы теплопереноса в поливинилхлориде и поливинилбутырате // ИФЖ. 2012, т.85 №2, - с.413 - 426.

АМФІФІЛЬНІ ПАР НА ОСНОВІ ПІРОМЕЛІТОВОГО ДІАНГІДРИДУ ДЛЯ ІМОБІЛІЗАЦІЇ ЛІПОФІЛЬНИХ РЕЧОВИН

Хоменко О.І., Федорак Х.І., Когут А.М., Будішевська О.Г., Воронов С.А.

Національний університет "Львівська політехніка",
79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, khomenkoolena@rambler.ru

Синтезовані амфіфільні ПАР – діестери піромелітової кислоти (ДЕПК), які містять ліпофільний фрагмент – алкільний або стеринний замісник і гідрофільний метилполіоксиетиленовий ланцюг (рис.1). Синтез проводили взаємодією піромелітового діангідриду (ПМДА) з монометилним етером поліетиленгліколю (МПЕГ) з наступною взаємодією з первинним аліфатичним спиртом (АС) або холестерином (Хол) (рис.1).

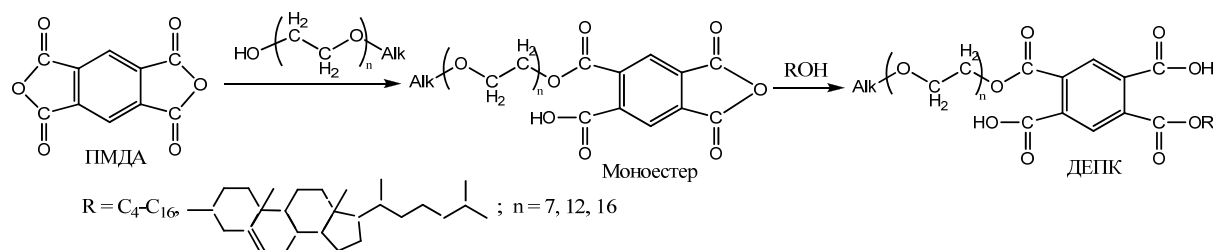


Рис.1. Амфіфільні ПАР - діестери піромелітової кислоти.

Варіювання довжини ланцюгів АС та МПЕГ дозволило регулювати ГЛБ та розчинність ДЕПК у розчинниках з різною полярністю. Унаслідок біфільності нові ДЕПК розчиняються у полярних (водних) і у неполярних середовищах. При цьому ДЕПК формують міцели і міцелярні агрегати, які можуть солюбілізувати гідрофільні речовини у неполярних розчинниках і ліпофільні водонерозчинні речовини у воді.

Зокрема, у водному середовищі (рН 6,5) ДЕПК, одержаний взаємодією ПМДА з цетиловим спиртом (Цет) і МПЕГ-550 (Цет-МПЕГ₅₅₀-ПМДА) ефективно солюбілізує водонерозчинний протипухлинний засіб куркумін. Встановлено, що солюбілізація куркуміну збільшується при зростанні довжини ліпофільного фрагменту і кількості міцел або міцелярних агрегатів у середовищі і, разом з тим, довжина гідрофільної частини ДЕПК суттєво не впливає на кількість солюбілізованого куркуміну.

Встановлено також, що ДЕПК, ліпофільний фрагмент якого представляє собою залишок Хол, у водних середовищах ефективно солюбілізує куркумін.

ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ ЗНИЖЕНОЇ ГОРЮЧОСТІ

Гордієнко В.П., Чиженко Н.П., Гудименко К.В., Мусяца О.Н.

Национальный транспортный университет,
Київ-10, ул. Суворова, 1, chemus@ukr.net

В різних областях техніки, таких як машинобудування, приладобудування, автомобіле- і авіабудування, дорожнє будівництво й т.п., широко застосовуються композитні полімерні матеріали. Підвищення порогу горючості й покращення фізико-механічних властивостей таких матеріалів є актуальною задачею науки і техніки.

Органічні антипірени, використовувані для зниження горючості (підвищення кисневого індексу) полімерних матеріалів, як правило, токсичні й небезпечні для навколишнього середовища. Більш доцільним для цього є застосування добавок неорганічного походження, таких як гідроксиди, карбонати деяких металів. Такі сполуки розкладаються при температурах 400-500°C із поглинанням тепла й виділенням пари води або вуглекислого газу, що сприяє зниженню горючості полімерних матеріалів. Однак, для помітного зниження горючості необхідний вміст добавок у полімері понад 60 мас. %. При цьому полімерний матеріал стає занадто тендітним і його фізико-механічні властивості не задовольняють необхідним вимогам. Для переробки екструзією або литтям під тиском такі матеріали непридатні через високу в'язкість розплаву.

Метою дослідження є одержання композицій на основі промислових марок поліетилену (ПЕ), що переробляються звичайними методами у виробі й володіють зниженою горючістю за рахунок введення оптимальної кількості однієї добавки неорганічної природи зі збереженням високих фізико-механічних характеристик.

Методом гарячого пресування за температури 160°C під тиском 35 МПа протягом 20 хв було виготовлено 28 зразків, 26 з яких містили добавки залізоамонієвих галунів після їхнього спільного помелу з 1 об. % аеросилу (А-200) і мали стабільні розміри часток нанодисперсних розмірів, один зразок ПЕ (без добавок) й один виготовлений з добавкою, що містила $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , стеарат Са, силіконове масло, малеїновий ангідрид (обидва для порівняння). Визначалася межа міцності при розтяганні (σ_p) і відносне подовження при розриві (ϵ_p) зразків; швидкість розтягання становила $6,6 \cdot 10^{-4}$ м/с. Найбільш високим кисневим індексом зі збереженням високих міцнісних і деформаційних властивостей при розтяганні володіють композиції на основі ПЕ, що вміщують (мас. %): до 50 галунів (краще із частинками < 1мкм) і не більше 4 стеарату Са.

ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК СВІТЛОЧУТЛИВОСТІ ТА ФОТОРЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ СИСТЕМ 2-ГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТ- ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН-СОЛІ МЕТАЛІВ

Невидомська Н.Ю., Шекета М.Л.

Національний університет "Львівська політехніка",
79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, *mariya.sheketa@yandex.ru*

Попередніми дослідженнями вивчена комплексотвірна здатність систем 2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА)-полівінілпіролідон(ПВП)-солі металів та її вплив на процеси фотозатвердження даних композицій [1]. Одержані результати дали можливість передбачити, що фотополімеризаційна активність вказаних систем визначається спектральною чутливістю, насамперед, комплексів ПВП- Me^{n+} , а також досліджуваних фотореакційноздатних композицій як можливих однорідних систем.

У роботі вивчали світлочутливість систем 2-гідроксіетилметакрилат - полівінілпіролідон-солі металів та її зв'язок із фотореакційною здатністю даних композицій.

Світлочутливість вказаних систем визначали методом фотоколориметрії. Дослідження водних розчинів комплексів ПВП- Fe^{3+} , ПВП- Fe^{2+} , ПВП- Cu^{+} , ПВП- Co^{2+} показали, що в ультрафіолетовій області найбільш широким (315-370 нм) і найбільш інтенсивним (50-84%) виявилось поглинання комплексу ПВП- Fe^{3+} при вмісті солі заліза (III) 0,02% мас., активність якого у фотополімеризації ГЕМА, згідно попередніх досліджень, була найвищою. Для систем ПВП- Fe^{3+} , ПВП- Fe^{2+} і ПВП- Cu^{+} встановлено значно сильніше поглинання, порівняно з чистим ПВП, як в УФ-, так і у видимій області спектру. Вплив кількості йону металу відмінної природи на світлочутливість комплексів різний. Дослідження світлочутливості систем ГЕМА-ПВП- Me^{n+} показали, що ГЕМА підвищує поглинання в УФ-області композицій з йонами Fe^{2+} , Cu^{+} і Co^{2+} при їх вмісті 0,02% мас. Встановлена майже пропорційна залежність конверсії композицій ГЕМА-ПВП- Me^{n+} від їх світлочутливості в ультрафіолетовій області.

Одержані результати дозволяють прогнозувати здатність до полімеризації композицій ГЕМА-ПВП- Me^{n+} в певній області довжин хвиль УФ-випромінювання при різному кількісному і якісному поєднанні компонентів таких композицій.

1. Шекета М.Л., Сенюра О.І. Комплексоутворення в композиціях 2-гідроксіетилметакрилат-полівінілпіролідон-солі металів та його вплив на фото активність даних систем. // Вісник НУ "ЛП" Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів: Вид-во НУ "ЛП". – 2011. - № 667. С. 412

ОЦІНКА ГНУЧКОСТІ МАКРОМОЛЕКУЛ АМОРФНИХ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ ФРАКТАЛЬНОГО ТА ЕНЕРГЕТИЧНОГО ПІДХОДІВ

Шевчук Т.М.

Рівненський державний гуманітарний університет,
33000, м. Рівне, вул. Остафова 31, *t.shevchuk_81@mail.ru*

Так як полімерні системи є термодинамічно нерівноважними структурами і їх структуроутворення зумовлене нерівноважними процесами, то для досліджень використовують фрактальний аналіз і принципи синергетики.

Полімери складаються із довгих ланцюгових молекул, тому однією із важливих характеристик є гнучкість макромолекули. Розрізняють декілька механізмів гнучкості і описують їх прояви на основі різнорідних модельних підходів. На основі цих підходів між гнучкістю і фрактальною розмірністю встановлений взаємозв'язок :

$$\sigma = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}$$

де d_f – фрактальна вимірність структуроутворень аморфних полімерів і визначається через параметр Пуассона як:

$$d_f = (d-1)(1+\nu)$$

Величина ν є функцією концентрації наповнювача в системі і температури. Зростання гнучкості в області концентрацій 3,0–5,0 об.% зумовлено процесами формування межових шарів.

Виходячи із аналізу енергетичних взаємодій між структурними елементами макромолекул лінійних аморфних полімерів визначали енергетичну жорсткість як:

$$\sigma_1 = \frac{-\frac{1}{4} + \frac{fx^2}{8\varphi_{0_1}} - \frac{qx^2}{12\varphi_{0_1}} + \frac{hx^4}{16\varphi_{0_1}}}{\left(\frac{r_1}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_1}{r}\right)^6}$$

Концентраційна залежність для наповнених систем показує, що в області концентрацій 0,5 – 2,0 об.% наповнювача спостерігається зменшення значень жорсткості макромолекул. Такий характер зміни σ_1 в даній області концентрацій, дає можливість говорити про те, що при введенні наповнювача в такий кількості зростає інтенсивність руху окремих ділянок макромолекул аморфних полімерів. В області концентрацій наповнювача 10,0 – 20,0 об.% наповнювача основну роль відіграють „конкуруючі” ефекти силових полів частинок наповнювача, що приводить до перерозподілу структурних елементів макромолекул, до збільшення їх рухливості, а отже і до зменшення σ_1 .

ПОВЫШЕНИЕ ГИДРАТИРУЕМОСТИ ФОСФОЛИПИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ

Абдурахимова Д.С., Тураев А.С., Турсунов М.Т.

Институт биоорганической химии им. акад. А.С.Садыкова,
dilya-15@mail.ru, dilya1982@gmail.com

В хлопковых маслах, получаемых прессовым и экстракционным способами содержатся различные виды фосфолипидов более 2,0 %, что даёт основание получению и применению в различных отраслях экономики.

Сложность реализации такой технологии в промышленности состоит в том, что получаемые из хлопкового масла фосфатиды содержат госсипол в виде госсифосфатидов, которые не позволяют использовать данный продукт в пищевых целях. Другая трудность состоит в том, что в составе хлопковых масел не зависимо от способа их производства содержится большое количество негидратируемых фосфолипидов. Это также отрицательно сказывается на выходе получаемых фосфатидов и в целом эффективности технологии гидратации хлопковых масел.

Нами, используя сверх высококачественное (СВЧ) электромагнитное излучение исследован процесс гидратации хлопковых масел, полученных прессовым и экстракционным способами, установлены оптимальные его режимы и показатели качества гидратированных масел и фосфатидов. В частности, установлено, что за счёт СВЧ-излучения изменяются полярность дипольные моменты, вязкость и другие показатели компонентов гидратируемых хлопковых масел. Это в свою очередь повысило гидратируемость фосфолипидов хлопкового масла. Выявлено, что СВЧ-излучение хлопковых масел при частоте 2450 МГц в течение 2-5 минут в 10-15 раз ускоряет стадию коагуляции т.е. экспозицию фосфатидов. Это способствует интенсификацию процесса гидратации хлопковых масел и значительному снижению себестоимости получаемых фосфатидов.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод от эффективности СВЧ-излучения при гидратации хлопковых масел, получаемых прессовым и экстракционным способом.

ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО ПОЛИСАХАРИДА ИЗ СЕМЯН *SOPHORA JAPONICA*

Хайтметова С.Б., Нормахаматов Н.С., Тураев А.С.

Институт Биоорганической химии АН РУз,
Ташкент, М. Улугбека-83, xsб75@mail.ru

Полисахариды - важнейшие природные полимеры, которые входят в состав тканей многих растений и животных и обеспечивают структурные, защитные функции растительного и животного организма.

Известно, что водорастворимые полисахариды локализованы в клеточных стенках эндосперма семян и относятся к полифункциональным полисахаридам. Они являются углеводным резервом, регулируют водный режим семени при прорастании и механическую функцию защиты зародыша. Водорастворимые полисахариды широко используются в пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Целью работы является выделение водорастворимого полисахарида холодной и горячей экстракцией из семян софоры японской, произрастающей в Узбекистане.

Выделение водорастворимого полисахарида проводили поэтапно следующим образом:

- семена разделяли на три части: семенную кожуру, зародышевую часть и эндосперм. Далее отделенный эндосперм измельчали. Измельченную ткань кипятили 80% этанолом в течение 1ч с обратным холодильником. Спиртовой экстракт декантировали и высушивали на воздухе;

- холодную водную экстракцию проводили при комнатной температуре. К измельченному эндосперму приливали 500 мл воды и помещали на магнитную мешалку на 10 ч. Экстракт отфильтровали и осадили 2 объемами этилового спирта. Образовался белый осадок, который отфильтровали и высушивали на ротаторном испарителе при температуре 20°C;

- горячую экстракцию проводили на масляной бане. Отжим от холодной экстракции поместили в стакан и долили дистиллированную воду при перемешивании при $t=80^{\circ}\text{C}$ в 3-4 кратном объеме. Выпавший белый осадок профильтровали и промыли спиртом. Полученный водорастворимый полисахарид высушили при $t=20^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, при выделении водорастворимого полисахарида холодной и горячей экстракцией выход продукта составил 45% от массы эндосперма.

ВПЛИВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ НА СТРУКТУРУ ПОЛІАМІДУ-6 В СУМІШІ

Баран Н.М., Земке В.М., Яцульчак Г.В.

Національний університет „Львівська політехніка”,
79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, natabmk@yandex.ru

Сучасне виробництво часто використовує не окремі полімери, а їх суміші, що забезпечує комплекс необхідних властивостей виробів при експлуатації в заданих умовах. Створення суміші двох або більшої кількості полімерів є одним з найпростіших, економічно вигідних методів одержання нових матеріалів зі специфічними властивостями.

Серед таких сумішей перспективу являють полімери конструкційного поліаміду (ПА) у суміші з полярним амфіфільним полімером яким є полівінілпіролідон (ПВП). Ці полімери є термодинамічно сумісні завдяки великій різниці молекулярних мас цих полімерів, спорідненості їх будови внаслідок наявності полярних карбаматних груп ПВП і пептидних полікапроаміду, які беруть участь у міжмолекулярній взаємодії, що сприяє диспергуванню ПВП в розтопі ПА на молекулярному рівні.

В роботі проведено модифікацію поліаміду-6 полівінілпіролідонном із молекулярною масою 12000 ± 2000 методом змішування їх у мурашинокислому розчині з наступним упарюванням розчинника. Для досліджень використовували плівки на основі сумішей ПА-6 – ПВП з різними умовами їх обробки.

Проведені дослідження впливу обробки плівок на їх надмолекулярну структуру, яку характеризували методом диференційно-скануючої калориметрії (ДСК). За результатами ДСК для сумішей ПА-6 – ПВП визначені їх ступінь кристалічності, температурні інтервали та теплота фазових переходів.

Проведеними дослідженнями встановлена можливість формування модифікованих поліамідних однорідних плівок з мурашинокислих розчинів сумішей ПА-6 і ПВП. Підтверджена ефективність модифікації, а також можливість направленою регулювання надмолекулярної структури, фізико-механічних і теплофізичних властивостей плівок від умов їх обробки після формування.

Показано, що модифікація поліамідів полівінілпіролідонном впливає на перерозподіл міжмолекулярних зв'язків в полімері матриці, що призводить до зміни структурних утворень та характеру пакування сегментів макромолекул, характеристик фазових переходів і зростання ступеня кристалічності.

СИНТЕЗ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Черваков О.В., Филинская Т.Г., Герасименко К.О.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
49005, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 8, тел. (0562) 47-24-91, *filinskaya@ukr.net*

Современные технологии получения метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) обуславливают повышенные требования к качеству исходного сырья, как правило, растительного происхождения.

В тоже время, на территории Украины накапливается большое количество жиросодержащего сырья с повышенной кислотностью (больше 25 мг КОН/г), технологии переработки которого практически отсутствуют.

Современные технологии переработки таких жиров в МЭЖК с использованием традиционных щелочных катализаторов являются технологически сложными и сопровождаются образованием большого количества отходов (соапстоков).

Исходя из этого, актуальным является разработка методов переработки жиросодержащего сырья с предварительным понижением его кислотного числа (К.Ч.).

Нами предложен метод синтеза МЭЖК из куриного жира с К.Ч. больше 25 мг КОН/г, путем предварительной этерификации свободных жирных кислот метанолом с применением новых сульфокислотных гетерогенных катализаторов и дальнейшей переэтерификацией в условиях гомогенного щелочного катализа.

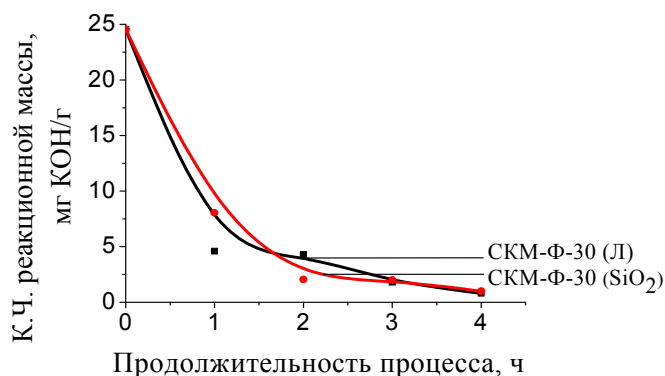


Рисунок - Изменение К.Ч. реакционной массы
в процессе этерификации свободных
жирных кислот метанолом

В качестве катализаторов использовали сшитые продукты конденсации ароматических сульфокислот с формальдегидом, на неорганическом (СКМ-Ф-30(SiO₂)) и органическом (СКМ-Ф-30(Л)) носителях, которые обладают статической обменной емкостью до 2,3 мг-экв/г.

Использование данных катализаторов позволяет провести этерификацию свободных жирных кислот низкокачественного куриного жира до К.Ч. 2 мг КОН/г (рис).

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО СРОДСТВА КОМПОНЕНТОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИЗОЛЕЙ

Ковылин С.В., Емельянов Д.Н.

ФГБОУ ВПО, «Нижегородский Государственный Университет им. Н.И. Лобачевского»,
г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23, kovyilinsv@yandex.ru

При изучении кривых течения пластизолой на основе поливинилхлорида, сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой и метилметакрилата с бутилакрилатом с различными пластификаторами, обнаружен тиксотропный характер течения. Это связано с наличием коагуляционной структуры или агрегированием частиц, зависящим от термодинамического сродства (лиофильности) компонентов.

Обнаружена связь относительной вязкости пластизолой, измеренной при разных скоростях сдвига, от степени лиофильности полимера к пластификатору.

Установлено, что:

1. При изменении энергии Гиббса смешения (ΔG) < 0 (высокая степень лиофильности) система лишена коагуляционной структуры из-за высокой сольватации пластификатором поверхности частиц (со)полимера. Причём система не агрегирована, агрегативно устойчива, свободнодисперсна.

2. При $\Delta G \approx 0$ (средняя степень лиофильности) пластизолъ представляет собой рыхлую, сплошную коагуляционную сетку, частицы соединены между собой непосредственно или через прослойки дисперсионной среды.

3. В области несовместимости (со)полимера с дисперсионной средой ($\Delta G > 0$) вязкость системы низка из-за того, что в ней частицы связаны в довольно плотные агрегаты, которые не могут быть связаны между собой из-за больших расстояний между ними в коагуляционную структуру.

Тот факт, что при большой скорости сдвига пики вязкости исчезают, свидетельствует о том, что упомянутые структурные элементы разрушаются и вязкость определяется, в основном, объёмной долей (со)полимера и наличием сольватных слоёв.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ 2-ГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ ТА ЙОНІВ ЗАЛІЗА (II) НА СТРУКТУРНІ ПАРАМЕТРИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ В РОЗЧИНІ

Фещур Х.І., Гнатчук Н.М., Глушик А.С.

Національний університет «Львівська політехніка»,
79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, *fxrystyna@ukr.net*

Попередніми дослідженнями, проведеними на кафедрі хімічної технології переробки пластмас НУ «Львівська політехніка», встановлені залежності полімеризації високореакційних ПВП-(мет)акрилатних композицій у присутності йонів металів змінного ступеня окиснення [1].

З метою підтвердження взаємодії в системі ПВП-ГЕМА-йон металу та встановлення характеру впливу цієї взаємодії на зміну конформації та структурні характеристики макромолекул ПВП, в роботі були проведені візкозиметричні дослідження розчинів ПВП в присутності мономеру та йонів металу змінного ступеня окиснення. Як розчинники використовували воду та апротонний диметилсульфоксид. Крім характеристичної в'язкості розраховані також структурні параметри макромолекул – коефіцієнт набрякання макромолекулярного клубка, відстань між кінцями ланцюга макромолекул, константу Флорі. Для характеристики гнучкості макромолекул (здатності до конформаційних перетворень) розраховували довжину статистичного, термодинамічного сегменту та кількість ланок в сегменті.

Досліджено конформаційні зміни макромолекул полівінілпіролідону в присутності ГЕМА та йонів заліза (II). Встановлено, що в'язкість розчинів та структурні параметри макромолекулярних клубків ПВП залежать від його молекулярної маси, природи розчинника, концентрації мономеру і йонів металу змінного ступеня окиснення, зміна яких може бути причиною утворення як міжмолекулярної, так і внутрішньомолекулярної взаємодії. За зміною конформаційних параметрів макромолекул ПВП підтверджено утворення комплексоутворення ПВП з ГЕМА та ПВП з Fe^{2+} , причому, встановлено, що ступінь асоціації в основному залежить від співвідношення ГЕМА:ПВП, ГЕМА: Fe^{2+} та природи розчинника.

1. Дослідження полімеризації ПВП-(мет)акрилатних композицій, ініційованої Fe^{n+} . / Гриценко О.М., Гавло І.І., Скорохода В.Й., Суберляк О.В. // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування.- Львів, 2001. - № 426. – С. 68-70.

ВЗАИМОСВЯЗЬ СОСТАВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ И КОМПОЗИТОВ С ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ ПРИ ИХ ОТВЕРЖДЕНИИ, ПИРОЛИЗЕ И ГОРЕНИИ

Мостовой А.С., Плакунова Е.В., Панова Л.Г.

ЭТИ (филиал) ФГБОУ ВПО СГТУ им. Гагарина Ю.А.,
mostovoy19@rambler.ru, xt@techn.sstu.ru

В данной работе для снижения горючести эпоксидных смол использованы трихлорэтилфосфат (ТХЭФ) и полифосфат аммония, содержащие в составе ингибиторы горения (Р и N в АРР-2 и Р и Cl в ТХЭФ), что одновременно со способностью разлагаться в температурном интервале деструкции эпоксидного полимера делает их эффективными замедлителями горения (ЗГ) для коксообразующего эпоксидного полимера.

Изучено влияние ЗГ на кинетику процесса отверждения, установлен механизм коксообразования, определены теплозащитные свойства (ТЗС) кокса и его структура.

Изучением ТЗС кокса эпоксидной смолы, не содержащей ТХЭФ, показано, что формирование кокса происходит медленно, а сам кокс, образующийся в результате реакции, обладает низкими ТЗС (температура на тыльной стороне образца через 150 с – 114 °С). Для композиций на основе эпоксидной смолы, содержащей 10, 20, 30 масс. ч. ТХЭФ характерны более высокие скорости формирования и роста кокса, а сам кокс обладает более высокими ТЗС и эффект влияния возрастает с увеличением содержания ТХЭФ (температура на тыльной стороне образца через 150 с – 92, 85 и 68 °С, соответственно). Установлено, что существует корреляция между содержанием в композиции ТХЭФ и ТЗС коксов, образующихся при горении этих композиций. Показатель воспламеняемости – кислородный индекс (КИ) возрастает с 19 до 23, 26, 30 % объемных с увеличением содержания в компаунде ТХЭФ до 10, 20 и 30 массовых частей, соответственно. То есть, чем выше ТЗС коксов, тем ниже горючесть композиции.

При введении в состав эпоксидной композиции одновременно ТХЭФ и АРР-2 возрастают устойчивость к изгибающим и ударным нагрузкам, и обеспечивается снижение горючести, о чем свидетельствует увеличение КИ с 19 до 36 % объемных.

В результате проведенных исследований разработаны составы компаундов с высокими механическими свойствами, относящиеся к классу трудностгораемых, изучена кинетика процесса отверждения эпоксидного композита – установлено индивидуальное и совместное влияние ТХЭФ и АРР-2 на кинетику процесса отверждения эпоксидного олигомера и процессы пиролиза.

ОДЕРЖАННЯ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРНИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА

Моравський В.С., Стиранка І.М.

Національний університет „Львівська політехніка”,
79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, vmoravsky@gmail.com

Вторинна переробка полімерних матеріалів на даний час є актуальною проблемою оскільки дозволяє не лише збільшити коефіцієнт використання сировинних ресурсів, але і істотно зменшити забруднення навколишнього середовища. Наявність значної кількості відходів на підприємствах з переробки полімерів, змушує шукати срособи їх вторинного використання. Найпростішим методом утилізації наявних відходів видається створення композиційних матеріалів завдяки одержанню технологічних сумішей на їх основі.

В роботі для одержання конструкційних матеріалів було використано відходи поліетилентерефталату (ПЕТФ) на основі вживаної тари та листів етролу, який використовується для виготовлення сувенірної продукції. Суміш одержували змішуванням на одношнековому екструдері з наступним подрібненням екструдованих стренг. Вміст етролу в композиції становив 5 – 95%.

Проведені дослідження з впливу етролу на реологічні властивості ПЕТФ показали, що найбільш технологічними є композиції з вмістом етролу 15 – 30%, для яких значення показника текучості розтопу дозволяє переробляти одержані матеріали методом лиття під тиском на стандартному обладнанні. Вплив етролу також проявляється у зменшенні водопоглинання та величини технологічної усадки, яка знижується практично у 2 рази при вмісті етролу 30%. Введення етролу суттєво впливає на поведінку поліетилентерефталату під навантаженням, зникає границя пластичності при розтягуванні і для композицій стає характерною пружна деформація в межах 3 – 4% при границі міцності 55 – 70 МПа. Це, очевидно, можна пояснити змінами в структурі поліетилентерефталату, який під впливом етролу втрачає здатність до кристалізації, що підтверджується проведеними рентгеноструктурними дослідженнями.

Таким чином, на основі проведених досліджень, можна зробити висновок, що розроблені матеріали на основі вторинного ПЕТФ за своїми технологічними та експлуатаційними показниками можуть бути використані для виготовлення виробів конструкційного призначення. За результатами досліджень можна рекомендувати матеріал, що складається з 70% вторинного поліетилентерефталату та 30 % відходів листового етролу.

Робота виконана в рамках гранту FP7-PEOPLE-2010-IRSES: Co-EXIN (269177)

ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНІ КОМПОЗИЦІЇ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ З ГІДРАТНИМ ВАПНОМ

Шепінько А.І., Якимечко Я.Б., Волошинець В.А.

Національний університет «Львівська політехніка»,
Львів, вул. С. Бандери, 12, *yayakym@gmail.com*

Полівініловий спирт (ПВС) використовують для формування плівок, волокон, композицій. Водночас значний інтерес представляє його використання в органо-мінеральних композиціях, у яких він є стабілізуючим та в'язучим компонентом.

У поданій роботі ПВС використовували у водних композиціях з гідратним вапном, додатково диспергованим на вібро-механічній установці. Отримані колоїдні композиції з розміром частинок від 200 до 1000 нм використовували для нанесення тонкошарового фарбового покриття. Збільшення ступеня дисперсності гідратного вапна пришвидшувало карбонізацію покриття, покращувало його механічні властивості.

ПВС сприяв стабілізації колоїдних систем з гідратним вапном, формуючи сольватні захисні оболонки навколо дисперсних частинок. Крім того, на перших стадіях формування та карбонізації, ПВС стабілізував покриття, збільшуючи його міцність. Виявлено, що ПВС забезпечив підвищену стійкість до дії деструктивних чинників та довговічність тонкошарових покриттів. Більша волого- та паропроникність отриманого покриття, порівняно з полі(мет)акрилатними та полівінілацетними покриттями, зумовлена концентраційним та хімічним чинниками, що відкриває перспективи його застосування у будівельній галузі.

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ НАНОРОЗМІРНИХ МЕТАЛІВ В ПРИСУТНОСТІ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІМЕРІВ

Масюк А.С., Левицький В.Є.

Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна, mas.system@mail.ru

Полімерним композиційним матеріалам з металовмісними наповнювачами притаманний комплекс специфічних властивостей: підвищена електропровідність та теплопровідність, висока антимікробна активність, каталітична активність тощо, що відкриває нові можливості їхнього практичного застосування. При цьому, найбільше зацікавлення викликають композити з наповнювачами на основі нанорозмірних металів.

У даній роботі встановлено, що для одержання нанорозмірних металів як наповнювачів для композитів перспективними є реакції відновлення та термолізу простих або комплексних сполук металів в присутності полімерних стабілізаторів: полівінілпіролідону (ПВП) і полівінілового спирту (ПВС). При цьому утворюються стабільні в часі до окиснення і агломерації нанорозмірні частинки металу.

Для одержання нанорозмірних дисперсних металів були використані реакції термолізу ацетатів таких металів, як Cu, Co, Ni, оскільки вони відзначаються доступністю, регульованим утворенням нетоксичних газоподібних продуктів під час розкладу, розчинністю в органічних середовищах. Для підвищення ефективності процесу були використані: як реакційне середовище – гліцерин, що здатний утворювати комплекси з даними металами, як стабілізатори – поверхнево активні полімери ПВП і ПВС. Встановлено, що термічний розклад солей металів в присутності гліцерину відбувається при значно нижчій температурі (140 – 150 °C) із більшою швидкістю.

Реакції відновлення проводили у полімервмісних водних середовищах, використовуючи як донор йонів металів їхні солі. Як відновник використовували формальдегід. Збільшення концентрації відновника призводить до підвищення швидкості реакції. При цьому, відчутне пришвидшення спостерігається в області малих концентрацій з підвищенням температури і рН. Виявлено, що рН середовища, молекулярна маса та тип стабілізатора, температура процесу, концентрація реагентів суттєво впливають на розмір та дисперсність нанорозмірних частинок металів. Збільшення концентрації полімерного стабілізатора і його молекулярної маси призводить до зменшення середнього розміру частинок.

Стабілізовані полімерами частинки металів можуть бути використані як наповнювачі для провідних та антистатичних лаків і ґрунтівок, а також для наповнення термопластів електротехнічного призначення з спеціальними властивостями.

УЧЕТ АДсорбЦИОННОГО фАКТОРА В МОДЕЛИ ПРОПИТКИ ВОЛОКНА СВЯЗУЮЩИМ

Косарев А.В., Студенцов В.Н.

ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77, aleteia@inbox.ru

Одним из существенных факторов, определяющих технологическое качество композиционного материала на основе полимерного связующего является способность последнего к адсорбции на развитой поверхности армирующего компонента. Настоящая работа посвящена определению равновесных термодинамических характеристик процесса адсорбции олигомерной смолы на армирующем компоненте.

Установлено, что отношение концентраций смолы, адсорбированной на армирующем волокне, и смолы в исходном растворе, связано с массовой (ω) и объемной (φ) долями адсорбированной олигомерной смолы следующим образом:

$$\frac{C_{\text{ads}}}{C_0} = \frac{\omega}{\varphi}, \quad (1)$$

В рамках предлагаемого модельного подхода на основе изотермы адсорбции Ленгмюра показано, что константа равновесия процесса адсорбции олигомерной смолы на армирующем волокне определяется соотношением:

$$K = \frac{N_A m_{\text{res}+f} \Omega}{(M_{\text{res}} m_f S_{y\partial} - N_A m_{\text{res}+f} \Omega) C_{0p}}, \quad (2)$$

где m_f , $m_{\text{res}+f}$ – значения масс смолы в исходном растворе и в адсорбированном состоянии соответственно; Ω – эффективное сечение молекулы адсорбирующейся смолы; $S_{y\partial}$ – удельная поверхность адсорбента; C_{0p} – концентрация олигомерной смолы, отвечающее состоянию равновесия адсорбции и соответствующее выходу на плато зависимости $C_{\text{ads}}/C_0 = f(C_0)$.

Результаты работы могут применяться для решения задач химической технологии, связанных с процессами синтеза и исследования свойств композиционных материалов на полимерной основе.

**СИНТЕЗ МАКРОФОТОІНІЦІАТОРА
НА ОСНОВІ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-ко-МАЛЕЇНОВИЙ АНГІДРИД
З ПРИЩЕПЛЕНИМИ ФРАГМЕНТАМИ
2-ІЗОПРОПІЛОКСИ-1,2-ДИФЕНІЛ-1-ПРОПАНОН-3-ОЛУ**

Огар Г., Долинська Л., Шевчук О., Токарев В.

Кафедра органічної хімії Національний університету «Львівська Політехніка»,
вул. С. Бандери, 12, Львів 79013, Україна, *galunaogar@gmail.com*

На сьогоднішній день існує значна потреба у композиційних матеріалах, що швидко отверджуються при кімнатній температурі, але можуть тривалий час зберігати життєздатність за нормальних умов. Такі матеріали потрібні, зокрема, для стоматології, поліграфії, мікроелектроніки, тощо. Ця задача вирішується створенням полімерних матеріалів, що містять у своєму складі фотоініціатори та тверднуть під УФ опромінюванням кварцової лампи або лазера.

Як фотоініціатори значний теоретичний і практичний інтерес представляють полімерні фотоініціатори. Полімерні фотоініціатори мають низку переваг порівняно з низькомолекулярними, оскільки крім ініціюючих вони можуть також виявляти поверхнево-активні, адсорбційні, загущуючі властивості.

У представленій роботі показано синтез макрофотоініціаторів на основі 2-ізопропілокси-1,2-дифеніл-1-пропанон-3-олу (похідного бензоїну) і порівняння їх ініціюючих властивостей з вихідним 2-ізопропілокси-1,2-дифеніл-1-пропанон-3-олом та бензоїном. Синтез макрофотоініціаторів здійснювали реакцією полімераналогічного перетворення оліго(метилметакрилат-ко-малеїнового ангідриду) при взаємодії з 2-ізопропілокси-1,2-дифеніл-1-пропанон-3-олу за механізмом ацилювання спиртів ангідридами.

Структуру отриманого продукту підтверджували методами ІЧ- та УФ-спектроскопії. Фотоініціюючі властивості синтезованого продукту оцінювали за результатами отвердження фотополімерної композиції на основі поліестерної смоли ПЕ-246 та олігоестеракрилату ТГМ-3. Показано його вищу ініціюючу властивість, ніж для класичного фотоініціатора бензоїну.

Таким чином, в результаті проведеної роботи нами отриманий новий макрофотоініціатор на основі оліго(метилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид) з прищепленими фрагментами 2-ізопропілокси-1,2-дифеніл-1-пропанон-3-олу, показано суттєве підвищення його ефективності у порівнянні з бензоїном для отвердження фотополімерних композицій і покращення їх фізико-механічних властивостей.

КОПОЛІМЕРИ ДЕКСТРАН-Щ-ПОЛІАКРИЛАМІД/ПОЛІАКРИЛОВА КИСЛОТА ЯК НОСІЇ ПРОТИРАКОВИХ ПРЕПАРАТІВ

Безуглий М.Ю.¹, Куцевол Н.В.¹, Телегєєва П.Г.^{1,2},
Єфременко Д.С.^{1,2}, Телегєєв Г.Д.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/1, nikolay_bezugliu@ukr.net

² Інститут молекулярної біології і генетики НАН України

Розгалужені полімерні системи зі щіткоподібною структурою макромолекул, а особливо щітки-поліелектроліти, можуть використовуватись для синтезу “розумних” (smart) матеріалів, властивості яких різко змінюються під впливом зовнішніх факторів. Такі полімери знаходять своє застосування при створенні терапевтичних препаратів пролонгованої дії, як наноконтейнери для транспорту та вивільнення водорозчинних ліків або для транспорту ДНК в генній інженерії.

Було синтезовано прищеплені кополімери декстран-поліакриламід зіркоподібної архітектури, що відповідають теоретичній моделі сферичної полімерної щітки та досліджено їх фізико-хімічні властивості і особливості поведінки в розчині. Шляхом полімер-аналогічних перетворень було одержано системи декстран-щ-(поліакриламід/поліакрилова кислота). Синтезовані похідні були охарактеризовані методами потенціометричного титрування, гель-проникаючої хроматографії, ЯМР та ІЧ спектроскопії, віскозиметрії.

Показано, що ступінь конверсії амідних груп в карбоксилатні залежить від початкової внутрішньомолекулярної структури полімеру і є значно вищим для розгалужених полімерів у порівнянні з лінійним ПАА. Це може бути зумовлено вищою локальною концентрацією функціональних груп в розгалуженому полімері.

Було встановлено, що фагоцитуючі клітини (мишачі макрофаги J774) поглинають макромолекули полімеру. Оцінювали життєздатність клітин (фарбування трипановим синім), фагоцитарні число та індекс. Фагосоми візуалізувались акридином оранжевим, рівень супероксид радикалів в клітині оцінювали НСТ-тестом. Протестовані наночастинки не були цитотоксичними, це дозволило перейти до їх “навантаження” препаратами, здатними пригнічувати ракову клітину, зокрема препаратами платини.

Взаємодією кополімерів з розчинами цис-платину одержано платиновмісні комплекси. Синтезовані комплекси досліджено методом ІЧ спектроскопії та сиспектроскопії в УФ та видимій області спектру. Вони тестуються в системі *in vitro* та *in vivo*.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗГАЛУЖЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ ДЕКСТРАН-ш-(ПОЛІАКРИЛАМІД/ПОЛІАКРИЛОВА КИСЛОТА)

Безуглий М.Ю., Куцевол Н.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/1, nikolay_bezugliy@ukr.net

На сьогоднішній день практично не досліджено особливості процесу хімічної модифікації прищеплених кополімерів. Насамперед це стосується кополімерів з прищепленими поліакриламідними ланцюгами. Гідролізом таких сполук можна не лише синтезувати поліелектроліти розгалуженої будови, але і отримати додаткову інформацію про внутрішньомолекулярну структуру вихідного неіоногенного кополімеру.

Досліджено перебіг реакції лужного гідролізу для розгалужених зіркоподібних кополімерів Декстран-Поліакриламід (Д-ПАА_n) з 5 та 20 прищепленими ланцюгами до декстранів з $M_w = 2 \times 10^4$ (Д20) та $M_w = 7 \times 10^4$ (Д70) г/моль. Час гідролізу становив 7,5; 15; 30 та 60 хвилин. Вміст іоногенних ланок в складі макромолекул модифікованого полімеру визначали потенціометричним титруванням. Результати досліджень наведено в таблиці:

Ступінь гідролізу кополімерів Д20-ПАА_n, Д70-ПАА_n та ПАА при різному часі проведення реакції

Зразок	А, %			
Час гідролізу, хв.	7.5	15	30	60
Д70-ПАА5	27	32	35	43
Д70-ПАА20	33	34	37	52
Д20-ПАА5	19	31	35	40
Д20-ПАА20	20	21	36	50
ПАА	-	21	28	34

Концентраційна залежність $\eta_{\text{прив.}}$ для неіонгенних зразків розгалужених кополімерів Д-ПАА_n має класичний вигляд. Проте для аніонних похідних кополімерів Д-ПАА_n виявлено відсутність поліелектролітного ефекту, що свідчить про максимально розгорнуту конформацію прищеплених ланцюгів при появі на них заряду, яка не змінюється при розведенні розчину. Цей висновок був підтверджений при вивченні аніонних похідних кополімерів Д-ПАА_n методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК). Показано що на термограмах ДСК відсутня температура склування, яка спостерігалась для неіоногенних зразків, а при збільшенні температури до певної межі починається процес термодеструкції полімеру. Таким чином встановлено, що полімерні ланцюги розгалуженого поліелектроліту є гранично випрямленими і жорсткими.

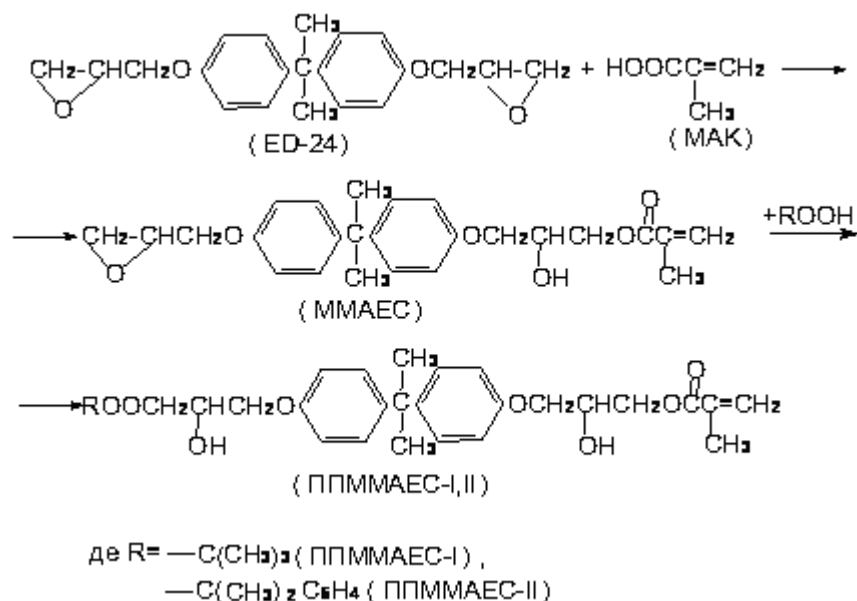
РЕАКЦІЙНОЗДАТНІ ПОХІДНІ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ ЕД-24

Яцишин О.І.

НУ «Львівська політехніка»,
м.Львів, Україна, oijazyshyn@gmail.com

Олігомерні продукти, які містять у своїй структурі різні за природою функційні групи, знаходять застосування як активні добавки до полімерних композиційних матеріалів.

У роботі запропоновано отримувати на основі епоксидної смоли ЕД-24 олігомер, який одночасно містить пероксидну і гідроксильну групу та метакрилатний фрагмент за рівнянням:



Синтез пероксидних похідних монометакрилату епоксидної смоли ЕД-24 (ППММАЕС I і ППММАЕС II) проводили у дві стадії. На першій стадії з урахуванням необхідності збереження вільної епоксидної групи отримували монометакрилат епоксидної смоли ЕД-24 (ММАЕС). Отриманий продукт характеризувався молекулярною масою (M_n) 375 г/моль та епоксидним числом (е. ч.) 10,8%. Синтезований ММАЕС надалі використовували для синтезу ППММАЕС-I і ППММАЕС-II. З метою встановлення умов протікання реакції між ММАЕС і трет-бутил-гідропероксидом (ТБГП) вивчено вплив природи та кількості каталізатора, співвідношення вихідних речовин, природи розчинника та температури процесу на швидкість протікання такої реакції.

Структура синтезованих ППММАЕС-I і ППММАЕС-II була підтверджена хімічними та ІЧ-спектроскопічними методами аналізів.

Синтезовані продукти вивчені як активні компоненти епокси-олігоестеракрилатної суміші на основі епоксидної смоли ЕД-20 та олігоестеракрилату ТГМ-3.

Робота виконана під керівництвом проф. Братичака М.М.

СИНТЕЗ СІТЧАСТИХ «НЕІЗОЦІАНАТНИХ» ПОЛІГІДРОКСИУРЕТАНІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОНОВЛЮВАНОЇ СИРОВИНИ

Літвінов Д.О., Пантелеєва Л.В., Калкаманова О.С., Чешко А.О., Каратєєв А.М.

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",
Україна, 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21, panteleva@kpi.kharkov.ua

Синтез «неізоціанатних» поліуретанів (ПУ) реакцією циклокар-бонатів з ді(полі)амінами – це сучасна екологічно сприятлива технологія, яка має суттєві переваги перед класичною технологією синтезу ПУ із застосуванням високо токсичних діізоціанатів.

Мета наших досліджень – одержання сітчастих «неізоціанатних» полігидроксиуретанів на основі поновлюваних джерел сировини (4-(фурфурилоксиметил)-1,3-діоксолан-2-он, фурановмісного цикло- карбонат (ФЦК) – продукт взаємодії фурфурилгліцидного етеру (ЕФУ) з CO_2) – реакцією Дільса-Альдера між біс-малеїмідом (БМІ) на основі гексаметилендіаміну (ГМДА) та бі- і трифункціональними фурановмісними гідроксиуретанами (БФГУ і ТФГУ).

Синтез ТФГУ і БФГУ проводили у 2 стадії:

ТФГУ: I – реакція уретаноутворення між етилендициклокарбонатом і ГМДА (у мол. співвідношенні 5:6); II – реакція кінцевих $-\text{NH}_2$ груп одержаного олігогидроксиуретану з ФЦК (у мол. співвідношенні 1:2).

БФГУ: I – реакція уретаноутворення між ФЦК і діетилентетраміном (ДЕТА) (у мол. співвідношенні 2:1); II – реакція вторинної $-\text{NH}$ групи ДЕТА з ЕФУ (у мол. співвідношенні 1:1).

Контроль реакції уретаноутворення здійснювали методом ІЧ-спектроскопії – зсув смуги поглинання 1791 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ цикло- карбонатної групи) в 1709 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ уретанової групи).

На основі синтезованих ТФГУ, БФГУ та БМІ при їх різних моль-них співвідношеннях одержані сітчасті полігидроксиуретани та визначені фізико-механічні властивості покриттів: міцність при ударі – 30-45 см; еластичність при згинанні – 1 мм; твердість – 0,55-0,68 ум. од. Найвищу твердість мають покриття на основі ТФГУ та БМІ; найбільшу міцність при ударі – на основі ТФГУ, БФГУ та БМІ. Визначено вміст гель-фракції: 80-95% (в ацетоні) і 9-17% (в диметилацетаміді); найвищий вміст гель-фракції у полімерів на основі ТФГУ і БМІ. Низький вміст гель-фракції у високо киплячому диметилацетаміді свідчить про термооборотність синтезованих сітчастих полігидроксиуретанів за рахунок протікання ретродієнової реакції.

МОРФОЛОГІЯ ПОЛІАНІЛІНОВИХ ШАРІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНО ОСАДЖЕНИХ НА ПОВЕРХНІ ЕЛЕКТРОДІВ З АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ

Демчина І.І., Яцишин М.М., Бойчишин Л.М., Пелех Н.М.

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна, *m_yatsyshyn@franko.lviv.ua*

Пошук нових методик та матеріалів для одержання плівок електро-провідних полімерів (ЕПП) вимагає розширення переліку електродних матеріалів для електрохімічного окиснення мономерів. Алюміній та сплави на його основі як кристалічні, так і аморфні слугують підходящими субстратами для нанесення ЕПП [1]. Специфічність такого роду матеріалів полягає в наявності на їх поверхні природно сформованих оксидних плівок.

Потенціодинамічне окиснення аніліну (Ан) на поверхнях аморфних металевих сплавів (АМС) складу $Al_{87}Ni_8[PЗМ]_5 - [PЗМ] - Y, Ce, Dy$ і Gd у водних розчинах H_2SO_4 , призводить до утворення мікроструктурованих плівок поліаніліну (ПАН) з високорозвиненою поверхнею. Природа РЗМ впливає на характер піка окиснення Ан, окисно-відновних перетворень ПАН при розгортанні потенціалу та морфологію одержаних полімерних шарів.

Аналіз зображень скануючого електронного мікроскопа (РЕММА-102-02) поверхонь ПАН покритих засвідчує, що їхня морфологія є різною. Найбільш однорідно мікроструктурованою є плівка ПАН на поверхні $Al_{87}Ni_8Y_5$ електрода, яка має мікрогранульний характер [2-3]. В інших випадках поверхня електродів покрита неоднорідною плівкою ПАН із дендритами різної форми та розмірів. Порівняно електрохімічне окиснення Ан та окисно-відновні перетворення ПАН на поверхні електродів із АМС різних складів та поверхні алюмінієвого електрода у процесі потенціодинамічного розгортання потенціалу і встановлено причини відмінності від аналогічних процесів на звичайних металевих електродах. Характер анодного піка окиснення Ан та піків окисно-відновних перетворень ПАН зумовлений природою оксидних поверхневих плівок.

1. Яцишин М., Демчина І., Ковальчук Є. Електрохімічне осадження поліаніліну на металевих субстратах. Морфологія та структура плівок // Праці НТШ. Сер. Хемія і біохемія. – 2011. – Т. 28. – С. 28-39.
2. Яцишин М.М., Бойчишин Л.М., Ковальчук Є.П. [та ін.] Морфологія плівок поліаніліну на поверхні аморфного металевих сплаву $Al_{87}Y_8Ni_5$ // Хімія, фізика і технологія поверхні. – 2012. – №1. – С. 74-82 с.
3. Яцишин М.Н., Бойчишин Л.М., Демчина І.І., Носенко В.К. Электрохимическое окисление анилина на поверхности аморфного металлического сплава $Al_{87}Ni_8Y_5$ // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, №5. – С. 551-558.

ГІДРОГЕЛЕВІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ З ФЕРОМАГНІТНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ

Дудок Г., Семенюк Н., Жура А., Скорохода В.

Кафедра хімічної технології переробки пластмас,
Національний університет "Львівська політехніка",
м. Львів, вул. С. Бандери, 12, 79013, *galyna_lukan@ukr.net*

Гідрогелі ефективно застосовують у медичній практиці для виготовлення імплантів, замінників шкіри, офтальмологічних елементів, гемодіалізних мембран тощо. Однак у цілому ряді випадків, де гідрогелі ще могли б застосовуватись, вони не відповідають вимогам з погляду експлуатаційних властивостей. Це стосується, зокрема, надання гідрогелям електропровідних та феромагнітних властивостей.

Об'єктом наших досліджень є гідрогелеві композиційні матеріали, наповнені феромагнітними частинками з розмірами від мікро- до нанометрів, які завдяки малим розмірам наповнювача мають значно кращі та однорідніші електричні, магнітні та інші експлуатаційні властивості. Такі композити, залежно від призначення і умов експлуатації, отримували як блоковою, так і дисперсійною матричною полімеризацією (мет)акрилових естерів у присутності полівінілпіролідону. Як магніточутливі та струмопровідні компоненти використовували наповнювачі різної дисперсності, зокрема (бі)метали на основі Fe, Zn, Cu, Ni, Co та тонкодисперсний колоїд Fe₃O₄. Феруму оксид отримували хімічним осадженням його солей з водного розчину амонію гідроксидом, біметалеві частинки – осадженням металів із водних розчинів їх сульфатів на частинках феруму. З використанням методу рентгеноспектроскопічного мікроаналізу визначено склад біметалів та кількісну залежність його від умов осадження.

Досліджено вплив природи наповнювачів на перебіг полімеризації і формування структури полімерів. Виявлено ефективне ініціювання полімеризації з використанням біметалевих частинок та розраховані основні кінетичні параметри процесу. Низькі значення енергії активації дають змогу здійснювати полімеризацію за невисоких, у т.ч. і кімнатних, температур без використання традиційних пероксидних та азоініціаторів.

НАПОВНЕНІ ГІДРОКСІПАТИТОМ СРІБЛОВМІСНІ КОМПОЗИТИ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

Семенюк Н.Б., Костів У.В., Дудок Г.Д., Скорохода В.Й.

Кафедра хімічної технології переробки пластмас,
Національний університет "Львівська політехніка",
м. Львів, вул. С.Бандери, 12, 79013, vskorohoda@yahoo.com

Біологічно активні полімерні композити, наповнені неорганічним наповнювачем гідроксіпатитом, інтенсивно досліджуються як матеріали для регенерації кісткової тканини та її реконструкції. Перевагами таких полімерних біоматеріалів порівняно з металевими або керамічними є простота виготовлення з них імплантантів, що мають різні і складні форми, відносно невисока вартість і добрі експлуатаційні властивості, які можна ціленаправлено змінювати.

Подаються результати досліджень закономірностей одержання пористих композитів полімеризацією метакрилових естерів (2-гідроксіетилметакрилату та гліцидилметакрилату) у присутності полівінілпіролідону різної молекулярної маси та гідроксіпатиту. Досліджено процес пороутворення в композиційних матеріалах під дією пороутворювачів та стабілізаторів піни різної природи. Як пороутворювачі були використані хлороформ, метилен хлористий, циклопентан, гексан, амонію і натрію гідрокарбонат та кальцію хлорид, як стабілізатори піни – желатин, полівініловий спирт, гліцерин та поліетиленгліколь різної ММ. За результатами виконаних досліджень найкращими серед перелічених пороутворювачів є циклопентан, амонію та натрію гідрокарбонат, стабілізатором піни – гліцерин та ПЕГ-1500.

Досліджено кінетику полімеризації, розраховано основні кінетичні параметри та запропоновано топологічну схему реакції. Встановлено вплив вихідного композиційного складу та умов синтезу на структуру і склад кополімерів. Гідроксіпатит пришвидшує полімеризацію композицій і активно впливає на формування пористої структури та властивості композитів. Без гідроксіпатиту отримати спінений матеріал не вдалося, навіть за наявності оптимальної кількості спінюючого агента.

Із метою надання композитам антибактеріальних властивостей під час їх формування отримували наночастинки срібла реакцією відновлення аргентуму нітрату третинним нітрогеном полівінілпіролідону у темряві. З використанням СЕМ підтверджено наявність у синтезованих композитах розвинутої мікро- та макропористої структури, що передбачає ефективне проростання їх кістковою тканиною.

ВИВЧЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ВИГОТОВЛЕННЯ ХІТОЗАНОВИХ ПЛІВОК ТА КІНЕТИКИ ЇХ НАБРЯКАННЯ

Куриленко Ю.М., Солодовнік Т.В.

Черкаський державний технологічний університет,
Україна, м. Черкаси, бульвар Шевченка, 460, тел. 73-02-53, juli-kovtun@mail.ru

Хітозан – це природний амінополісахарид, лінійна структура якого складається з D-глюкозамінних мономерів, з'єднаних β -1,4-зв'язками. Широке застосування хітозану в різних галузях промисловості, в тому числі в якості сировини для виготовлення плівок, мембран та волокон пов'язане з різноманітним використанням хітозанових плівок, особливо в медицині, сільському господарстві, ветеринарії, біотехнології, харчовій, парфумерно-косметичній і целюлозно-паперовій промисловості. Хітозанові плівки характеризуються природним походженням сировини, біосумісністю та бактерицидністю, нетоксичністю, високими сорбційними властивостями по відношенню до води, іонів металів, органічних речовин.

Метою нашої роботи було одержання хітозанових плівок та дослідження процесів їх набрякання. Для виготовлення плівок сухим способом використовували хітозан молекулярної маси 400000, зі ступенем деацетилювання (СД) 74,5% (виробництва фірми Aldrich). Формувальні розчини готували на основі 2% розчину хітозану в 2% водному розчині ацетатної кислоти при перемішуванні на магнітній мішалці впродовж 15 хвилин. Формування плівок здійснювали в чашках Петрі.

Плівки висушували в температурному інтервалі від 20°C до 25°C впродовж 72 годин. Для видалення залишкової кислоти та переведення з сольової форми (С-форма) в основну форму (О - форма) плівки обробляли 2М розчином NaOH впродовж однієї години, після чого проводили промивання дистильованою водою до нейтрального середовища та висушування на поліетиленовій підложці.

В результаті дослідження кінетики набрякання хітозанових плівок встановлено, що зменшення рН водних розчинів призводить до збільшення ступеня набрякання і повного розчинення плівки за 24 години при рН=1,0. На нашу думку даний факт є наслідком іонізації аміногруп хітозану в кислому середовищі, яка веде до збільшення густини заряду на молекулярному ланцюзі, завдяки чому ланцюг розгортається та сольовується. Навпаки у нейтральному (рН=5,5) та лужному (рН=6,4) середовищі спостерігається компактна конформація хітозану, що супроводжується зменшенням ступеня набрякання.

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ КОМПОЗИЦІЙ ГЕМА-ПВП У ПРИСУТНОСТІ ДРІБНОДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ

Галишин О.З., Мельник Ю.Я., Дзяман І.З., Нечай Я.Р.

Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013; suberlak@polynet.lviv.ua

Створення гідрогелевих композитів з різними наповнювачами для доставки ліків і заміни біологічної субстанції є важливим і перспективним напрямком хімії і технології високомолекулярних сполук. Такі матеріали мають спеціальні властивості, які притаманні як полімерній матриці, так і наповнювачу. Гідрогелеві плівки на основі прищеплених кополімерів 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) і полівінілпіролідону (ПВП) ефективно використовуються в медицині, зокрема, як мембрани, дифузійні матриці і носії лікарських препаратів [1].

Досліджено кінетику полімеризації композицій ГЕМА-ПВП у водному середовищі в присутності наповнювачів органічної ("Сферогель" на основі прищеплених кополімерів метакрилових естерів) та неорганічної (гідроксиапатит, аеросил, каолін) природи і обчислено параметри радикальної полімеризації: швидкість полімеризації, константи швидкостей, порядки реакції за ініціатором і мономером, енергії активації.

Встановлено, що введення наповнювачів у вихідну композицію ГЕМА-ПВП збільшує швидкість полімеризації і "граничну" конверсію мономеру. Використання наповнювача "Сферогелю" збільшує порядки реакції за ініціатором, за мономером і знижує енергію активації полімеризації у порівнянні з полімеризацією ГЕМА-ПВП у присутності гідроксиапатиту.

Досліджено склад кополімерів, ефективність і ступінь прищеплення ПВП залежно від умов синтезу. Встановлено, що при формуванні гідрогелевих композитів, наповнених "Сферогелем" ефективність і ступінь прищеплення ПВП знижується.

Виконані досліджень використані для розроблення технологічних режимів одержання композиційних матеріалів на основі прищеплених кополімерів ГЕМА-ПВП із регульованими властивостями, які придатні для застосування у медицині.

1. Мельник Ю.Я., Галишин О.З., Скорохода В.Й., Суберляк О.В. Гідрогелеві мембрани на основі кополімерів полівінілпіролідону. Особливості технології формування // Хімічна промисловість України. - 2009. - № 4 (93). - С. 26-31.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРО- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ИОНИТОВ СВЯЗАННЫХ С МАТРИЦЕЙ ЧЕРЕЗ ФЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

Назаров Б.Б., Бекчанов Д.Ж., Каримов М.М.

Национальный Университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
jolly2503@bk.ru

С целью получения селективных сорбентов были синтезированы иониты имеющие остатки соответственно сульфониловой и фосфиновой кислот связанных полимерной матрицей через фенильную группу. Серосодержащие иониты представляют из себя светло-коричневые, а фосфорсодержащие иониты темно-коричневые гранулы плотностью 1,345 г/см³ и средним размером частиц 29 мкм. Идентификацию синтезированных ионитов проводили снятием ИК-спектров исходных и получаемых продуктов, а также титриметрическим методом.

В зависимости от концентрации модифицирующего реагента, температуры и времени проведения реакции, получаемые иониты обладали статической обменной емкостью по NaOH от 2,1 до 4,8 мг·экв/г.

Исследована кинетика и термодинамика сорбции Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺ и In³⁺ из искусственных растворов разработанными ионитами. Установлено, что сульфокатионит по отношению к ионам Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺ обладает СОЕ соответственно 3,7; 3,6 и 3,5 мг·экв/г. Фосфорсодержащий ионит обладает СОЕ по In³⁺ равной 3,6 мг·экв/г. Рассчитанные константы равновесия для исследованных систем имели значения от 420 до 15600 при 293°K, что указывает на подчинение исследованных процессов законам хемосорбции. Во всех исследованных системах наблюдался самопроизвольный ход реакции. Расчеты по известным формулам /1/ термодинамических функций исследованных процессов показали, что сорбция металлов с разработанными ионитами протекает с уменьшением свободной энергии, энтальпии и энтропии системы. Это свидетельствует об очень сильном связывании ионов исследованных металлов с разработанными ионитами.

Исследование сорбционных свойств ионов различных металлов разработанными сорбентами показали возможность избирательного извлечения редкоземельных элементов и тяжелых металлов из сложных технологических растворов.

1. Ю.А Кокотов, В.А.Пасечник «Равновесия и кинетика ионного обмена». Л.: Изд. "Химия" 1970. С. 100.

СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ МЕТОДОМ РАВНОКАНАЛЬНОЙ МНОГОУГЛОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

Возняк А.В.¹, Возняк Ю.В.¹, Назарова О.Д.²

¹ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАНУ,
Донецк, Украина, woznyak@mail.ru

² Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

В последние 10 лет активно развивается новый подход для структурной модификации полимеров и полимерных композитов – использование процессов интенсивной пластической деформации (ИПД), осуществляемой простым сдвигом в условиях высокого давления. Главным отличием методов ИПД от традиционных методов обработки давлением является способность накапливать в обрабатываемых материалах значительную пластическую деформацию, сохраняя заготовку в неизменном виде, а также возможность создания различных маршрутов деформации с целью генерации разнообразных форм молекулярной ориентации. Одним из широко используемых методов ИПД является равноканальная многоугольная экструзия (РКМУЭ) [1,2].

В настоящей работе исследовано влияние маршрута и величины накопленной деформации при РКМУЭ на структуру и свойства ПП, ПЭВП, СВМПЭ, а также композитов на их основе. Наполнителями служили каолин с размером частиц наполнителя ~10 мкмк, углеродные нанотрубки. Композиты получали путем полимеризационного наполнения или механического смешивания в расплаве. РКМУЭ осуществляли по маршрутам С (плоскости простого сдвига параллельны, а направление простого сдвига в каждой зоне деформации изменяется на 180°) и Е (плоскости простого сдвига поворачиваются на $\pm 45^\circ$ к оси экструзии и нормали к ней, а направление простого сдвига изменяется на 180° и $\pm 90^\circ$ в зависимости от зоны деформации).

Установлено, что РКМУЭ гомогенизирует структуру полиолефинов и композитов на их основе по сравнению с исходными образцами, повышает их жесткость и прочность. Маршрут Е позволяет реализовать лучший комплекс физико-механических характеристик у исследованных материалов, в том числе меньшую анизотропию свойств в продольном и поперечном сечениях экструдатов.

1. Beloshenko, V.A.; Varyukhin, V.N.; Voznyak, A.V.; Voznyak, Yu.V. *Polym. Eng. Sci.* **2010**, 50, 1000-1006.
2. Beloshenko, V.A.; Varyukhin, V.N.; Voznyak, A.V.; Voznyak Yu.V. *Polym. Eng. Sci.* **2011**, 51, 1092-1098.

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ АМІНОАМІДІВ КИСЛОТ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ

Поп Г.С.¹, Рациборська А.А.¹, Біленька В.І.¹, Мягченко Ю.О.², Костина М.В.²

¹ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Харківське шосе, 50, Київ-160, Україна; *gsrop@mail.ru*

² Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет,
просп. Академіка Глушкова, 2, корп. 1, Київ, Україна, 03680, *myagch@mail.ru*

Поверхнево-активні речовини отримані на основі відновлювальної сировини завдяки своїм екологічним та практичним якостям набувають широкого вжитку для застосування в різних технологічних процесах. Такою ПАР є суміш N,N'-біс(2-гіроксиетил)-етиленмонамідів вищих жирних кислот (аміноамідів) ріпакової олії з довжинами алкільних ланцюгів від C₁₂-C₂₂. Аміноаміди кислот ріпакової олії є сполуками дифільної природи, які при певних умовах демонструють оптичну активність. Предметом аналізу в даній роботі є вплив форми молекулярних асоціатів на оптичну активність аміноамідів в неполярному розчиннику.

Для аналізу оптичної активності розчинів аміноамідів у вуглеводневому розчиннику було приготовлено декілька зразків з різними концентраціями (0,05-25%). Як розчинник використовували гептан. Вимірювання проводили за допомогою цифрового поляриметра з гелієво-неоновим лазером ($\lambda=632,8$ нм) та потужним RGB-світлодіодом ($\lambda=625$ нм, $\lambda=530$ нм, $\lambda=460$ нм) [1].

В результаті вимірювань отримали концентраційну залежність питомого кута повороту площини поляризації. Отримана залежність має немонотонну поведінку. В умовах неполярного вуглеводневого розчинника амфіфільна будова аміноамідів кислот ріпакової олії з ростом концентрацій обумовлює утворення асоціатів зворотних фаз. Зміну питомого кута повороту площини поляризації можна пов'язати із областями критичної концентрації міцело-утворення.

Концентраційні залежності, виміряні на різних довжинах хвиль, показали подібність між собою. Вимірювання на різних довжинах хвиль (RGB) оптичної активності дає можливість оцінити спектральне положення смуг поглинання. Інформація про амплітуду обертальної дисперсії та її знак є характеристикою асиметрії молекулярних асоціатів і є дуже цінною при синтезі нових речовин.

1. Цифровий поляриметр, Патент України № 41093 від 12.05.2009, Мягченко М.Ю., Гарасевич С.Г., Ряшко Т.І., Слободянюк О.В., Мягченко Ю.О.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE ELECTROACTIVE HYBRID POLYMERS

Iurzhenko M.^{1,2,3}, Mamunya Ye.^{1,2}, Boiteux G.³, Serghei A.³, Lebedev E.¹,
Sverdliakovs'ka O.⁴, Shtompel V.¹, Chervakov O.⁴, Parashchenko I.¹, Gladkiy E.¹

¹ Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine,
Kharkivske shossee 48, 02160, Kyiv, Ukraine, 4ewip@ukr.net

² Center of Collective Use of scientific Equipment of National Academy of Sciences of Ukraine
in the Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine

³ Universite de Lyon, F-69361, Lyon, France; CNRS, UMR 5223, Ingenierie des Materiaux Polymeres,
F-69622, Villeurbanne, France; Universite Claude Bernard Lyon 1, F-69622, Villeurbanne, France

⁴ Ukrainian State University of Chemical Technology,
Gagarina prospect 8, 49000, Dnipropetrovsk, Ukraine

Nowadays electroactive polymer materials (EaPM) and, firstly, materials with ionic conductivity attract a great interest as solid flexible electrolytes for power supply devices, and electronics for everyday utilization. Taking this into consideration, the development, investigation and implementation of electrolyte systems of different nature, notably organic liquid electrolytes, ionic liquids, polymer electrolytes and inorganic solid electrolytes, are of interest. In brief the electrolyte systems can be conditionally divided as follows:

- polymer + organic liquid (polymer gel);
- polymer + ionic liquid;
- polymer + inorganic solid electrolyte + ionic liquids;
- polymer electrolyte + ionic liquid;
- polymer electrolyte + ionic liquid + liquid organic electrolyte;
- ionic liquids + liquid organic electrolyte;
- polymer electrolyte + inorganic solid electrolyte.

The blends consisting of two and more electrolytes are used and studied for obtaining EaPM with combined merits of selected electrolytes.

The present work shows (by WAXS, FTIR, TOM and POM studies) that the doping of the hybrid organic-inorganic polymer systems (HOIS) based on urethane oligomers (UO) and metal silicate (MS) by the molecules of ionic liquids (IL) based on morpholine leads to destruction of the mineral phase with the simultaneous formation of new crystalline structures due to MS/IL reactions. Contrariwise, synthesis of EaPM based on UO and IL results in amorphous grain-oriented structural organization and formation of the ion conducting cluster with the DC conductivity level $\sigma_{DC} \sim 10^{-3}$ - 10^{-4} S/cm, AC conductivity level $\sigma' \sim 10^{-2}$ - 10^{-3} S/cm and permittivity $\epsilon' \sim 10^5$ - 10^6 (by the results of BDS, IM and cyclic VA spectroscopy).

КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ МЕТИЛ- α -АЛКІЛЗАМІЩЕНИХ АКРИЛАТІВ З МОНОМЕРАМИ З РІЗНОЮ РОЗЧИННІСТЮ У ВОДІ

Маршалок О.І., Волошинець В.А.

Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна, olga.marshalok@i.ua

Для з'ясування механізму емульсійної полімеризації метил- α -алкілзаміщених акрилатів (МАО), а саме для визначення частки полімеризації у водній фазі за механізмом гомогенної нуклеації, проводили кінетичні дослідження кополімеризації метилетакрилату (МЕА) та метилбутаакрилату (МБ) з метилакрилатом (МА), бутилакрилатом (БА) та стиролом (СТ), розчинність яких у воді за температури 20 °C складає 4,5 %, 0,13 % і 0,05 % відповідно. Для ініціювання використовували водорозчинний персульфат амонію (ПСА) в кількості у полімеризації з МА 0,4 % мас., зі СТ - 1 % мас., із БА - 4 % мас. для забезпечення високих конверсій.

Попередньо визначали розчинність МАО у воді [1] та встановлено, що збільшення алкільного замісника на групу CH_2 зменшує розчинність мономеру у воді в 3,43 рази. Зменшення водорозчинності мономеру зменшує частку полімеризації, ініційованої ПСА у водній фазі за механізмом гомогенної нуклеації.

Незважаючи на малу розчинність БА та СТ у воді, їхня кополімеризація з МЕА та МБА (за співвідношення комономерів 70:30 % мас.) відбувається, але швидкості реакцій та виходи полімерів (60 % та 20 % відповідно) є нижчими, ніж під час кополімеризації з МА (80 %).

Вважається, що емульсійна полімеризація БА та СТ на відміну від МА відбувається тільки за міцелярним механізмом, тобто олігомерні радикали, які утворюються у водній фазі, у цих системах практично відсутні. На основі порівняння швидкості полімеризації на початкових ділянках конверсійних кривих (за 20 хв. полімеризації), частка ініціювання кополімеризації МА-МАО олігомерними радикалами складає ≈ 70 %.

1. О. Маршалок., В. Волошинець. Визначення розчинності метил- α -алкілзаміщених акрилатів у воді бромід-броматним методом // 13 наукова конференція „Львівські хімічні читання-2011”. – Львів: Львівський національний університет ім. І.Франка, 2011. – С. А25.

Робота виконується згідно держбюджетної теми № 0110 У 005026

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ УФ ОПРОМІНЕНИХ ПОЛІМЕРІВ

Троць В.І., Борбіч Ю.О., Січка Т.Г., Шут М.І.

Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова

Полімерні композитні матеріали (ПКМ) на основі епоксидних матриць широко використовують для захисту технологічного устаткування від корозії та спрацювання у харчовій, хімічній, нафтопереробній галузях промисловості та у машинобудуванні. Широкий спектр використання ПКМ зумовлений їх високими теплофізичними і фізико-механічними властивостями, що забезпечує застосування композитів в умовах дії агресивних чинників, зокрема сонячної радіації. Важливою складовою цього випромінювання є ультрафіолетове (УФ) проміння. Метою дослідження є оцінка впливу УФ променів на фізичні властивості епоксидного полімеру.

У даній роботі для дослідження було обрано епоксидну діанову смолу ЕД-20, яка характеризується оптимальним поєднанням фізико-механічних властивостей, зокрема - високою адгезійною міцністю та стійкістю до агресивних середовищ та теплових змін.

У якості твердника використовували поліетиленполіамін (ПЕПА). Вибір даного твердника обумовлений тим, що він дозволяє формувати матеріали при кімнатних температурах.

Ультрафіолетову активацію композицій проводили на розробленому ультрафіолетовому опромінювачі з використанням ртутно-кварцової лампи ДРТ-1000.

Опромінення серій зразків УФ-променями проводилось протягом 10, 30 та 50 годин. Для рівномірного опромінення зразки перевертали кожні 5 годин. Для виокремлення дії тепла та УФО зразки було розділено на дві серії одна з яких була екранована металевою фольгою.

Дослідження мікротвердості проводили за допомогою приладу ПМТ-3 за методикою Віккерса.

Для оцінки структурних змін, що відбулися в дослідних зразках використовували температурну залежність питомої теплоємності від температури, яку отримували за допомогою динамічного калориметра.

Дослідження мікротвердості показали що у зразків, які були екрановані фольгою, не змінилась мікротвердість на відмінну від відкритих зразків. Мікротвердість відкритих зразків зросла. Що свідчить про вплив УФО саме на поверхневі шари епоксидного полімеру.

Температурні залежності питомої теплоємності показали повне отвердження опромінених композицій і підвищення температури деструкції.

Робота виконана за підтримки УНТЦ. Проект №4908.

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОПОЛІМЕРКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ ТА ФТОРМІСНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ФТОРОПЛАСТУ-3 ТА ТЕРМОРОЗШИРЕНОГО ГРАФІТУ

Шут М.І., Борбіч Ю.О., Кравчук І.В., Троць В.І., Січка Т.Г.,
Янчевський Л.К., Левандовський В.В.

Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова,
ganiball54@ukr.net

В роботі досліджено фізико-механічні властивості системи поліхлортрифторетилен(Ф-3) та нанокарбон. Нанокарбон був отриманий методом ультразвукової диспергації терморозширеного графіту (ТРГ) в ультразвуковій ванні. Розроблена технологічна карта способу диспергування ТРГ в спиртовому середовищі (часова протяжність, інтенсивність впливу, частота, температура, концентрація розчину та ін.). Експериментально апробовано методику одержання нанокарбонполімеркомпозитів (НКПК) з різним вмістом компонентів із спиртового середовища.

Результати експериментальних досліджень свідчать, що дисперговані частинки ТРГ мають форму пластин діаметром 5-10 нм змінної товщини, ефективний розмір яких не перевищує 25-40 нм.

З метою дослідження явищ і процесів фізико-хімічної взаємодії між компонентами полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) та комплексу їх фізичних властивостей і надійного обґрунтування одержаних результатів зразки кожної партії готували в однакових баротермічних і часових умовах (p - T - t). Був використаний один з ефективних способів приготування зразків ПКМ – метод баротермічного пресування.

Вплив нанонаповнювачів відрізняється від впливу мікронаповнювачів тим, що дозволяє значно знизити поріг перколяції.

Це певним чином змінює властивості нанонаповненої полімерної матриці при внесенні в неї нанокарбону, отриманого шляхом ультразвукової диспергації терморозширеного графіту.

Зрозуміло, що диспергація терморозширеного графіту призводить, у зв'язку з особливостями кристалічної решітки, до утворення певної немоєткової системи.

Таким чином, встановлено що:

- нанонаповнювачі проявляють відносно низький поріг перколяції (на системі Ф-3 та нанокарбон);
- в залежності від концентрації нанокарбону структура матриці і системи в цілому демонструє перетворення за розміром неоднорідності;
- у випадку нанонаповнювачів недоцільно використовувати концентрації, що значно перевищують поріг перколяції, оскільки це приводить до коагуляції частинок наповнювача та відповідного рихлення матриці.

ВПЛИВ ДЕКСТРАНУ ТА СУЛЬФАТУ ДЕКСТРАНУ НА ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ СУСПЕНЗІЙ ДІОКСИДУ ТИТАНУ

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

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Дорошенка, 41, 79000 Львів, Україна, petryshyn_roman@list.ru

В сучасній техніці у зв'язку із поширенням нанотехнологій важливим шляхом удосконалення ряду технологічних процесів є направлене регулювання властивостей водних дисперсій порошкових матеріалів. Одним з шляхів регулювання властивостей водних суспензій оксидів металів є додавання до них низько- чи високомолекулярних речовин чи поліелектролітів.

Мета роботи – вивчення впливу добавок декстрану та сульфату декстрану на електроповерхневі властивості та агрегативну стійкість дисперсій діоксиду титану.

Залежність дзета-потенціалу від рН середовища для водних суспензій діоксиду титану має характерні для амфотерних оксидів вигляд з ізоелектричною точкою біля $\text{pH} \approx 6,2$. Добавки декстрану не змінюють характеру цієї залежності, але зумовлюють менші величини дзета-потенціалу у порівнянні з водним середовищем через переміщення площини ковзання внаслідок адсорбції макромолекул. Сульфат декстрану зв'язуючись із позитивно зарядженим гідроксильними групами суттєво впливає на залежність дзета-потенціал від рН середовища, зміщуючи ізоелектричну точку в кислу область від $\text{pH} \approx 6,2$ до $\text{pH} \approx 2,7$.

Для водних суспензій та суспензій з добавками декстрану та сульфату декстрану є кореляція залежності радіуса частинок від дзета-потенціалу частинок, а саме в області ізоелектричної точки спостерігається найнижча агрегативна стійкість суспензій. З відхиленням від ізоелектричної точки та збільшенням дзета-потенціалу стійкість суспензій покращується. Порівнюючи залежності радіуса частинок від рН середовища для водних суспензій та з добавками декстрану, встановлено, що в областях стійкості за низьких та високих рН середовища агрегативна стійкість у розчинах декстрану у порівнянні з водними розчинами є вищою, хоча дзета-потенціал є меншим. У цьому випадку на електроповерхневі властивості суспензій діоксиду титану має вплив конформація макромолекул і структура адсорбційного шару.

СИНТЕЗ ПОЛИКОМПЛЕКСОНОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ВОЛОКНА НИТРОН

Урманов А.А., Шахидова Д.Н., Малышев М.С., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г.

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
d_gafurova@mail

В настоящее время получать хемосорбционные волокна, вероятно, наиболее целесообразно из спитых полимеров, способных к ионному обмену. Преимущества указанного способа заключается в простоте технологического оформления процесса; в возможности использования оборудования, имеющегося на действующих заводах химических волокон.

Весьма распространенным и достаточно технологичным методом получения карбоксилсодержащих поликомплексонов является карбоксилирование аминсодержащих полимеров. В ряде случаев синтез комплексонов заключается в первоначальном построении “скелетной” части молекулы, содержащей одну и несколько первичных или вторичных аминогрупп, также одну или несколько функциональных групп, потенциально способных к участию в координации.

В данной работе в качестве полимера, содержащий в своём составе несколько первичных аминогрупп, был использован анионообменный волокнистый материал СМА-1, который был получен на основе волокна «нитрон» и имел статическую обменную емкость (СОЕ) по HCl равную 3,2 мг-экв/г. Ионообменное волокно СМА-1 содержит в своем составе >NH и -NH₂ и -CN группы. Известно, что при взаимодействии -CN группы с гидроксидом натрия образуются комплексообразующие -COOH группы. Исходя из этого, был проведён щелочной гидролиз оставшихся – CN групп.

Реакцию гидролиза проводили при температурах 60 - 90°C. Концентрацию раствора щелочи варьировали от 0,1 до 0,5н. При этом получены новые поликомплексоны с СОЕ по NaOH равной 3,6 мг-экв/г и СОЕ по HCl равной 3,2 мг-экв/г.

Изучением ионообменных свойств полученных волокон показано, что комплексообразующие полимеры образуют комплексы с ионами меди (II).

В координатах уравнения Никольского были рассчитаны константы связывания $K_{св}$ ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ с активными центрами поликомплексона. Изучена кинетика и термодинамика процесса сорбции ионов полученными поликомплексонами, установлено, что процесс сорбции происходит с уменьшением свободной энергии, энтальпии системы.

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТІВ СИСТЕМИ ГЕМА-ТЕОС

Хованець Г.І., Мусій Р.Й.

Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3а, Львів, Україна, 79053, khovanets_galina@ukr.net

Одним із перспективних напрямів в області полімерного матеріалознавства є створення нових композиційних матеріалів на основі органо-неорганічних систем різної природи, які володіють унікальними властивостями і знайшли застосування в самих різноманітних галузях: від медицини до телекомунікаційних систем.

Полімер-кремнеземні наноккомпозити синтезовані нами методом фотоініційованої полімеризації мономера 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА), введеного в золь-гель систему на основі тетраетоксисилану (ТЕОС). Кінетика процесу при різних часах попереднього гелеутворення досліджувалась в тонких плівках з використанням лазерного інтерферометра при інтенсивності УФ-опромінення 48 Вт/м² в присутності фотоініціатора 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-ону (IRGACURE 651) в кількості 2% мол.

Експериментальні усереднені кінетичні криві наведені на рис. Визначено максимальну швидкість $W_{0.c.}$ полімеризації та відповідні їй конверсію $P_{0.c.}$ і час $t_{0.c.}$ для досліджуваної системи. Як видно з рис., одержані кінетичні параметри, а саме $W_{0.c.}$ збільшується з ростом часу її попереднього гелеутворення, а $P_{0.c.}$ і $t_{0.c.}$ – зменшуються. Всі інтегральні кінетичні криві характеризуються типовим S-подібним виглядом, як при гомополімеризації ГЕМА і складаються з тривалої, практично лінійної початкової ділянки, короткої, але інтенсивної ділянки автоприскорення, і тривалої та повільної ділянки автогальмування.

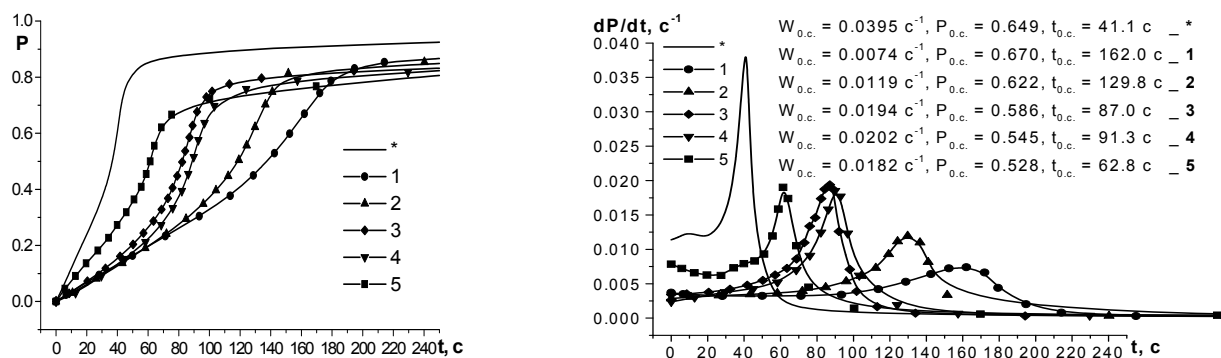


Рис. Інтегральні (а) та диференціальні (б) кінетичні криві фотоініційованої полімеризації системи ГЕМА+ТЕОС:Н₂О:С₂Н₅ОН:Н₃РО₄ = 2.2:0.36:4.08:0.0072 (співвідношення 8:2) (об. ч.) при різних часах попереднього гелеутворення: * – ГЕМА+IR 651, 2% мол., 1 – 75 хв., 2 – 25 год., 3 – 48 год. 45 хв., 4 – 72 год. 30 хв., 5 – 168 год. 45 хв.

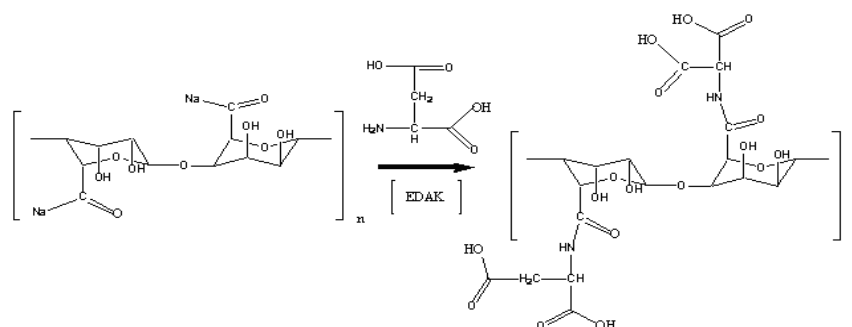
ОДЕРЖАННЯ рН-ЧУТЛИВИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ НАТРІЙ АЛЬГІНАТУ, МОДИФІКОВАНОГО L-АСПАРАГІНОВОЮ КИСЛОТОЮ

Давідовіч І.С., Бородулін Ю.В., Антонюк Н.Г., Бурбан А.Ф.

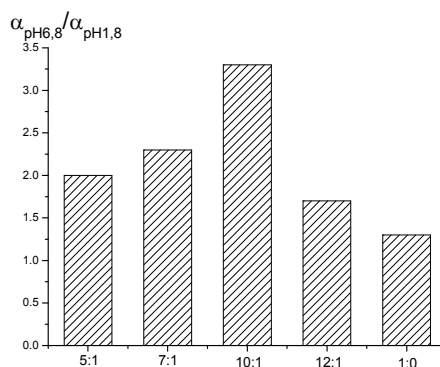
Національний університет «Києво-Могилянська академія»,
04655, м. Київ, вул. Сковороди, б. 2, *i_kolesnik@yahoo.com*

Зараз зусилля науковців спрямовані на дослідження так званих «розумних» матеріалів, під якими розуміють речовини, здатні реагувати на незначні зміни зовнішнього середовища заздалегідь запрограмованим чином. Серед водорозчинних полімерів і гідрогелів «розумними» можна назвати ті системи, які зворотно реагують на незначні зміни властивостей середовища (рН, температуру, йонну силу, присутність певних речовин, опромінення, електричне поле). Такі системи застосовуються для контрольованого вивільнення та очищення біологічно активних речовин, іммобілізації біокаталізаторів, контрольованої доставки ліків, як біосенсиори, для моделювання процесів регуляції в живій клітині, тому привабливість таких систем для біотехнології і медицини очевидна.

Натрій альгінат модифікували L-аспарагіновою кислотою при різному співвідношенні компонентів за такою схемою:



рН-чутливість оцінювали за відношенням ступеня набрякання плівок при рН 6,8 та 1,8. Найбільш чутливою до зміни рН середовища виявилась плівка, в якій співвідношення натрій альгінат – L – аспарагінова кислота складає 10 : 1:



FORMATION OF COLLOIDOSOMES ON THE BASIS OF PEROXIDIZED PICKERING-EMULSIONS

Popadyuk A., Solomko N., Voronov A., Budishevska O., Voronov S.

Lviv Polytechnic National University,
S. Bandery str. 12, Lviv, nadia.solomko@gmail.com

During last decades, great attention is driven towards emulsion systems, especially Pickering emulsions, stabilized solely by submicron-sized particles [1].

As we have shown earlier [2,3], it is possible to obtain latex particles with peroxide fragment on surface via emulsion polymerization method using peroxide-containing polymeric surfactants – inisurfs. We have also obtained peroxidized mineral particles (TiO_2 , SiO_2) via chemical or physical adsorption of peroxide containing compounds onto surface. The possibility of obtaining particles with peroxidized surface is opening a venue for creating principally novel, peroxidized Pickering-emulsions. The presence of peroxide fragments at the liquid-liquid interface of Pickering-emulsion allows the formation of colloidosomes with controllably covalently-grafted walls, constructed of colloidal particles.

Briefly, formation of colloidosomes included next stages: (i) Obtaining of peroxidized colloidal particles: i. polystyrene latex - by the means of emulsion polymerization in the presence of inisurf or ii. TiO_2 - by adsorption of peroxide containing compounds. Peroxide inisurf acts as an initiator and surfactant simultaneously during emulsion polymerization, and as a surface modifier for obtained latex particles. (ii) Localization of obtained peroxidized colloidal particles at the liquid-liquid interface, i.e. formation of peroxidized Pickering-emulsion. (iii) Formation of colloidosomes by facilitating peroxide groups, placed at liquid-liquid interface. As a “template” we used o/w Pickering-emulsion, where oil phase consisted of styrene, divinylbenzene and/or butylacrylate dissolved in hexadecane. Surface morphology and structure specialties of obtained colloidosomes were studied using scanning electron microscopy imaging (Fig. 1).

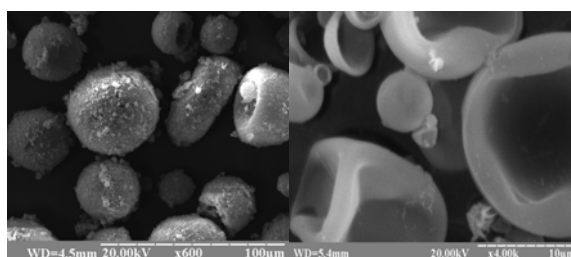


Fig. 1: SEM image of obtained sample colloidosomes using peroxidized TiO_2 (right) and polystyrene (left) particles

References: 1. Velev O. D.; Furusawa K.; Nagayama K. *Langmuir* 1996, 12, 2374–2384. 2. Voronov S.; Tokarev V.; Petrovska G. *Lviv Polytechnic National University* 1994, 84. 3. Adler P.; Pich A.; Henke A.; Pushke K.; Voronov S. *Polymer Colloids Am. Chem. Soc.* 2002, 801.

ФОРМУВАННЯ СУБМІКРОННИХ ЧАСТИНОК ХІТОЗАНУ ЧЕРЕЗ ІНТЕРМОЛЕКУЛЯРНЕ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

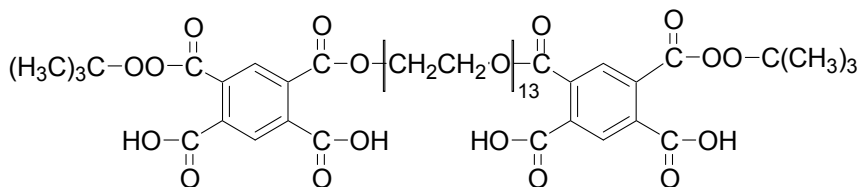
Жолобко О.Ю., Соломко Н.Ю., Будішевська О.Г., Гаргай Х.І., Дончак В.А.,
Попадюк А.І., Воронов С.А.

Національний університет «Львівська політехніка»,
79013, м. Львів, вул. Ст. Бандери, 12, *nadia.solomko@gmail.com*

Останнім часом інтенсивно зростає інтерес до нанорозмірних (субмікронних) полімерних транспортних систем (ТС) на основі природних полімерів для контрольованого транспорту біологічно активних речовин та лікарських засобів. На сьогоднішній день відомі полімерні ТС на основі хітозану (Хіт) такі, як нанокапсули, наногідрогелі, наночастинки типу «ядро-оболонка» [1]. Раніше нами розроблені гідрогелі на основі пероксинованого Хіт для доставки ліків [2].

Метою роботи є створення нанорозмірних (субмікронних) ТС на основі Хіт. Для формування ТС було використано діпероксиестери в яких фрагменти піромелітової кислоти зв'язані ланцюгами поліетиленгліколя (ППЕГ-13) (рис.1).

Рис.1. Структурна
формула ППЕГ-13



При взаємодії протилежно заряджених катіонних груп Хіт та нуклеофільних груп ППЕГ-13 відбувається утворення міжмолекулярних комплексів Хіт та ППЕГ-13. В результаті формується колоїдна система з субмікронними пероксинованими частинками Хіт-ППЕГ-13. Частинки Хіт-ППЕГ-13 одержано за рН 4,7, з середнім діаметром від 160 до 350 нм в залежності від умов. Досліджено залежність світлопропускання таких колоїдних систем та розміри частинок Хіт-ППЕГ-13 від молекулярної маси Хіт і ППЕГ-13, співвідношення компонентів та рН середовища. Показано, що такі частинки солубілізують гідрофобні речовини (Судан III).

Отже, при взаємодії Хіт та ППЕГ-13, відбувається: і. гідрофільно-гідрофобна модифікація Хіт через наявність гідрофільної складової і гідрофобної складової у молекулах діестерів піромелітової кислоти; ii. міжмолекулярне комплексоутворення з одночасним формуванням частинок Хіт-ППЕГ-13; iii. пероксидація макромолекул Хіт, що дозволить ініціювати радикальні процеси прищеплення або зшивки.

Література: 1. Prabakaran M, Mano JF. Drug Deliv. 2005, 41. 2. N. Solomko, O. Budishevskaya, A. Voronov, A. Kohut, A. Popadyuk, S. Voronov Macromolecular Symposia, 2010, 85.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИМИДОКАРБА ДИПРОПИОНАТА С ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Хозяева Л.О., Каримов М.М., Малышев М.С.

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улутбека,
г. Ташкент, khozyaeval@bk.ru

С целью получения новой полимерной лекарственной формы активной в отношении возбудителей пироплазмидозов были синтезированы полимерные комплексы широко известного в ветеринарной практике препарата - имидокарб (N,N'-бис(3-(4,5-дигидро-1Н-имидазол-2-ил) фенил) мочевины) дипропионат путем взаимодействия его с полиметакриловой кислотой (ПМАК).

Методом потенциометрического титрования показано, что при добавлении небольших количеств раствора лекарственного вещества к раствору ПМАК значение рН среды понижается, что можно объяснить реализацией электростатических взаимодействий между полимером и лекарством. Для исключения эффекта разбавления был оттитрован раствор пропионовой кислоты, как и ожидалось, наблюдается повышением значения рН. На основании полученных данных были рассчитаны рассчитанные параметры электростатического связывания $\theta_1=2,79\%$ и $\theta_2=47\%$ свидетельствуют о том, что лишь небольшая часть карбоксильных групп участвуют в связывании молекул основания, и при этом почти половина от введенного протонированного амина связано с полимерной цепью.

Методом вискозиметрического титрования показано, что процесс комплексообразования сопровождается компактизацией макромолекул полимерного комплекса и протекает за счет электростатических взаимодействий. Проведенные вискозиметрические исследования показали, что увеличение ионной силы приводит к разрушению полимерного комплекса, метанол является хорошим растворителем для полимерного комплекса. Увеличение количества ДМСО в смеси, приводит почти к полному разрушению полимерного комплекса.

Гравиметрическим методом было показано, что выход полимерного комплекса увеличивается в ряду растворителей: метанол-вода, KCl-вода и вода.

ИК-спектроскопическими исследованиями было показано, что взаимодействие между имидокарбом и полиметакриловой кислотой носит мягкий характер и осуществляется за счет протонированных аминогрупп лекарства и карбоксильными группами полимера, а также образование системы водородных связей.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF NOVEL OLIGOELECTROLYTE-BASED NANOPOROUS GEL PARTICLES

Moskvin M., Navrotskyi S., Skorokhoda T., Mitina N., Zaichenko O.

Lviv Polytechnic National University,
12 S. Bandery St., Lviv, 79013, masykon@gmail.com

Oligoelectrolyte gels are the copolymers of anion- or cation-based monomers and bifunctional monomers. Such compounds are the most promising carriers for systems with prolonged drug release.

The purpose of the work was to synthesize the nanoporous gel particles, their comprehensive research and studying of obtained product properties dependencies from the parameters of synthesis to establish the optimal conditions of synthesis.

The synthesis of new oligoelectrolyte-based gel particles has been investigated. Acrylic acid (AA) or 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEM) were used as the functional basis of these gels. Also such functional monomers, as triethyleneglycol dimethacrylate (TGM), which has two unsaturated carbon bonds and acts as the crosslinking agent, peroxide monomer 5-(*tert*-butylperoxy)-5-methyl-1-hexene-3-ine (VEP) and butyl acrylate (BA) were used. Obtained gel particles have not only electrolyte-active groups of AA (DMAEM), but also there are reactive peroxide fragments of VEP. Presence of carboxy- or aminogroups in the structure of gels provides them a high degree of swelling and the ability to interact with polar molecules, metal ions and electrolytes. Peroxide fragments provide us with an option to graft the desired functional polymer chains by radical copolymerization from the surface of gel particles, which was investigated by polymerization of styrene. The kinetics of AA (DMAEM), TGM, BA and VEP copolymerization and physicochemical properties has been studied; the composition of obtained products has been defined. The possibility to control the composition, microstructure and the crosslinking density of new oligoelectrolyte gels has been shown. The structure of the obtained copolymers was confirmed by potentiometric titration, IR and luminescent spectroscopy.

Also the dependencies of monomers conversion, content of gel-fraction in the obtained copolymer and composition of the synthesized compounds from the initial conditions of synthesis were defined. Nanogel particles size has been determined by the methods of transmission electron microscopy (TEM) and dynamic light scattering (DLS).

Novel oligoelectrolyte gels are insoluble substances, capable to swell in polar solvents and alkaline or acidic water solutions, respectively. *In vitro* studies have been shown that they are low-toxic compounds; so, we can conclude that these gels are applicable for further use as the drug carriers.

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНО-КРЕМНЕЗЕМНЫХ КОМПОЗИТОВ

Лыга Р.И., Гуртовой Д.В., Михальчук В.М., Луговая А.А.

Донецкий национальный университет,
Донецк, ул. Университетская, 24, lygarita@mail.ru

Защита различных поверхностей от внешних факторов воздействия по-прежнему является актуальной задачей. В качестве защитных покрытий для алюминиевых сплавов, применяемых в самолетостроении, особый интерес представляют эпокси-аминные композиты, содержащие кремнеземный наполнитель.

В данной работе были синтезированы эпокси-кремнеземные полимеры аминного отверждения на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 и тетраэтоксисилана с использованием золь-гель технологии. Авторами изучено влияние кремнеземного наполнителя, сформированного *in situ*, на устойчивость эпоксидно-аминных полимеров к воздействию воды, растворов минеральных кислот и щелочей, а также антикоррозионные свойства эпоксидно-кремнеземных покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д-16 электрохимическим методом.

Установлено, что при введении кремнеземных частиц в эпоксидную матрицу стойкость эпокси-аминного полимера к воздействию изученных агрессивных сред остается на уровне немодифицированного полимера. При этом для эксплуатации в щелочных средах могут быть использованы композиты с содержанием наполнителя менее 3,0 мас. %.

Электрохимическая оценка антикоррозионных свойств покрытий на основе эпокси-кремнеземных композитов аминного отверждения на поверхности алюминиевого сплава Д-16 показала, что их защитные свойства зависят от условий получения покрытия. Установлено, что при использовании композитов, отвержденных при комнатной температуре, рассчитанная эффективность антикоррозионной защиты субстрата при содержании кремнеземной составляющей в покрытии от 0,5 до 3,0 мас. % составляет 84,3 – 88,0 %. В случае проведения высокотемпературного доотверждения композитного покрытия антикоррозионное сопротивление подложки повышается от 0,25 кОм·см² для сплава без покрытия до 3,15 – 9,95 кОм·см² для пластины с нанесенной композитной пленкой. При содержании кремнеземного наполнителя 0,5 – 6,0 масс. % в покрытии плотность тока коррозии равна $2,51 \cdot 10^{-6}$ – $7,94 \cdot 10^{-6}$ А·см⁻², а рассчитанная эффективность антикоррозионной защиты сплава Д-16 гибридными полимерными покрытиями составила более 90 %.

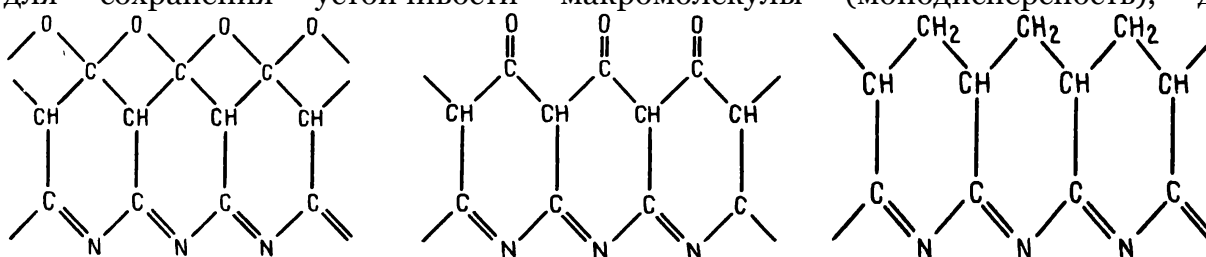
ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ НИТРОННОГО ВОЛОКНА (ПАН)

Рахманов Б.Ф., Мухамедиев М.Г.

Национальный Университет Узбекистана им. Мирза Улугбека,
Химический факультет – кафедра “химии полимеров”, *buni_1713@mail.ru*

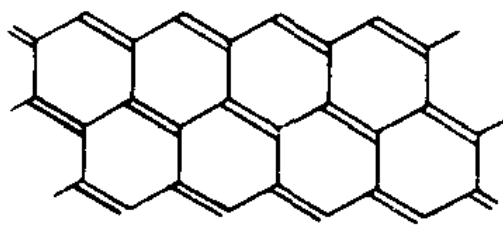
Основную часть нитронного волокна составляет полиакрилонитрил (ПАН). Основное звено ПАН состоит из атомов углерода, а существование цианидных групп в боковой цепи, позволяет получать его новые модифицированные формы.

– Окисление (в течение 180 мин при 200-300 °С) считается начальный и необходимый этап. При этом очень важно участие кислорода. Это необходимо для сохранения устойчивости макромолекулы (монодисперсность), для



обеспечения начального оптимального состояния структуры углеродного волокна.

– При карбонизации (в течении 180-240 мин при 800-1200 °С, среда инертная) происходят химические превращения ПАН волокна, структура её переходит в плоский ароматический вид с сопряжёнными углеродными атомами (sp^2).



У полученного углеродного волокна (содержание углерода 85-90%) поверхностная площадь большая, прочность высокая, т.е. термически и механически устойчив.

Воспользуясь этими свойствами, и путём введения на поверхность волокна наночастиц металлов, можно получить материалы, обладающие эффективно каталитическими и термостойкими свойствами.

Кроме этого, появляется возможность экономически и эффективно использовать некоторые дорогостоящие и редкие металлы (Pt, Pd, Au) которые используются в процессах каталитического синтеза в промышленном масштабах.

ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЬ ЕПОКСИДНО-СИЛОКСАНОВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ АНГІДРИДНОГО ТВЕРДНЕННЯ

Жильцова С.В.¹, Михальчук В.М.¹, Мамуня Є.П.², Давиденко В.В.²

¹ Донецький національний університет,
вул. Університетська, 24, Донецьк, 83001

² Інститут хімії високомолекулярних сполук,
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, svetlana_zhiltsova@rambler.ru

Одержання полімерних наноккомпозитів є перспективним напрямком створення нових матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками. Один із способів введення нанонаповнювача в полімерну матрицю – золь-гель метод, який дає можливість формувати системи з рівномірним розподілом компонентів і запобігти утворенню великих агрегатів частинок.

Метою даної роботи було встановлення термостабільності отриманих золь-гель методом епоксидно-силоксанових наноккомпозитів ангідридного тверднення. Базові компоненти полімерної матриці: дигліцидиловий етер дициклогексилпропану (EPONEX 1510), ізо-метилтетрагідрофталеовий ангідрид, 2,4,6-трис-(*N,N*-диметиламінометил)фенол. Прекурсори для формування частинок SiO₂: тетраетоксисилан і 3-гліцидоксипропілтриетоксисилан у мольному співвідношенні 2:1 (каталізатор золь-гель процесу – водний розчин нітратної кислоти, розчинник – ацетон). Епоксидну смолу додавали до компонентів золю одразу або після попереднього витримування золів протягом 24 годин. Розрахункова кількість SiO₂ у композитах становила 0,5, 1,5 і 6 мас%.

Термогравіметричні дослідження зразків масою до 10 мг проводили на приладі Q50 (TA Instruments) в середовищі кисню повітря в платиновій кюветі при швидкості нагрівання 20°C·хв⁻¹.

Показано, що при одночасному змішуванні епоксиду з етоксисиланами температура 10% втрати маси T_{10} композитів нижче на ~20°C порівняно з немодифікованим епоксидним полімером. Це можна пояснити збільшенням вмісту низькомолекулярних сполук (золь-фракції) внаслідок зниження концентрації міжвузлових ланцюгів, спостережуваним при зазначеному способі формування композитів. Водночас, при послідовному введенні смоли у золь значення T_{10} лишається майже незмінним (золь-фракція нижче, ніж для вищеописаних композитів). При цьому температура основної стадії деструкції композитів незалежно від способу формування золів практично не змінюється порівняно з такою для вихідного полімеру. Отже, незважаючи на зниження густини зшивання полімерної матриці, використання золь-гель методу дозволяє одержувати епоксидно-силоксанові композити, термостабільність яких знаходиться на рівні немодифікованого епоксидного полімеру.

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИЙ ГІДРОГЕЛЕВИЙ КОМПОЗИТ, ОДЕРЖАНИЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Демчина О.І., Євчук І.Ю.

Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3а, Львів, 79053, *hor_vfh@ukr.net*

Великий інтерес дослідників насьогодні привертають органо-неорганічні наноккомпозити, які завдяки своїм фізико-хімічним властивостям знаходять широке застосування у сучасних технологіях. Для забезпечення іонообмінних та протонпровідних властивостей наноккомпозити синтезують з використанням мономерів, що містять відповідні функціональні групи, зокрема, сульфогрупи.

Органо-неорганічний наноккомпозит синтезували методом радикальної фотоініційованої кополімеризації акрилонітрилу, акриламіді і натрієвої солі 3-сульфопропілакрилату в присутності золь-гель системи тетраетоксисилан – етанол – вода у відповідних співвідношеннях. Вміст золь-гель системи у вихідній суміші складав 10 % об. На Рис. 1 наведені інтегральні (а) і диференційні (б) кінетичні криві фотоініційованої кополімеризації полімеризаційної композиції (ПК) і цієї ж суміші із золь-гель системою (ЗГС).

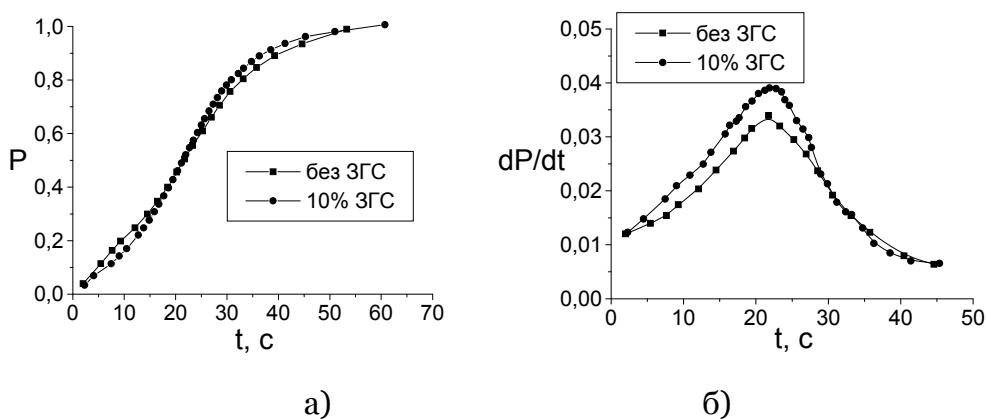


Рис. 1. Інтегральні (а) та диференційні (б) кінетичні криві фотоініційованої полімеризації:
1 – ПК; 2 – ПК : ЗГС

Одночасно з процесом фотоініційованої кополімеризації відбувається золь-гель перетворення в системі $\text{TEOS}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$. Максимальна швидкість полімеризації і конверсія системи для ПК : ЗГС дещо збільшується порівняно з швидкістю полімеризації ПК ($0,034\text{с}^{-1}$ і $0,039\text{с}^{-1}$, відповідно). Одержаний композит має задовільну іонообмінну ємність і термічну стійкість, однак характеризується надто високим ступенем водопоглинання.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАПИЛЛЯРНЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Бардаш Н.А., Романкевич О.В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна,
ул. Немировича-Данченка, 2, nata_bardash@ukr.net

Возможности химической модификации ПАН-волокон практически не ограничены. Это объясняется легкостью сополимеризации различных виниловых мономеров с акрилонитрилом, высокой реакционной способностью нитрильных групп.

Высокая полярность нитрильной группы и ее легкая поляризуемость под действием различных реагентов предопределяют возможность вступления в многочисленные реакции, в том числе и с целью функционализации.

Очевидно, что процесс модификации или облагораживания волокон в жидкой среде связан с пропиткой, которая определяется капиллярными свойствами материалов. В качестве основной характеристики капиллярности принята высота подъема жидкости по образцу за 30 мин. Однако данный показатель не однозначен, так как высота подъема определяется двумя характеристиками: структурной (зависит от радиуса капилляров материала, который, в свою очередь, связан с толщиной волокон) и энергетической (определяется работой смачивания).

Исследование поверхностных явлений в системе волокно-жидкость представляет большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. С одной стороны, данный интерес вызван тем фактом, что смачиваемость волокна существенно отличается от смачиваемости плоских поверхностей; с другой, - результаты исследования в этой области очень важны при разработке новых материалов специального назначения, а также нанокompозитов на основе волокнистых материалов.

В данной работе исследованы капиллярные свойства модифицированных волокнистых материалов на основе полиакрилонитрила в щелочной среде при разных рН. Показано, что в процессе модификации происходит увеличение высоты поднятия жидкости по вертикальному волокну.

Определено углы смачивания волокон, а также филаментов, учитывая факт шероховатости поверхности. Проведен анализ полученных данных, согласно которого углы смачиваемости уменьшаются. Показана связь между капиллярными свойствами и гидрофильностью материала.

ФОРМУВАННЯ ГЕТЕРОГІДРОГЕЛЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІАКРИЛАМІДУ

Носова Н.Г., Соломко Н.Ю., Будішевська О.Г.,
Варваренко С.М., Самарик В.Я., Воронов С.А.

Національний університет «Львівська політехніка»,
79013, м. Львів, вул. Ст. Бандери, 12, nadia.solomko@gmail.com

Останнім часом зростають потреби застосування композиційних гідрогелів, котрі поряд з гідрофільністю, проявляють і інші додаткові властивості. Такі гідрогелі містять принаймні два компоненти, кожен з яких надає матеріалу певних характеристик. Особливості композиційного гідрогелю визначаються не тільки фізико-хімічними властивостями компонентів, а й структурою самого матеріалу [1]. Зазвичай, одна із складових композиційного гідрогелю представлена як полімерна гідрогелева матриця, а друга складова – може бути у вигляді як органічних гідрофобних або гідрофільних, так і неорганічних включень. При цьому формуються структури від повністю розшарованих полімерних фаз до структур у вигляді тривимірної (3D) гідрогелевої матриці із рівномірними включеннями дисперсної фази або структури де обидві фази є неперервні. У такий спосіб, поєднання різноманітних властивостей в одному матеріалі дозволяє отримати полімерні вироби з новими або покращеними характеристиками для створення носіїв гідрофобних ліків, сорбентів гідрофобних та гідрофільних речовин, мембран, сенсорів тощо [2]. Раніше авторами було створено 3D гідрогелеві матриці на основі поліакриламід (ПААМ) [3].

Запропонований нами метод синтезу гетерогідрогелевих композиційних матеріалів (ГКМ) складається з наступних стадій: (i) синтез колоїдних частинок, (ii) синтез форполімерів (ПААМ та зшивача на його основі) [3], (iii) синтез ГКМ, що полягає у рівномірному включенні дисперсної фази (у вигляді колоїдних частинок гідрофільної чи гідрофобної природи) у комірках тривимірної регулярної структури гідрогелевої матриці.

Синтезовано ГКМ у вигляді 3D матриць на основі ПААМ різної молекулярної маси з рівномірними включеннями дисперсної фази – нанорозмірних ($d=100$ nm) полістирольних частинок різної концентрації. Досліджено рівноважне набухання ГКМ та фізико-механічних властивості одержаних ГКМ в залежності від вмісту дисперсної фази та молекулярної маси ПААМ та зшивача.

Література: 1. Kuckling D., Adler H.P., Arbdt K.F., Ling L., Habicher W.D. *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, 273. 2. В.Н. Павлюченко, С.С. Иванчев ВМС, 2009, 1045. 3. S.Varvarenko, A.Voronov, V.Samaryk, I.Tarnavchuk, N.Nosova, A.Kohut, S.Voronov *Reactive and Functional Polymers*, 2010, 647.

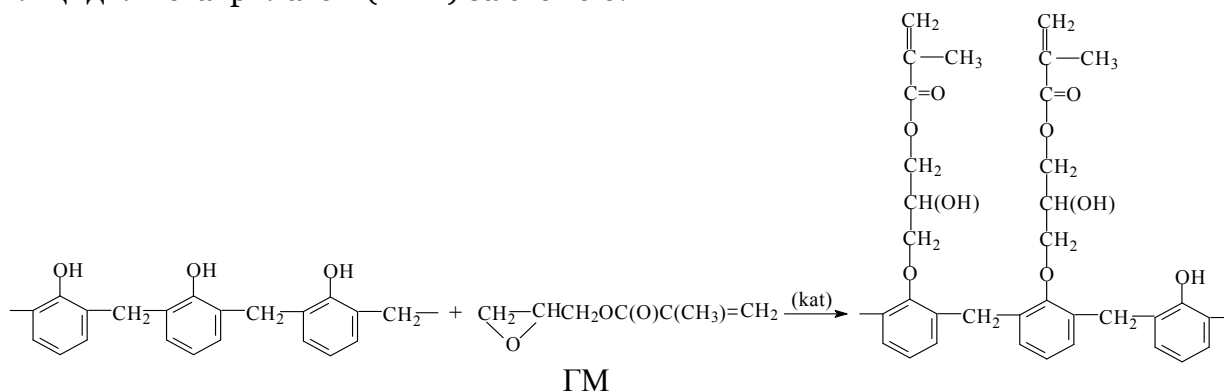
ХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ НОВОЛАЧНОЇ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ СМОЛИ ГЛІЦИДИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Страп Г.

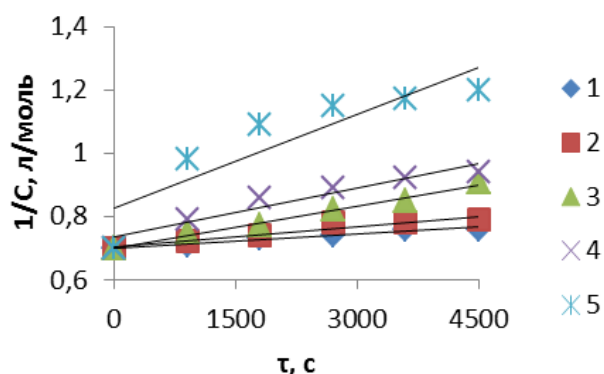
Національний університет "Львівська політехніка",
79013, Львів, Україна, *galia.strap@ukr.net*

Феноло-формальдегідні смоли (ФФС) відносяться до найбільш відомих синтетичних полімерних матеріалів. Простота отримання, непогані експлуатаційні властивості дали можливість широко їх використовувати як клеї, заливні полімерні матеріали, прес-матеріали та інші. Для покращення деяких експлуатаційних властивостей, зокрема, адгезії, еластичності, хімічної стійкості та інших, їх модифікують різноманітними як органічними так і неорганічними сполуками. Це дає можливість не тільки покращувати їх властивості, але і суміщати з іншими полімерами.

В роботі розглянуто можливість хімічної модифікації новолачної ФФС гліцидилметакрилатом (ГМА) за схемою:



З метою розроблення методики синтезу феноло-формальдегідної смоли ненасиченої (ФФСН) – вивчено вплив природи та кількості каталізатора, розчинника, співвідношення вихідних речовин, температури та тривалості реакції.



Кінетичні анаморфози в координатах $1/C - \tau$ для реакції ФФС з ГМА за 333K у середовищі ізопропанолу при кількості КОН 1,0 (1), 0,8 (2), 0,6(3), 0,4(4) і 0,2(5) молів на одну фенольну групу ФФС. Кількість ГМА 1,5 моль на фенольну групу ФФС.

З рисунка знаходимо, що реакція між ФФС та ГМА являє собою реакцію другого порядку.

Синтезована ФФСН являє собою в'язкий продукт з молекулярною масою 473 г/моль, розчинний в органічних розчинниках. Структура ФФСН підтверджена ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Запропоновано використовувати ФФСН як компонент полімерних сумішей.

Робота виконана під керівництвом проф., д-ра хім. наук Братичака М.М.

EFFECTS OF ACCELERATOR AND COMPONENTS' RATIO ON THE CURING PROCESS OF BENZOXAZINE/EPOXY HYBRIDS

Grishchuk S.¹, Sorochynska L.¹, Karger-Kocsis J.²

¹ Department of Materials Science, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH,
D-67663 Kaiserslautern, Germany

² MTA-BME Research Group of Composites Science and Technology and Department of Polymer Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Budapest University of Technology and Economics,
H-1111 Budapest, Hungary, sorochynska@ivw.uni-kl.de

Polybenzoxazine (BOX) resins are non-volatile low cost materials combining the beneficial dielectric properties, flame and heat resistance of phenolics with high glass transition temperature (T_g), excellent thermal and good mechanical properties. BOX have some unique features, viz. low melt viscosity, negligible shrinkage upon polymerization, markedly high T_g (170-340°C) etc. However, some important drawbacks such as high curing temperature, low fracture toughness and surprisingly low crosslink density strongly limits application in structural composites. Therefore, the hybridization with commercially available epoxy resins (EP) was followed to enhance the crosslink density, fracture toughness, thermal properties and fire resistance. Major aim with this hybridization concept was to develop novel thermoset matrices for advanced composites.

For the BOX/EP hybrid systems the curing kinetics and rheological behavior were investigated and the related activation energies were determined. Curing kinetics was assessed via iso-conversional DSC measurements in two-steps curing process (60 min at 80°C and 60 min at 200°C), and the activation energy (E_a) determined from dynamic curing according to the Ozawa method.

For the neat BOX systems, the use of 4,4'-thiodiphenol accelerator (DT) significantly reduced E_a of BOX polymerization (from 86 to 64 kJ/mol) and the total conversion increased from 80 to 86%. Rheological investigation of curing showed the onset of gelling at 13 min at 36% of BOX conversion in absence of DT. By contrast, DT incorporation reduced the gel time to 1.2 min and the corresponding conversion to 12%.

For the BOX/EP hybrids, the highest E_a value of the curing reaction was observed for the 80% EP-containing system (120 kJ/mol). For this hybrid, the final conversion was 48% and no gelation was observed. With decreasing EP amount, E_a tended to adopt lower values, the gelling time became shorter and the conversion at the gel-point increased. These results indicated the occurrence of several competitive reactions between BOX and EP resin in the presence of DT.

This work was done in the framework of the collaboration project between Germany and South Africa financially supported by the BMBF and NRF, respectively.

HYBRID POLYMER-CERAMIC NANOCOMPOSITES FOR ADVANCED SENSING SYSTEMS

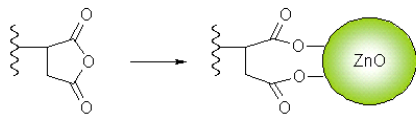
Tolstov A., Gres' O.

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine,
48 Kharkivske shose, 02160 Kyiv, Ukraine, tolstov@nas.gov.ua

Hybrid organic-inorganic materials attract a great attention during last decade because of simplified processing, high stability and enhanced characteristics. Polymers have a large potential as efficient carriers for low stable nano-sized inorganics (CdS, ZnS, ZnO etc.) with high sensing activity. Zinc oxide is a very valuable and widely spread semiconducting ceramic due to remarkable application potential for producing solar cells, sensors, electronic devices (varistors, transistors, photodiodes, displays), electro-acoustic transducers, piezoelectric and UV light emitting devices, conducting, sun-screen, UV-absorbing and anti-reflecting compositions, (photo)catalytic systems, membranes, antibacterial adhesives.

To minimize an external impact on the properties of ZnO, especially of nanoparticulate form (ZnO-NPs), we have proposed the alternative *in situ* synthesis of ZnO containing hybrid organic-inorganic systems with highly stable ZnO-NPs. As a conventional matrix epoxy or anhydride functionalized polyolefins have been selected. Depending on a type of polyolefin functionality, an appropriate synthetic approach (see Fig. 1) was applied to combine polymer and inorganic (ZnO-NPs) constituents of the nanocomposites.

a) without spacer



b) via alkylsilane spacer

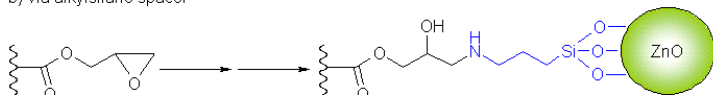


Figure 1. Synthetic pathway scheme of preparation of hybrid nanocomposites

Obtained hybrid materials have good luminescent properties and sensing activities. Due to high sensitivity of luminescent characteristics from the surface state conditions of ZnO-NPs the prepared hybrids could be widely used as advanced sensing materials for detection of variety of highly hazardous and reactive substances in gaseous and liquid media.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

Boiteux G. <114>
Budishevska O. <122>

Chervakov O. <114>
Chizhevsky I.T. <16>

Gladkiy E. <114>
Gres' O. <135>
Grishchuk S. <134>
Grishin I.D. <16>
Grishin D.F. <16>

Iurzhenko M. <114>

Kapinos P.S. <27>
Karger-Kocsis J. <134>

Lebedev E. <114>
Lezov A.A. <73>

Mamunya Ye. <114>
Mitina N. <125>
Molodova A.A. <74>
Moskvin M. <125>

Navrotskyi S. <125>

Onanko A.P. <34>
Onanko Y.A. <34>
Orlova T.N. <27>

Parashchenko I. <114>
Popadyuk A. <122>
Prodayvoda G.T. <34>

Serghei A. <114>
Shekera O. <5>
Shtompel V. <114>
Skorokhoda T. <125>
Solomko N. <122>
Sorochnytska L. <134>
Sverdiakovska O. <114>

Terenetskaya I.P. <27>
Tkachenko I. <5>
Tolstov A. <135>
Tomilina A.V. <74>
Turmina E.S. <16>

Vlasov P.S. <73>
Volkova N.V. <74>
Voronov A. <122>
Voronov S. <122>
Vyzhva S.A. <34>

Yemelyanov D.N. <74>

Zaichenko O. <125>

Абаляев В.И. <44>
Абдурахимова Д.С. <90>
Андрюшина О.С. <53>
Анісімов Ю.А. <29>
Анісімов Ю.М. <29>

Антонюк Н.Г. <121>

Бабич І.В. <6, 45>
Бабич О.В. <19>
Баран Н.М. <92>
Бардадим Ю.В. <26>
Бардаш Л.В. <9, 48, 59, 60, 61, 62>
Бардаш Н.А. <130>
Башта Б. <132>
Бедрик А.И. <14>
Безродный В.И. <30>
Безуглий М.Ю. <102, 103>
Бей І.М. <71>
Бекчанов Д.Ж. <111>
Бененко С.П. <47>
Біленька В.І. <113>
Бойчишин Л.М. <106>
Бондаренко П.И. <77>
Бондаренко П.О. <50>
Бондарук О.М. <40>
Борбіч Ю.О. <116, 117>
Бородулін Ю.В. <121>
Бубнова А.С. <67>
Будішевська О.Г. <86, 123, 131>
Бужанська М.В. <81>
Бурбан А.Ф. <121>
Бурка О.А. <80>
Бурков А.А. <10>
Бурмістр М.В. <79>
Быков Р.А. <38>

Варваренко С.М. <131>
Ващенко О.В. <14>
Вельможная Е.С. <14>
Віленський В.О. <26>
Возняк А.В. <112>
Возняк Ю.В. <112>
Волошинець В.А. <98, 115>
Воронін Е.Ф. <40>
Воронов С.А. <86, 123, 131>

Гаголкіна З.О. <57>
Галатенко Н.А. <50, 53, 66, 68>
Галишин О.З. <110>
Гаргай Х.І. <123>
Гафурова Д.А. <119>
Герасименко К.О. <93>
Гладир І.І. <33>
Глушик А.С. <95>
Гнатчук Н.М. <95>
Гомза Ю.П. <15, 40>
Горбунова Н.А. <66>
Гордієнко В.П. <87>
Горчев В.Ф. <15>
Готфрід А.О. <22>
Грабовський Ю.Є. <56>
Григор'єва О.П. <42>
Григор'єва О.П. <41, 59, 61, 62>
Грузевич Г.Б. <55>
Губіна А.В. <13>
Гудзенко Н.В. <67>
Гудименко К.В. <87>
Гудь В.М. <20>
Гургалі Н.С. <76>

Гуркаленко Ю.А. <28>
Гуртовой Д.В. <126>
Гусакова К.Г. <54, 59, 61, 62>

Давиденко В.В. <72, 128>
Давідовіч І.С. <121>
Демченко В.Л. <23, 47>
Демчина І.І. <106>
Демчина О.І. <129>
Дзяман І.З. <110>
Дмитренко О.П. <56>
Долинська Л. <101>
Дончак В.А. <123>
Дорохин А.В. <18, 46>
Дудок Г. <107>
Дудок Г.Д. <108>

Емельянов Д.Н. <94>
Еремеев И.С. <75>

Євчук І.Ю. <129>
Єфременко Д.С. <102>

Жакун О.Л. <39>
Желтоножська Т.Б. <15>
Жильцова С.В. <128>
Жмурин П.Н. <14, 28>
Жолобо О.Ю. <123>
Жура А. <107>

Заболотний М.А. <56>
Закашун Т.Є. <53>
Западня О.М. <84>
Захряпа А.В. <35, 36>
Земке В.М. <92>

Иорданский А.Л. <10>

Калашникова И.А. <37>
Калкаманова О.С. <105>
Камнев А.А. <59, 61, 62>
Карабанова Л.В. <40>
Каратеев А.М. <105>
Каримов М.М. <111, 124>
Карпачева Г.П. <75>
Касянчук С.М. <58>
Кісельова Т.О. <50>
Клепко В.В. <24, 25, 57, 69, 70>
Клімчук Д.О. <15>
Коваленко М.С. <30>
Ковылин С.В. <94>
Когут А.М. <86>
Козак Н.В. <13, 57, 70>
Колупаєв Б.Б. <25>
Колупаєв Б.С. <20, 39, 84, 85>
Коржиков В.А. <37>
Косарев А.В. <100>
Костина М.В. <113>
Костів У.В. <108>
Коструба А. <83>
Косянчук Л.Ф. <30>
Кошець І.А. <45>
Кравчук І.В. <117>
Кривцов В.В. <58>

Крутий І.М. <58>
Кулеш Д.В. <68>
Куліш М.П. <56>
Куриленко Ю.М. <109>
Куцевол Н.В. <102, 103>

Ларук Ю.В. <82>
Лебедєв Є.В. <25>
Левандовський В.В. <117>
Левенец Е.Г. <66>
Левицький В.Є. <82, 99>
Левченко В.В. <56>
Леонова Н.Г. <72>
Лисенков Е.А. <69>
Литвинчук Е.Н. <37>
Літвінов Д.О. <105>
Лобко Є.В. <57, 70>
Луговая А.А. <126>
Лыга Р.И. <126>

Макеева Л.В. <33>
Малежик П.М. <17>
Малышев М.С. <119, 124>
Мамуня Е.П. <72>
Мамуня Є.П. <56, 128>
Марінцова Н. <83>
Мартинюк І.С. <11>
Маршалок О.І. <115>
Маслак Ю.В. <26>
Масюк А.С. <99>
Матковська О.К. <21>
Мельник І.А. <22>
Мельник Ю.Я. <110>
Михальчук В.М. <72, 126, 128>
Мишак В.Д. <64, 65>
Моравський В.С. <97>
Мостовой А.С. <96>
Мусій Р.Й. <120>
Мусяца О.Н. <87>
Мухамедиев М.Г. <119, 127>
Мягченко Ю.О. <113>

Надтока О.М. <43>
Назаров Б.Б. <111>
Назарова О.Д. <112>
Невидомська Н.Ю. <88>
Несін С.Д. <40>
Нечаева Л.Ю. <68>
Нечай Я.Р. <110>
Ничипоренко О.С. <56>
Новіков В. <83>
Нормахматов Н.С. <91>
Носач Л.В. <40>
Носова Н.Г. <131>

Огар Г. <101>
Огар М. <83>
Озкан С.Ж. <75>
Остапович Б.Б. <81>

Панова Л.Г. <96>
Пантелєєва Л.В. <105>
Парцевська С.В. <15>
Пелєх Н.М. <106>
Петришин Р.С. <118>
Пінчук-Ругаль Т.М. <56>
Плакунова Е.В. <96>
Половкович С. <83>
Полушин С.Г. <35, 36>
Поп Г.С. <113>
Попадюк А.І. <123>
Попов Ю.В. <38>
Пурикова О.Г. <9, 48>
Пушкарев Ю.Н. <12>

Рассоха А.Н. <44>
Рахманов Б.Ф. <127>
Рациборська А.А. <113>
Резанова Н.М. <22>
Репета В.Б. <76>
Рожнова Р.А. <33, 50, 53, 66>
Романкевич О.В. <130>
Ругаль О.Г. <56>
Руденчик Т.В. <50>
Рябов С.В. <6, 45>

Саєнко Н.В. <38>
Сайтарлы С.В. <12>
Самарик В.Я. <131>
Свердліковська О.С. <79>
Семенюк Н. <107>
Семенюк Н.Б. <108>
Сидоренко А.В. <49>
Сиромятніков В.Г. <43>
Сінельніков С.І. <6>
Сірик О.М. <64, 65>
Січкара Т.Г. <17, 116, 117>
Скорохода В. <107>
Скорохода В.Й. <108>
Скрипинець А.В. <38>
Слисєнко О.В. <41>
Слісєнко О.В. <42>
Солдышева Е.А. <28>
Солодовнік Т.В. <109>
Соломко Н.Ю. <123, 131>
Солтис М.М. <80, 118>
Старостенко О.М. <54, 60>
Старостенко О.Н. <59>
Стецишин Ю. <83>
Стиранка І.М. <97>
Страп Г. <133>
Стрельчук В.В. <56>
Стрижачук А. <132>
Стрюцкий А.В. <18, 46>
Студенцов В.Н. <100>

Телегєєв Г.Д. <102>
Телегєєва П.Г. <102>
Тарасенко В.В. <43>
Тенникова Т.Б. <37>

Терещенко В.Н. <7>
Тицкая В.Д. <28>
Ткаліч М.Г. <51, 52>
Ткаченко І.М. <49>
Тодосійчук Т.Т. <30>
Токарев В. <101>
Токарев В.С. <8>
Троць В.І. <116, 117>
Тугарова А.В. <59, 61, 62>
Тураєв А.С. <90, 91>
Турсунов М.Т. <90>

Урманов А.А. <119>

Файнлейб А.М. <41, 59, 61, 62>
Файнлейб О.М. <42>
Федорак Х.І. <86>
Федушинська Л.Б. <80>
Фенюк Д.А. <77>
Фешур Х.І. <95>
Филинская Т.Г. <93>
Фискевич Т.С. <36>
Фомин С.В. <10>
Фурдуй С.М. <29>

Хайтметова С.Б. <91>
Хованець Г.І. <120>
Хозяева Л.О. <124>
Хоменко О.І. <86>
Хром'як У.В. <78>

Цебрєнко М.В. <22>

Черваков О.В. <93>
Чешко А.О. <105>
Чиженко Н.П. <87>
Чобіт М.Р. <8>
Чудовець Я.Б. <85>

Шахидова Д.Н. <119>
Шевчук О. <101>
Шевчук О.М. <8>
Шевчук Т.М. <89>
Шекета М.Л. <88>
Шепінько А.І. <98>
Широков А.Д. <66>
Шлапацька В.В. <56>
Штомпель В.І. <23>
Шут М.І. <17, 116, 117>

Юрженко М.В. <72>

Якимечко Я.Б. <98>
Яковлев Ю.В. <18, 24, 69>
Янович І.В. <63>
Янчевський Л.К. <117>
Яремко З.М. <80, 118>
Яцишин М.М. <106>
Яцишин О.І. <104>
Яцульчак Г.В. <92>