



The International Scientific Conference “Natural and Synthetic Polymers for Medical and Technical Purposes”

Book of abstracts

Minsk, Belarus, April 27 – 29, 2022



The conference is dedicated to the memory of the outstanding
Belarusian scientist and teacher, academician of the NAS of Belarus

Kaputsky Fyodor Nikolaevich (1930 - 2017)

BELARUSIAN STATE UNIVERSITY
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICAL CHEMICAL
PROBLEMS
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ
CHEMICAL FACULTY
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
STATE SCIENTIFIC INSTITUTION "INSTITUTE OF
PHYSICAL AND ORGANIC CHEMISTRY OF THE
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE"
ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

**The International Scientific Conference
“Natural and Synthetic Polymers for Medical
and Technical Purposes”**

Book of abstracts

Minsk, Belarus, April 27 – 29, 2022

**Международная научная конференция
«Природные и синтетические полимеры
медицинского и технического назначения»**

Тезисы докладов

Минск, Беларусь, 27–29 апреля 2022

Научное издание

Минск, 2022

ISBN

УДК 541.64

Editorial board:
Doctor, Professor *S.V. Kostjuk*
(Editor-in-Chief);
Doctor *P.A. Nikishau*

Редакционная коллегия:
доктор химических наук, профессор
С.В. Костюк;
кандидат химических наук
П.А. Никишев

Reviewer:
Academician of the NAS of Belarus *A.V.*
Bildyukevich;
Doctor *T.L. Yurkshovich*

Рецензенты:
академик НАН Беларуси
А.В. Бильдюкевич;
кандидат химических наук, доцент
Т.Л. Юркинович

“**Natural and Synthetic Polymers for Medical and Technical Purposes**” – Minsk, Belarus, 27-29 April, 2022 / Belarusian State Univ.; Book of Abstr., ed: S.V. Kostjuk, P.A. Nikishau. – Minsk : Транстэкс, 2022. – 236 с.

«**Природные и синтетические полимеры медицинского и технического назначения**» – Минск, Беларусь, 27-29 апреля 2022 г / Белорус. Гос. Ун-т, Сборник тезисов докладов, редкол. : *С.В. Костюк, П.А. Никишев*. – Минск : Transtex, 2022. – 236 р.

Abstracts are devoted to issues of polymer chemistry. Modern approaches to the synthesis, processing and modification of polymers, as well as the application of polymeric materials in medicine and technology are discussed.

Тезисы докладов посвящены современным вопросам химии полимеров. Обсуждаются современные подходы к синтезу, переработке и модификации полимеров, а так же применение полимерных материалов в медицине и технике.

Редакторы: *П. А. Никишев, С. В. Костюк*,

Компьютерная верстка: *Ю. А. Пискун*.

Подписано в печать 15.04.2022 г.

Формат 60x84/16.

Усл. печ. л. 15. Уч.-изд. л. 7,2.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	10
ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ	12
<i>A.B. Бильдюкевич.</i> Структурная и химическая модификация промышленных полимеров	12
<i>F. Ganachaud.</i> Ionic ring opening polymerization in aqueous media: an update..	17
<i>В.А. Розенцвет.</i> Новый подход к изучению строения терминальных звеньев в полимерах сопряженных диенов	17
<i>Е.В. Сивцов.</i> RAFT полимеризация и её возможности в синтезе полимеров медико-биологического назначения.....	19
<i>А.П. Филиппов, А.И. Амирова, Т.Ю. Кирилэ, С.В. Родченко, А.В. Смирнова, Е.Б. Тарабукина, А.В. Теньковцев.</i> Термо- и рН-чувствительные сферические и цилиндрические щетки с цепями полиоксазолинов и полиоксазинов	20
<i>А.В. Якиманский, Т.К. Мелешко, И.В. Иванов, А.В. Кашина, Н.Н. Богорад.</i> Мультиблок-сополимеры смешанной линейно-щеточной топологии	22
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	24
<i>А.А. Efimova, K.S. Troshева, Е.А. Krasnikov, G.N. Rudenskaya, G.G. Krivtsov, N.S. Melik-Nubarov, I.D. Grozdova, А.А. Yaroslavov.</i> Biodegradable complexes of polymer nanoparticles and liposomes for the delivery of bioactive compounds ...	24
<i>L.L. Kapranova, M.V. Nekhoroshev, V.I. Ryabushko.</i> A method for isolating biologically active compounds from gonads of Mediterranean mussel	25
<i>A.R. Khayrullin, M.A. Simonova, A.P. Fillipov.</i> Self-organization of stimuli-responsive poly(<i>N</i> -[3-(diethylamino)propyl]methacrylamide) in buffer solutions	26
<i>I. Krasnou, E. Tarasova, A. Krumme.</i> Preparation of thermoplastic cellulose derivatives in ionic liquid media	28
<i>M.V. Nekhoroshev, V.I. Ryabushko, S.V. Kapranov, N.I. Bobko.</i> Preventive products and phamaceuticals with sodium alginate from brown algae	30
<i>A.V. Radchenko, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, J.-F. Gérard.</i> Design of novel ionic liquid monomers for the development of epoxy networks	30
<i>M.A. Simonova, A.R. Khayrullin, A.P. Fillipov.</i> Self-organization in dilute solutions of thermosensitive statistical copolymers based on <i>N</i> -(dimethylamino)ethyl methacrylate and <i>N</i> -[(diethylamino)ethyl]acrylamide	32
<i>Р.М. Горшкова, Д.А. Слободова, С.А. Панков, Н.П. Новоселов, Д.Х. Халиков.</i> Новые подходы к созданию термообратимых гидрогелей на основе пектиновых полисахаридов	34

<i>Д.Д. Гриншпан, Т.А. Савицкая, Н.Г. Цыганкова, С.Е. Макаревич.</i> «Зеленые» технологии в переработке природных полимеров	35
<i>В.В. Дубровский, В.Н. Адериха, В.А. Шаповалов, С.С. Песецкий.</i> Гибридное наполнение полиэтилентерефталата коротким стекловолокном и углеродными наноматериалами разных типов: структура, механические, релаксационные и реологические свойства материалов.....	39
<i>Е.М. Ермола, В.П. Голубович.</i> Применение полимеров в качестве матриц для гемосорбентов	43
<i>Н.В. Захарова, А.П. Филиппов, С.Н. Зелинский, В.В. Анненков.</i> Влияние состава термо- и рН-чувствительных сополимеров N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида и N,N-дипропилакриламида на их поведение в водных растворах	46
<i>А.С. Иванова, А.А. Полоцкий.</i> Механическое разворачивание макромолекулы амфифильного гребнеобразного сополимера	49
<i>А.В. Кашина, Т.К. Мелешко, И.В. Иванов, Н.Н. Богорад, А.В. Якиманский.</i> Поликонденсационно-полимеризационные сополимеры различной топологии на основе полиимида	52
<i>Т.Ю. Кирилэ, А.В. Смирнова, А.Б. Разина, А.В. Теньковцев, А.П. Филиппов.</i> Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики звездообразных полипептоидов и их поведение в водных растворах	54
<i>Ю.М. Кривогуз, С.С. Песецкий.</i> Реакционная экструзия в технологии функционализации полиолефинов, сополимеров олефинов, их смесей и применение функционализируемых продуктов.....	58
<i>Д.Л. Кудрявский, Е.К. Фомина, Г.В. Бутовская, Л.П. Круль, Е.В. Гринюк.</i> Определение условий формирования смешанных комплексов Cu(II) с глицином и сополимером акриламида с акрилатом натрия в водных растворах	62
<i>П.А. Леднева, А.К. Беркович.</i> Получение биоразлагаемых нетканых материалов на основе полилактида методом центрифугационного формования из раствора и исследование их биодеструкции	67
<i>К.С. Ливонович, А.А. Шеремет, Т.Г. Шутова.</i> Вязкоэластичные свойства мультислойных покрытий на основе привитых сополимеров ПАГ-ПЭГ и ПАГ-Дек	68
<i>М.Г. Мухамедиев, Т.Х. Рахимов.</i> Синтез и физико-химические свойства высокоэффективных полимерных нанокатализаторов окисления	70
<i>С.В. Родченко, А.И. Амирова, С.А. Миленин, М.П. Курлыкин, А.В. Теньковцев, А.П. Филиппов.</i> Молекулярно-массовые и гидродинамические	

характеристики цилиндрических щеток с полиизопропилорексазолиновыми боковыми цепями и их поведение в водных растворах	73
<i>Ю.А. Скорик, С.В. Раик, В.Д. Бадажкова.</i> Полимерные генно-терапевтические векторы на основе катионных производных хитозана.....	74
<i>Д.А. Слободова, Р.М. Горшкова, Д.А. Харебина, Н.П. Новоселов, Д.Х. Халиков.</i> Сорбенты на основе углеродных волокон, модифицированные пектиновыми полисахаридами.....	78
<i>Е.Б. Тарабукина, Э.И. Фатуллаев, А.С. Красова, М.П. Курлыкин, А.В. Теньковцев, А.П. Филиппов.</i> Термо- и рН-чувствительность привитых блок-сополимеров на основе ароматических полиэфиров и поли-2-алкил-2-орексазолинов	80
<i>Г.З. Туребекова, А.Ж. Дайрабаева, Г.М. Изтлеуов, Г.Ф. Сагитова, Г.Б. Алтамысова, Г.Ж. Бимбетова.</i> Улучшение прочностных свойств технических резин	82
<i>Г.З. Туребекова, Г.Ж. Пусурманова, С.А. Сакибаева, А.Ж. Суйгенбаева, Э.К. Бекмурзаева.</i> Модификация синтетического каучука природными минералами.....	88
<i>А.А. Шункевич, А.П. Поликарпов, В.И. Грачек, Г.В. Медяк.</i> Волокнистые ионообменные сорбенты ФИБАН и их применение.....	93
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	98
<i>Y.V. Auchynnikau, A.P. Voznyakovskii, A.A. Voznyakovskii, Y.I. Eisyment.</i> Composite polymer materials modified with SHS particles.....	98
<i>M. Jurayev, S. Khushvaktov, N. Kutlimuratov, R. Eshchanov, D. Bekchanov, M. Mukhamediev.</i> Sorption properties sulphocationite based on granular polyvinylchloride.....	101
<i>G.K. Belousov, A.A. Vaitusionak, I.V. Vasilenko, J.V. Grazulevicius, S.V. Kostjuk.</i> Cationic polymerization of 3,6-di- <i>tert</i> -butyl-9-(2-(vinyloxy)ethyl)carbazole	104
<i>I.A. Berezianko, I.V. Vasilenko, S.V. Kostjuk.</i> Synthesis of highly reactive polyisobutylene in the presence of acidic imidazole based ionic liquids as catalysts	106
<i>N.S. Bohdan, D.I. Shiman, L.V. Gaponik, S.V. Kostjuk.</i> Synthesis of highly reactive polyisobutylene via FeCl ₃ -co-initiated controlled cationic polymerization.....	107
<i>N.A. Kolpinskaya, P.A. Yudaev, E.M. Chistyakov.</i> Obtaining magnetic granules based on polyvinyl alcohol and iron	110
<i>N. Dubashynskaya, A. Bokaty, Yu. Skorik.</i> Succinyl cholesterol-chitosan self-assembled particles for delivery of dexamethasone.....	112

<i>M.I. Hulnik, I.V. Vasilenko, S.V. Kostjuk, F. Ganachaud.</i> Aqueous cationic (co)polymerization of β -myrcene	116
<i>G.A. Ixtiyarova, D. Xazratova, A.S. Mengliev, N. Muyinova.</i> Potential raw sources of chitosan and approaches to its production.....	118
<i>I.L. Krasnou, E.V. Tarasova, V.V. Gudkova, A. Krumme.</i> Development of thermoplastic cellulose esters.....	121
<i>E.A. Ksendzov, P.A. Nikishau, S.V. Kostjuk.</i> Copolymers of N-isopropylacrylamide with (meth)acrylate-terminated oligo(D,L-lactide) and oligo(ϵ -caprolactone): the influence of composition of copolymers on their lower critical solution temperature	122
<i>O.V. Kuharenko, M.I. Hulnik, I.V. Vasilenko, S.V. Kostjuk.</i> Cationic polymerization of β -pinene in the presence of alkylaluminum chlorides.....	124
<i>M.I. Makarevich, I.A. Bereziianko, P.A. Nikishau, S.V. Kostjuk.</i> Controlled cationic polymerization of isobutylene catalyzed by alkylaluminum chlorides	125
<i>N.I. Nazarov, H.S. Beknazarov.</i> Study of photo stabilization of PVC by new photo stabilizers	127
<i>E. Ovodok, H. Maltanova, S. Poznyak, M. Ivanovskaya, T. Gaevskaya, V. Kurilo, G. Monastyreckis, D. Zeleniakiene, M. Micusik, A. Aniskevich.</i> Epoxy composites loaded with carbon based nanofillers: electrical and mechanical properties	128
<i>Yu.A. Piskun, E.A. Ksendzov, P.A. Nikishau, S.V. Kostjuk.</i> Controlled synthesis of star-shaped homo- and copolymers of cyclic esters in the presence of organic catalyts	131
<i>E.M. Togaev, H.S. Beknazarov.</i> Stabilization of polyvinyl chloride with phthalaminic acid salts.....	133
<i>K. Trosheva, A. Efimova, S. Sorokina, Z. Shifrina, A. Yaroslavov.</i> Features of the interaction of cationic pyridylphenylene dendrimer with oppositely charged liposomes	134
<i>F.T. Turaev, H.S. Beknazarov.</i> Research by IR-spectroscopic method of modified road bitumen with element sulfur	135
<i>A.A. Vaitusionak, G.K. Belousov, I.V. Vasilenko, G. Sych, J.V. Grazulevicius, S.V. Kostjuk.</i> Synthesis of linear and star-shaped copolymers based on carbazole containing styrene derivatives by controlled radical polymerization.....	137
<i>M.A. Yesayeu, D.I. Shiman, L.V. Gaponik.</i> Influence of stirring rate during emulsion polymerization on monodispersity of polystyrene nanolatexes	138
<i>P.A. Yudaev, V.V. Maslennikova, E.M. Chistyakov.</i> Sorbents based on polyvinyl alcohol and phosphazene-containing extractant	142

<i>М.А. Авалиани, Е.В. Шапакидзе, В.А. Чагеливили, Н.В. Барнови, В.М. Квеселава, Г. А. Тодрадзе, Н.А. Эсакиа.</i> Современный подход к синтезу неорганических полимеров с учетом перспектив применения и оптимизация методов их гравиметрического определения	143
<i>С.М. Бутрим, Т.Д. Бильдюкевич, Н.С. Бутрим, Т.Л. Юрkitович.</i> Гидрогели на основе катионных производных целлюлозы	147
<i>Е.Р. Гасилова, С.В. Раик, Н.В. Дубаишнская, Ю.А. Скорик.</i> Светорассеяние разбавленных дисперсий полиэлектролитных комплексов гиалуроновой кислоты с диэтиламиноэтилхитозаном	153
<i>И.Е. Глазов, П.О. Малаховский, Р.А. Власов, В.К. Крутько, О.Н. Мусская, А.И. Кулак.</i> Композиционные материалы на основе компонентов крови и гидроксипатита с различным зарядом поверхности частиц	157
<i>Т.Л. Юрkitович, Н.В. Голуб, П.М. Бычковский, С.О. Соломевич, Н.К. Юрkitович, Р.И. Костерова.</i> Комплексообразование фосфатов полисахаридов с интерфероном альфа-2b.....	162
<i>Д.В. Григорьев, А.И. Гостев, Е.В. Сивцов.</i> Создание мицеллярной и пролонгированной формы лекарственных веществ на основе сополимеров N-винилсукцинимиды с винилацетатом и N-винилпирролидоном.....	166
<i>Е.И. Дмитрук, П.М. Бычковский, Н.В. Голуб, А.Е. Небытов, С.О. Соломевич.</i> Сорбция аминокислот карбоксилсодержащей целлюлозой из водных сред. 168	
<i>Н.В. Захарова, А.П. Филиппов, Ю.М. Пилипенко, В.А. Коржиков-Влах, В.В. Анненков.</i> Самоорганизация в растворах термо- и рН-чувствительных полисахаридов с привитыми цепями полиалкилакриламидов	172
<i>И.В. Иванов, А.В. Кашина, Н.Н. Богорад, Т.К. Мелешко, А.В. Якиманский.</i> Амфифильные мультикомпонентные молекулярные щетки на основе полиимида.....	174
<i>Е.С. Кашина, В.Е. Проскурина, А.П. Рахматуллина, Ю.Г. Галяметдинов.</i> Флокуляция модельных дисперсных систем модифицированным цитрусовым пектином	176
<i>Т.Ю. Кирилэ, М.П. Курлыкин, А.В. Теньковцев, А.П. Филиппов.</i> Синтез термо- и рН-чувствительных звездообразных полиоксазолинов и их свойства в водно-солевых растворах	179
<i>А.И. Ковтун, А.Г. Мисюра.</i> Гидрогели на основе полимерной смеси хитозан/поливиниловый спирт для контролируемого выхода лекарственных веществ при лечении ран.....	183
<i>Е.Л. Краснопева, Е.Ю. Меленевская, А.Ю. Марфичев, А.В. Якиманский, О.С. Иванова, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов.</i> Синтез нанокомпозитов диоксида церия с полиимидами	187

<i>Л.П. Круль, Г.В. Бутовская, Е.В. Гринюк, М.В. Ласминская.</i> Полиэлектrolитные гидрогели на основе карбоксилированного полиакриламида в качестве активного вещества в аккумуляторах холода ...	189
<i>И.А. Латышевич, Е.И. Гапанькова.</i> Оценка запаса жизнеспособности препрега	193
<i>Г.В. Медяк, А.А. Шункевич, А.П. Поликарпов, В.В. Пансевич, З.И. Акулч.</i> Влияние строения анионитов ФИБАН на их сорбционные свойства по диоксиду серы	194
<i>В.В. Мендруль, С.А. Цирульников, Т.С. Серегина, Е.В. Ивановская, И.А. Деревнин, А.С. Перегудов, В.А. Дятлов.</i> Влияние особенностей строения основной цепи полисахаридов-носителей лекарств на их периодатное окисление	198
<i>С.А. Мирзалимова, И.Б. Гулямова, М.Г. Мухамедиев.</i> Очистка сточных вод от красителей метиленового синего и бриллиантового зеленого гидрогелем на основе сополимера акриламида-N-лимонной кислоты	200
<i>Е.В. Овчинников, Т.Ф. Григорьева, Е.И. Эйсьмонт, А.Е. Овчинников.</i> Механоактивированные композиционные материалы на полимерной основе	201
<i>В.А. Петров, Н.В. Аверьянова, Н.В. Кузнецова, М.Р. Гибадуллин.</i> Структура нанофибрилярной целлюлозы из различного сырья	205
<i>С.В. Родченко, А.И. Амирова, М.П. Курлыкн, А.В. Теньковцев, I.L. Krasnoi, A. Krumte, A.П. Филиппов.</i> Исследование поведения термочувствительных сшитых поли-2-изопропил-2-оксазолинов методами реологии и светорассеяния в воде	209
<i>М.В. Романенко, К.С. Ливонович, Т.Г. Шутова.</i> Исследование плёнок ПЭИ/ТК в водно-спиртовых растворах методом кварцевого микровзвешивания	211
<i>А.Ф. Селевич, Е.А. Абрамович, О.А. Ивашкевич.</i> Синтез аммонийсодержащих двойных олиго-, цикло- и полифосфатов трехвалентных металлов в реакциях с полифосфатом аммония	212
<i>А.А. Федоренко, Г.В. Бутовская, А.Г. Любимов, Л.П. Круль.</i> Деформационно-прочностные свойства антимицробных пленок на основе поли-L-лактида	216
<i>И.С. Чащин, Н.П. Бакулева, Т.Е. Григорьев, Г.А. Бадун.</i> Биополимерные покрытия на основе хитозана для биопротезов клапанов сердца	219
<i>Е.В. Шапакидзе, М.А. Авалиани, М.Р. Надирашвили, В.Н. Маисурадзе, И.В. Гедждадзе, Т.Т. Петриашвили.</i> Вариации на тему: неорганические полимеры - геополимеры и возможности их модифицирования	221

<i>В.О. Шабловский, Л.П. Круль, Г.В. Бутовская, А.В. Тучковская, В.А. Рухля, О.Г. Пап.</i> Полимерные бактериостатические и фунгистатические покрытия на основе производных хитозана.....	224
<i>В.О. Шабловский, А.В. Тучковская, В.А. Рухля, О.Г. Пап.</i> Полимерная дезинфицирующая композиция пролонгированного действия на основе четвертичного аммониевого соединения и производного полигуанидина ...	225
<i>Т.Л. Юркитович, Н.К. Юркитович, Н.В. Голуб, Р.И. Костерова, С.О. Соломевич.</i> Реологическое поведение и гидролитическая устойчивость водных растворов биоразлагаемой композиции карбоксиметилцеллюлоза – диоксидин в опытах <i>in vitro</i>	227
<i>Л.Б. Якимцова, А.П. Бочко.</i> Определение констант сополимеризации метакриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия	231

ПРЕДИСЛОВИЕ

Международная научная конференция «Природные и синтетические полимеры медицинского и технического назначения» проводится впервые и приурочена к 90-летию со дня рождения выдающегося белорусского ученого и педагога, создателя научной школы в области химии полисахаридов, академика НАН Беларуси Капуцкого Федора Николаевича (1930-2017 гг.).

Федор Николаевич Капуцкий родился 10 января 1930 года в деревне Селивоновка Молодечненского района Минской области. После окончания химического факультета БГУ и обучения в аспирантуре защитил кандидатскую диссертацию и



работал на химическом факультете Белорусского государственного университета ассистентом, преподавателем, доцентом. С 1965 по 1973 год Федор Николаевич возглавлял химический факультет БГУ, который именно в эти годы получил свое наиболее динамичное развитие: было построено новое здание, открыты кафедры и научно-исследовательские лаборатории, оснащенные современным на тот момент оборудованием, подготовлено большое число квалифицированных специалистов для высшей школы, Академии наук, химической промышленности, внесших значительный вклад в развитие науки и народного хозяйства нашей страны. Будучи деканом химического факультета Ф.Н. Капуцкий основал научное направление в области химической и структурной модификации целлюлозы, которое получило свое дальнейшее развитие в Научно-исследовательском институте физико-химических проблем БГУ, созданном в 1978 году на базе химического факультета по инициативе и при непосредственном участии Федора Николаевича. Ф.Н. Капуцкий являлся первым директором института на общественных началах и вся его последующая деятельность тесно связана с НИИ ФХП БГУ, в котором он трудился до последних дней своей жизни, часто совмещая проведение научных исследований с работой на высоких государственных должностях (Первый заместитель Министра высшего и среднего специального образования, ректор БГУ). В 1984 году Федор Николаевич успешно защитил докторскую диссертацию на тему: «Структурная и химическая модификация целлюлозы оксидами азота (IV)», в 1989 году он был избран членом-корреспондентом, а в 1994 году –

академиком Национальной академии наук Республики Беларусь. Академик Ф.Н. Капуцкий является автором более 600 научных работ, в том числе 2 монографий, 2 учебных пособий и около 200 патентов и авторских свидетельств на изобретения, под его руководством защищены 25 кандидатских диссертаций, трое из его учеников стали докторами наук. В НИИ ФХП БГУ Ф.Н. Капуцкий работал заведующим лабораторией, отделом, являлся научным руководителем большей части проводимых в институте исследований в области химии природных и синтетических полимеров, которые получили дальнейшее развитие уже под руководством его учеников. Одним из таких направлений является структурная и химическая модификация полисахаридов с целью создания на их основе эффективных инновационных лекарственных препаратов, а также биосовместимых и биodeградируемых систем для адресной доставки активных компонентов в область патологического очага в организме. Результаты выполненных под руководством Ф.Н. Капуцкого фундаментальных исследований по установлению закономерностей процесса окисления полисахаридов оксидом азота (IV), всестороннему изучению физико-химических и медико-биологических свойств полученных модифицированных полисахаридов явились базовыми для разработки технологий производства ряда инновационных лекарственных препаратов для хирургии, офтальмологии, урологии, проктологии, кардиологии, онкологии и других областей медицины.

Т.Л. Юрkitович

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

Структурная и химическая модификация промышленных полимеров

А.В. Бильдюкевич

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь
e-mail: uf@ifoch.bas-net.by

В данном сообщении кратко рассмотрены основные направления научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ Института физико-органической химии НАН Беларуси в области химической и структурной модификации промышленных полимеров.

Научно-техническая деятельность Института физико-органической химии НАН Беларуси направлена на развитие высокотехнологичных подходов к созданию наукоемких продуктов малотоннажной химии. Развиваемые в Институте направления учитывают потребности и ресурсную обеспеченность нашей страны, возможности использования существующих производств, их продукции и отходов, гармонично сочетают фундаментальные и прикладные исследования. Основные научные направления по полимерной тематике связаны с разработкой:

- новых материалов экологического назначения для процессов очистки воды и воздуха (хемосорбентов, комплексонов, катализаторов), материалов медицинского назначения и индивидуальных средств защиты человека на основе волокнистых ионитов;
- методов и технологий получения новых видов мембран, мембранных модулей и мембранного оборудования для фармацевтической, микробиологической и медицинской промышленности, энергетики;
- научных основ создания полимерных композиционных материалов, материалов с особыми свойствами, продуктов малотоннажной химии для использования в промышленности, сельском хозяйстве, экологии и других отраслях.

Институт занимает лидирующие позиции в области разработки и использования ионообменных волокнистых материалов и полимеров специального назначения. Разработан ряд химически модифицированных волокон, охватывающий основные типы хемосорбционных материалов (сильно- и слабоосновные, сильно- и слабокислотные, хелатообразующие, каталитически активные и др.), объединенных торговой маркой ФИБАН®.

Отличительными особенностями химически модифицированных волокон являются:

- высокая скорость ионообменных и сорбционных процессов;

- возможность использования тонких (2 - 6 см) фильтрующих слоев;
- высокая скорость потока;
- высокая химическая стойкость и возможность многократной регенерации.

Ионитные волокна легко перерабатываются в различные текстильные формы на стандартном оборудовании – нетканые полотна и ткани, что позволяет получать фильтроматериалы с высокой однородностью и развивать большую площадь фильтрации в единице объема аппарата. Эти обстоятельства определяют область наиболее эффективного использования ионитных волокон – очистка воздуха, содержащего токсичные примеси в количествах, равных нескольким величинам предельно допустимых концентраций (ПДК), очистка воды от тяжелых металлов, природных органических соединений. Наибольший практический интерес представляет их применение в картриджах мало- и среднегабаритных фильтров, предназначенных для доочистки водопроводной и колодезной воды.

В настоящее время для использования в устройствах очистки воды для хозяйственно-питьевых нужд допущены следующие волокна ФИБАН: К-4, К-5, АК-22, А-6, А-5, Х-1. Экспериментально было установлено, что катионообменные волокна ФИБАН наиболее эффективно сорбируют из многокомпонентных систем ионы Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , в количествах, составляющих 5-10 ПДК. Сравнительные исследования различных типов волокон показали, что в условиях работы фильтров доочистки питьевой воды наиболее эффективными сорбентами для удаления ионов тяжелых металлов являются карбоксильный катионит ФИБАН К-4 и хелатообразующий ионит ФИБАН Х-1. Особенность последнего является весьма высокая обменная емкость в отношении ионов Fe^{2+} (превосходит все известные волокнистые сорбенты), Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} в присутствии избытка ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Результатом исследований явилось создание фильтра «МИФИЛ», освоенного в производстве и представленного на рынке Беларуси наряду с устройствами аналогичного предназначения, выпускаемыми известными производителями. Разработана технология производства полотна вязально-прошивного и ткани технической из волокна ФИБАН АК-22, создана конструкция и освоено изготовление не имеющих аналогов «Костюмов защитных от кислот». В разработанном изделии впервые сочетаются высокие эргономические свойства (высокая воздухопроницаемость, небольшая масса) и эффективная защита кожи не только от брызг и капель, но и от паров кислот. Костюм обеспечивает защиту от паров и аэрозолей кислот при высоких концентрациях, достигающих сотен ПДК.

Перспективной областью практического применения ионообменных волокнистых материалов является их использование в качестве катализаторов в различных технологических процессах. Разработанный в

Институте катализатор на основе волокнистых анионитов ФИБАН эффективен в процессе обескислороживания воды в теплоэнергетике.

В области мембранной технологии Институтом разработаны способы получения микрофильтрационных мембран на армирующей подложке, ультрафильтрационных мембран на основе полиакрилонитрила, полисульфона, полиэфирсульфона и других полимеров для концентрирования и очистки ферментных препаратов. Налажено производство под заказ рулонных мембранных элементов для фракционирования препаратов крови и полволоконных мембранных элементов для фармацевтической промышленности. Разработаны научные основы и создан оригинальный способ получения механически прочных капиллярных мембран (КМ) из полисульфона и полиэфирсульфона для ультрафильтрации в энергосберегающем режиме тупиковой фильтрации. КМ из полисульфона обладают асимметричной пористой структурой стенки. Селективный слой расположен в канале полого волокна и имеет толщину порядка 1-5 мкм. Строение селективного слоя определяет основные транспортные свойства мембран: производительность и селективность. Особенностью структуры разделительного слоя является наличие щелевидных пор. Это обусловлено тем, что процесс формования волокна происходит в режиме одноосной вытяжки. Благодаря такому строению пористой структуры стенки, а также высокой общей пористости, фильтрационные характеристики полученных полых волокон находятся на уровне, либо превышают известные зарубежные аналоги.

Разработан комплект стендового оборудования для получения капиллярных мембран, включающий следующие блоки: водоподготовки, приготовления формовочных растворов, трехсекционный стенд формования волокна, стенд постобработки волокна и комплекс оборудования для их испытаний. На основе полученных КМ создано стендовое оборудование и реализована технология получения промышленных мембранных модулей и разделительных аппаратов.

Одной из потенциальных и масштабных областей использования разработанных мембран и аппаратов является очистка природных, коммунальных и технических вод различного происхождения. Высокая механическая прочность и гидравлическая проницаемость полученных капиллярных мембран позволяет использовать их в относительно новых мембранных процессах очистки воды, которые интенсивно развиваются в последние годы. К таким процессам относятся низконапорная микро- или ультрафильтрация в тупиковом (dead-end) режиме. Удаление загрязнений с поверхности мембраны и восстановление потока осуществляется путем периодических гидравлических промывок мембраны в процессе фильтрования. Если при эксплуатации традиционных мембранных установок

удаление загрязнений в процессе фильтрования осуществляется путем тангенциального перемешивания разделяемого раствора у поверхности мембраны в сочетании с химической обработкой, то в данном случае регенерация мембран производится «обратным потоком», как у фильтров с зернистой загрузкой. Поэтому «безреагентная», с точки зрения отсутствия стадии химической регенерации, технология ультрафильтрации считается во всем мире «технологией будущего». Высокий уровень очистки, достигаемый с помощью ультрафильтрации, особенно при ее сочетании с другими методами, позволяет рассматривать этот процесс как альтернативу традиционным процессам осветления, фильтрования и обеззараживания. Среди комбинированных методов очистки воды с использованием полупроницаемых мембран наиболее перспективным является сочетание контактной коагуляции и ультрафильтрации. Контактная коагуляция (in-line filtration) предусматривает проведение коагуляции непосредственно в слое фильтрующей загрузки, т. е. совмещение коагуляции и фильтрования. Разновидностью контактной коагуляции является direct filtration – последовательное осуществление процессов коагуляции, флокуляции и фильтрования без стадии осветления. Основными преимуществами указанных методов в сочетании с мембранной фильтрацией являются:

- более высокое качество очистки и независимость качественных показателей процесса от сезонных колебаний состава и температуры очищаемой воды;
- пониженные в 10-20 раз дозы коагулянтов и, следовательно, меньшее количество шламов, меньшие занимаемые площади и снижение капитальных и эксплуатационных затрат;
- импульсные и кратковременные режимы регенерации фильтрующих материалов, обеспечивающие резкое сокращение расхода воды на собственные нужды водоочистного оборудования.

Основные области потенциального использования новых технологий включают подготовку воды из поверхностных и артезианских источников (альтернатива классическим фильтрам засыпного типа) до класса питьевой, предподготовку воды перед химводоочисткой или обратным осмосом, очистку производственных конденсатов, обработку подпиточной воды градирен, минимизацию стоков (промывных вод) осветлителей засыпного типа.

С использованием разработанных мембранных и каталитических технологий созданы головные образцы промышленных установок, которые успешно прошли приемочные испытания и рекомендованы к тиражированию на энергообъектах Республики Беларусь.

Проблема коррозионного и абразивного износа узлов технологического оборудования актуальна практически для всех отраслей промышленности. Особые требования к износостойкости рабочей поверхности аппаратов

предъявляются на обогатительных фабриках РУП «ПО «Беларуськалий», использующих технологические процессы, основанные на интенсивной гидродинамике солевых суспензий.

В ИФОХ НАНБ в течение нескольких лет с целью создания новых оригинальных полимерных материалов и композиций, позволяющих повысить износостойкость узлов обогатительного технологического оборудования, выполнялись исследования влияния мономерного состава и условий получения полиуретановых изделий на их физико-механические и эксплуатационные свойства. Совместно с НПООО «АКТЕХ» проведена оптимизация составов высокоизносостойких полиуретановых композиций, разработаны конструкции, изготовлены литьевые формы для производства защитных футеровок гидроциклонов, центрифуг, блок-насосов, импеллеров флотационных машин с целью увеличения срока эксплуатации аппаратов, стабилизации технологических показателей, сокращения затрат на ремонт оборудования.

Разработана конструкция и состав полимера, оптимизирована конфигурация целевой поверхности, освоено производство полиуретановых сит для классификации калийной руды с износостойкостью в 4 раза превышающей показатели ранее применяемых зарубежных сит из нержавеющей стали. Внедрение разработки позволило получить существенный экономический эффект, а импортозамещение превысило полмиллиона долларов США.

Использование полимерного ротора из износостойких полиуретановых композиций в экспериментальном промышленном образце лопастной инерционной центрифуги позволяет снизить удельное энергопотребление и увеличить производительность в 2 раза. В настоящее время выполняются промышленные испытания нового аппарата с целью подготовки к замене импортного оборудования, используемого в операции обезвоживания продуктов обогащения калийной руды.

Разработаны методы химической модификации природных полисахаридов для применения в качестве высокоэффективных и долговременных стабилизаторов наночастиц биогенных микроэлементов в структуре водных коллоидных растворов. Результаты исследований использованы в качестве научной основы при создании промышленного производства нанопрепаратов для растениеводства и животноводства серии *Наноплант* в рамках проекта Государственной программы инновационного развития Республики Беларусь 2016-2020 гг. Номенклатура нанопрепаратов включает 11 марок для растениеводства и одну марку кормовой добавки для животноводства «Наноплант-хром».

Приведенные данные являются далеко не полным перечнем работ Института физико-органической химии в области химии и технологии полимеров. Опыт Института физико-органической химии НАН Беларуси свидетельствует, что

одним из решений проблемы логического завершения цепочки «идея – разработка – коммерческая реализация» заключается в создании на базе академических организаций высокорентабельных микропроизводств наукоемкой химической продукции.

Ionic ring opening polymerization in aqueous media: an update

F. Ganachaud

Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, UMR 5629 CNRS/University of Bordeaux/Bordeaux INP, 16 avenue Pey Berland, 33607 Pessac Cedex, France
e-mail: francois.ganachaud@insa-lyon.fr

Cationic and (to a lesser extent) anionic polymerizations of vinyl polymers in aqueous media is well documented nowadays in the literature. Ring opening polymerization is also possible in aqueous media, although it is less trendy and somehow more challenging. This update aims at showing what has been done by our team these last 20 years on this field. We will first describe ROP of cyclosiloxanes, and then of organic monomers. We will particularly discuss the influence of the process (from microemulsion to miniemulsion) and reactants (e.g. surfactants) on the generation of oligomers with controlled architecture. This talk will finally propose new ideas to promote this process even more and hopefully encourage new vocations.

Новый подход к изучению строения терминальных звеньев в полимерах сопряженных диенов

В.А. Розенцвет

Институт экологии Волжского бассейна Российской академии наук – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Самарского федерального исследовательского центра Российской академии наук,
Тольятти, Россия
e-mail: rozentsvet@mail.ru

Полимеры сопряженных диенов (бутадиена, изопрена и 1,3-пентадиена) широко используются в промышленности в производстве шин, резинотехнических изделий, герметиков, лакокрасочных материалов и адгезивов. В литературе подробно описано строение полимерной цепи

полидиенов, синтезированных различными методами полимеризации [1, 2]. Значительно меньшее внимание уделяется исследованию структуры начальных и концевых звеньев в макромолекулах полидиенов. Это связано со сложностью идентификации на ЯМР спектрах относительно слабых по интенсивности сигналов атомов углерода и водорода в терминальных звеньях. Между тем, такая информация имеет важное значение, так как позволяет выяснить особенности механизма полимеризации диенов, прогнозировать физико-химические свойства полимера и возможные методы его модификации.

В настоящей работе представлен новый подход к установлению строения терминальных звеньев в полимерах сопряженных диенов. Метод основан на проведении ЯМР экспериментов с T_2 -фильтром, позволяющих существенно уменьшить интенсивность спектральных сигналов атомов углерода звеньев основной полимерной цепи и, тем самым, увеличить интенсивность сигналов атомов углерода в более подвижных начальных и концевых звеньях полимера. Это значительно упрощает задачу идентификации строения терминальных звеньев в макромолекулах 1,3-диенов.

Установлено, что наиболее существенное увеличение интенсивности сигналов атомов углерода и водорода в терминальных звеньях наблюдается для полимеров диенов, синтезированных методом катионной полимеризации. Это связано с тем, что полимерная цепь «катионных» полидиенов, как правило, содержит значительное количество разветвленных и сетчатых надмолекулярных структур. Такие структуры формируются в ходе катионной полимеризации диенов в результате протекания побочной реакции передачи растущей цепи на двойную связь своей или «чужой» макромолекулы [3–5]. Образующиеся полимерные цепи характеризуются пониженной подвижностью, поэтому при проведении ЯМР экспериментов с T_2 -фильтром происходит подавление быстрорелаксирующих сигналов атомов углерода в звеньях основной полимерной цепи.

При исследовании строения полиизопрена, синтезированного на катионной каталитической системе $TiCl_4-CF_3COOH$, впервые были идентифицированы спектральные сигналы концевых звеньев, образующихся в результате присоединения к полимерной цепи фрагмента трифторуксусной кислоты, а также сигналы концевых звеньев с системой сопряженных связей [6]. В «катионном» полибутадиене идентифицированы три типа начальных звеньев и два вида концевых хлорсодержащих звеньев. В структуре поли-1,3-пентадиена, синтезированного на катионных каталитических системах с протонодонорным инициатором, впервые идентифицированы все сигналы атомов углерода и водорода в начальном звене с 1,4-*транс*-структурой. Установлено, что положение четырех из пяти сигналов атомов углерода

начального 1,4-*транс*-звена совпадает с сигналами атомов углерода 1,2-*транс*- и 1,4-*транс*-звеньев основной полимерной цепи.

Разработанный метод также успешно использован для установления строения терминальных звеньев в полидиенах, синтезированных методами анионной полимеризации.

Список литературы

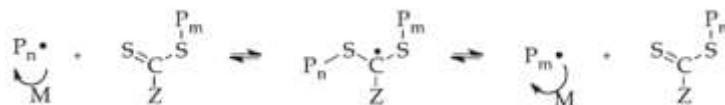
1. Ю. Б. Монаков, Г. А. Толстикова Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, (1990), 211 с.
2. В. А. Розенцвет, В. Г. Козлов, Ю.Б. Монаков «Катионная полимеризация сопряженных диенов». М.: Наука, (2011), 238 с.
3. V. A. Rozentsvet et. al. Macromol. Chem. Phys. (2013) 214:2694
4. V. A. Rozentsvet et. al. Polym. Chem. (2017) 8:926
5. V. A. Rozentsvet et. al. Eur. Polym. J. (2018) 103:11
6. V. A. Rozentsvet et. al. Russ. Chem. Bull. (2019) 68:116

RAFT полимеризация и её возможности в синтезе полимеров медико-биологического назначения

Е.В. Сивцов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
e-mail: rheologyspb@gmail.com

Радикальная полимеризация долгие годы была и остается основным методом синтеза высокомолекулярных соединений. Однако последние три десятилетия связаны с подлинным ренессансом в ее развитии. Это стало возможным с развитием различных техник контролируемой радикальной полимеризации, наибольшие перспективы из которых имеет полимеризация с обратной передачей цепи, которую в англоязычной литературе принято называть RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) полимеризацией. Её практически безобрывный характер связан в этом случае с реализацией равновесия:



Полимерные радикалы P_m и P_n на протяжении всего синтеза находятся либо в «спящем» состоянии, когда присоединены через атом серы к

серосодержащему фрагменту, либо в активном, когда участвуют в реакции роста цепи. Такой механизм приводит к появлению принципиальных отличий от классической радикальной полимеризации, которые являются ключевыми при синтезе полимеров медико-биологического назначения. Прежде всего это связано с возможностью эффективного контроля молекулярно-массовых характеристик: величины молекулярной массы (ММ) и ММ распределения, которое в условиях обратимой передачи цепи характеризуется узостью не типичной для классического процесса (M_w/M_n обычно не превышает 1.3). Для полимеров, предназначенных служить матрицей при иммобилизации на них лекарственных веществ при создании пролонгированных форм лекарств, это является неоспоримым достоинством. Другое, не менее важное, отличие от классической полимеризации – возможность синтеза композиционно однородных сополимеров при синтезе из мономеров очень сильно различающихся по реакционной способности. Еще одно направление связано с концевой функционализацией, которая неизбежно сопутствует реализации механизма RAFT полимеризации, и которая может быть плодотворно использована при конструировании сложных макромолекулярных структур.

Термо- и рН-чувствительные сферические и цилиндрические щетки с цепями полиоксазолинов и полиоксазинов

А.П. Филиппов, А.И. Амирова, Т.Ю. Кирилэ, С.В. Родченко, А.В. Смирнова,
Е.Б. Тарабукина, А.В. Теньковцев
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: afil@imc.macro.ru

Обобщаются результаты исследований термо- и рН-чувствительных поли-2-алкил-2-оксазолинов и поли-2-алкил-2-оксазинов сложной архитектуры. Объектами исследования служили звездообразные полимеры и привитые сополимеры, лучами или боковыми цепями которых являлись поли-2-изопропил-2-оксазолин, поли-2-этил-2-оксазолин, поли-2-изопропил-2-оксазин и поли-2-этил-2-оксазин (рис. 1), их блок-сополимеры, а также градиентные сополимеры соответствующих мономеров. рН-чувствительность полимерам придавали основные и кислотные группы или цепи поли-3-(2-оксазолин)-пропионовой кислоты. В качестве ядра звездообразных полимеров были выбраны каликс[n]арены,

гексаазоциклофаны и карбосилановые дендримеры; основными цепями молекулярных щеток служили ароматические полиэфиры.

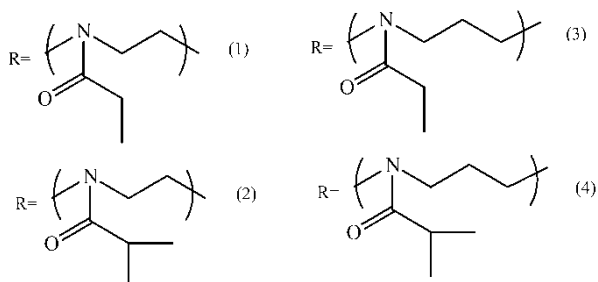


Рис. 1. Структурные формулы поли-2-этил-2-оксазолина (1), поли-2-изопропил-2-оксазолина (2), поли-2-этил-2-оксазина (3) и поли-2-изопропил-2-оксазина (4).

В каждом ряду полимерные звезды различались размерами ядра, длиной лучей и их числом, а в привитых сополимерах варьировались длина основной и боковых цепей и плотность прививки последних.

Методами молекулярной гидродинамики и оптики в растворах, в которых ассоциативные явления исключены, определены молекулярно-массовые и гидродинамические характеристик указанных полимеров сложной архитектуры. Установлено влияние химического строения и параметров архитектуры (длина и число лучей, размеры ядра, молекулярные массы основной и боковых цепей и плотность прививки последних) на конформацию макромолекул сферических и цилиндрических щеток с цепями полиоксазолинов и полиоксазинов.

Процессы самоорганизации в водных и водно-солевых растворах термо- и pH-чувствительных поли-2-алкил-2-оксазолинов и поли-2-алкил-2-оксазинов сложной архитектуры исследованы методами светорассеяния и турбидиметрии. Для каждого полимера в широком интервале температур, концентраций и pH измерены значения интенсивности рассеянного света I , оптического пропускания I^* , гидродинамических радиусов R_h и доли S_i присутствующих в растворах частиц. Определены значения температур $T_{ph.tr.}$ фазового расслоения и установлены их зависимости от концентрации раствора и pH среды.

Показано, что поведение термо- и pH-чувствительных поли-2-алкил-2-оксазолинов и поли-2-алкил-2-оксазинов сложной архитектуры в водно-солевых растворах соответствует тому, что наблюдается для их линейных аналогов, так как на уровне функциональных групп процессы, ответственные

за наблюдаемые явления, одинаковы. При переходе от линейных поли-2-алкил-2-оксазолинов и поли-2-алкил-2-оксазинов к разветвленным обнаружено изменение набора объектов, присутствующих в растворах. В частности, в растворах полимеров сложной архитектуры образуются унимолекулярные мицеллы, ядром которых служит гидрофобный центр ветвления, а оболочкой – гидрофильные лучи или боковые цепи. Важная отличительная черта поли-2-алкил-2-оксазолинов и поли-2-алкил-2-оксазинов сложной архитектуры – большая длительность процессов установления равновесного состояния системы после изменения температуры, что связано с высокой внутримолекулярной плотностью. Установлено влияние архитектуры макромолекул поли-2-алкил-2-оксазолинов и поли-2-алкил-2-оксазинов на характер процессов самоорганизации в их водных растворах.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой Государственной программы поддержки ведущих научных школ (проект № 14.W03.31.0022).

Мультиблок-сополимеры смешанной линейно-щеточной топологии

А.В. Якиманский, Т.К. Мелешко, И.В. Иванов, А.В. Кашина, Н.Н. Богорад
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: yakimansky@yahoo.com

Впервые с помощью реакций контролируемой радикальной полимеризации и полимеризации с раскрытием цикла выполнен синтез пентаблок-сополимеров ПММА-блок-ПКЛ-блок-(ПИ-прив-ПММА)-блок-ПКЛ-блок-ПММА с центральным блоком, представляющим собой молекулярную щетку с основной полиимидной (ПИ) цепью и боковыми цепями полиметилметакрилата (ПММА), и периферийными блоками, представляющими собой блок-сополимеры поликапролактона (ПКЛ) и ПММА.

Также впервые выполнен синтез триблок-сополимеров центральным «щеточным» блоком и периферийными гомополимерными линейными блоками с помощью реакций контролируемой радикальной полимеризации и клик-химии. Для этого сначала отдельно синтезировали мультицентровый полиимидный макроинициатор с иницирующими ATRP α -бромэфирными

группами в каждом звене ПИ и алкинильными группами, способными участвовать в «клик»-реакции с азидными группами, в концевых звеньях, а также линейный ПММА с концевыми азидными группами, способными участвовать в «клик»-реакции с алкинильными группами.

Структура полимеров на всех стадиях синтеза подтверждена методами ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии. Молекулярно-массовые характеристики полученных мультиблок-сополимеров, определенные методом мультидетекторной эксклюзионной жидкостной хроматографии, согласуются с абсолютными молекулярными массами, полученными методом седиментационно-диффузионного анализа.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке мегагранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (гос. контракт 14.W03.31.0022).

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Biodegradable complexes of polymer nanoparticles and liposomes for the delivery of bioactive compounds

A.A. Efimova¹, K.S. Troshcheva¹, E.A. Krasnikov¹, G.N. Rudenskaya¹,
G.G. Krivtsov², N.S. Melik-Nubarov¹, I.D. Grozdova¹, A.A. Yaroslavov¹

¹Polymer Department, Faculty of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State
University, Moscow, Russia,

²Mechnikov Research Institute of Vaccines and Sera, Moscow, Russia,
e-mail: ephimova@genebee.msu.ru

Lipid bilayer vesicles are widely used as containers for encapsulation and delivery of bioactive compounds. Multi-liposomal complexes composed of liposomes loaded with different fillings could enable controlled delivery of the medicines in a desirable ratio. This allows to enhance drug loading and offers a simple way for formation of patient-oriented multi-functional drug formulations. In this work, we suggest a universal approach for preparation of biodegradable multi-liposomal containers through electrostatic adsorption of two- and three-component anionic liposomes on the surface of chitosan nanoparticles. Chitosan is a commercially available cationic polymer of natural origin. It is biocompatible and biodegradable. Each chitosan particle could adsorb up to 150 anionic liposomes. The size of the conjugates allows to use them as a drug carrier that is able to penetrate into the cells by passive transport mechanism. The conjugates demonstrated stability towards dissociation in physiological media. The complexes were biodegradable and eventually decomposed to 10-15 nm particles after addition of proteolytic enzymes. The degradation was accompanied by a complete release of the encapsulated drug into surrounding solution. It was revealed that multi-liposomal complexes and the products of biodegradation were non-toxic in a wide range of concentrations. The obtained results are promising in the field of drug delivery.

Acknowledgements

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (project 19-03-00314).

A method for isolating biologically active compounds from gonads of Mediterranean mussel

L.L. Kapranova, M.V. Nekhoroshev, V.I. Ryabushko

A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of Russian Academy of Sciences, Sevastopol, 299011, Russia

e-mail: lar_sa1980@mail.ru, mnekhoroshev@gmail.com

The components of native and lyophilized gonads of cultivated mussel *Mytilus galloprovincialis* are promising sources for the production of biologically active compounds – sexual activity stimulants and antitumor agents [1]. Typically, such substances are associated in the body of hydrobionts with plasma proteins and high molecular weight carbohydrates (mytilans).

We have obtained a testosterone-enriched drug [2] that can be used to maintain the general physiological status and reproductive activity of a human, as well as to stimulate the human immune response.

References

1. Л. Л. Капранова, В. И. Рябушко, М. В. Нехорошев, Г. И. Апрышко Способ получения вещества из гонад мидий *M. galloprovincialis*, обладающего противоопухолевой активностью // Пат. 2674033 Российская Федерация. МПК7 А61К 35/618, А61Р 35/00. МПК7 А61К 35/618, А61Р 35/00. № 2017139047 от 09.11.2017. Бюллетень № 34 от 04.12.2018.
2. Л. Л. Никонова, М. В. Нехорошев Способ получения биологически активного вещества из средиземноморской мидии, *Mytilus galloprovincialis* Lam. // Пат. 2599834 Российская Федерация. МПК А23L/10, А23L 17/50, № 2014138314/13 от 22.09.2014. Бюллетень № 29 от 20.10.2016.

Self-organization of stimuli-responsive poly(*N*-[3-(diethylamino)propyl]methacrylamide) in buffer solutions

A.R. Khayrullin, M.A. Simonova, A.P. Fillipov

Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences,
St. Petersburg, Russia

e-mail: ahairullin@hotmail.com

In recent decades, particular attention is given to polymers combining thermo- and pH-responsive properties, the combination of which enables new possibilities of polymers usage, especially in the field of drug delivery. The occurrence of the association in toluene solutions of *N*-[3-(diethylamino)propyl] methacrylamide was revealed and its influence on the kinetics of DEAPMA homopolymerization was studied. While polymers based on *N*-alkyl acrylamides are one of the most studied and used classes of thermo responsive polymers, amino-containing derivatives of (meth)acrylamides are less studied. The most famous and commercially available representative in this class is *N*-dimethylaminopropylmethacrylamide (DMAPMA). In the field of studies of stimuli-responsive materials it is primarily used as a comonomer to impart pH-responsive properties to hydrogels based on acrylic monomers.

Thermo- and pH-sensitive stimuli-responsive PDEAPMA was synthesized by radical polymerisation. The behavior of synthesized polymers in buffer solutions was analyzed by turbidity and light scattering at the pH values from 7.00 to 13.0.

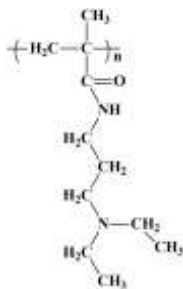


Figure 1. Structure of poly(*N*-[3-(diethylamino)propyl]methacrylamide)

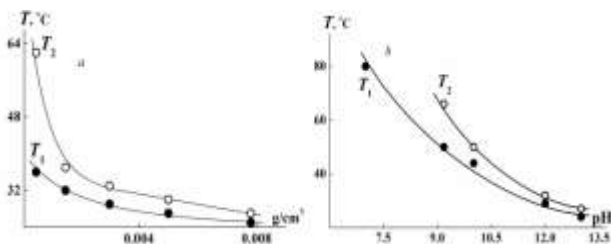


Figure 2. Dependences of temperatures T_1 and T_2 on (a) concentration at pH 13 and (b) acidity of medium at $c = 0.008 g/cm^3$ for PDEAPMA buffer solutions.

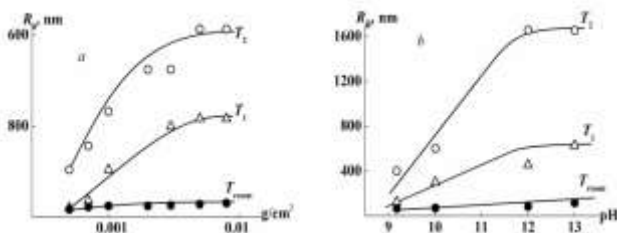


Figure 3. Dependences of the hydrodynamic radii of aggregates formed around T_1 on (a) concentration at pH 13.00 and (b) pH at $c = 0.008 g/cm^3$.

The obtained data indicates the occurrence of the association in toluene solutions of DEAPMA due to the formation of hydrogen bonds between amide molecules. However, the study of the kinetics of DEAPMA homopolymerization showed that there are no signs of monomer association influence on polymerization rate. The molar mass and hydrodynamic characteristics of PDEAPMA were measured by the molecular hydrodynamic and light scattering methods in dilute solutions in chloroform.

Processes of self-organization in PDEAPMA buffer solutions are studied using methods of static and dynamic light scattering and turbidimetry. It was shown that the polymer exhibits thermal and pH sensitivity in the pH range from 8.0 to 13.0 in wide range of concentrations.

In more acidic media < 8 up to the phase separation temperature T_1 , solutions of PDEAPMA remain molecularly dispersed (only isolated macromolecules exist in polymer solutions) over the entire temperature range studied.

At low temperature in the buffer solutions at $pH > 8.0$ solutions of PDEAPMA, two types of scattering objects were observed, namely, individual macromolecules and aggregates, the formation of which was caused by the interaction of hydrophobic parts of macromolecules. Phase separation temperatures of

investigated solutions increased with concentration and pH decreasing which is caused by a decrease in the degree of protonation of amino groups (decrease in the solubility) in the polymer chains.

Their hydrodynamic radii and contents of aggregates near T_{room} , T_1 , and T_2 increases with increasing solution concentration and pH, reaching micron sizes in the most basic mediums.

Preparation of thermoplastic cellulose derivatives in ionic liquid media

I. Krasnou, E. Tarasova, A. Krumme

Department of Materials and Environmental Technology, Tallinn Technical University, Tallinn, Estonia

e-mail: illia.krasnou@taltech.ee

The making of cellulose based thermoplastic material is of a great interest. The acylation of cellulose with fatty acids is one of the promising ways to achieve “thermoplastic cellulose”. The long chain esters (e.g. number of carbon atoms ≥ 12) attached to cellulose provide thermoplastic properties and compatible to non-polar polyolefins [1, 2]. Recently different ionic liquids found to be solvents for cellulose [3, 4] and even more could work as reaction media for cellulose modification [5, 6].

In the present work, thermoplastic cellulose stearate (CS) with degree of substitution ($DS \leq 0.4$) obtained by reaction of aliphatic acid chloride (stearoyl chloride) with cellulose in media of 1-butyl-3-methyl imidazolium chloride ionic liquid [7]. The products appeared soluble in chloroform and have melting point near to 65°C.

It was shown that CS could be processed by thermoforming and wet spinning. In addition, product could be used as filler for composite materials with polyolefins. Composite material based on polypropylene (PP) matrix and CS has phase-separated morphology. The rheological studies show that the composite melt consist of two liquid phases: PP rich and CS rich and at the same time behave similar to dispersion of hard particles. Probably this phenomenon attributed to existence of unmodified crystalline cellulose phase in molten composite. More over two phases evidence low compatibility of CS to PP.

The morphology of product after cooling found to be interesting as it consists of PP matrix filled with few micrometer size CS crystals of flake-like shape (see Figure 1) and was reported in literature [8].

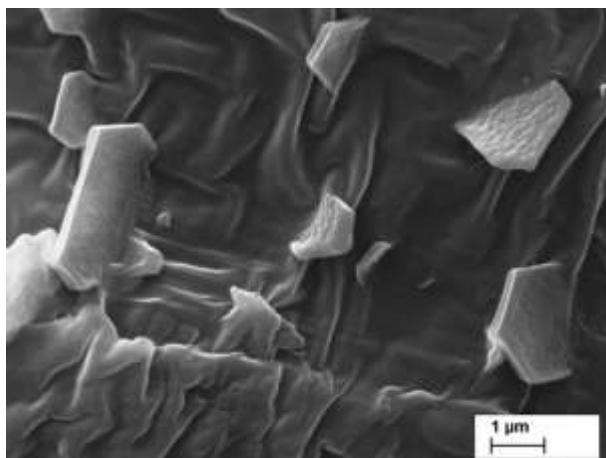


Figure 1. SEM image of CS filled PP composite film fracture surface, PP/CS ratio 80/20.

Further, the permeability of composite films to water and oleic acid was examined. The permeability to water decreased upon increase of the CS content. The permeability to oleic acid is independent to CS content. We suppose that SC plays a role of nucleating agent for PP and decreases the size of spherulites, what makes films less permeable for polar solvent. Smaller spherulites provide larger interface between each other and form crystalline structures with close packing what could improve mechanical properties and lower permeability of composite material [9].

References

1. N. Joly et al. *J. Appl. Pol. Sci.* (2005) 97:1266
2. S. Gremos et al. *Biores. Tech.* (2011) 102:1378
3. T. Heinze et al. *Macromol. Biosci.* (2005) 5:520
4. F. Wendler et. al. *Macromol. Symp.* (2009) 280:112
5. T. Liebert and T. Heinze *Macromol. Biosci.* (2008) 3:576
6. K. Huang et al. *Carbohydr. Polym.* (2011) 83:1631
7. D. Šumichin et al. *Key Eng. Mat.* (2013) 559:105
8. I. Krasnou et al. *J. of the Polym. Proc. Soc.* (2015) 30(2):210
9. I. Krasnou et al. *Carbohydr. Polym.* (2016) 152:450

Preventive products and pharmaceuticals with sodium alginate from brown algae

M.V. Nekhoroshev, V.I. Ryabushko, S.V. Kapranov, N.I. Bobko

A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of Russian Academy of Sciences, Sevastopol, 299011, Russia

e-mail: mnekhoroshev@gmail.com, sergey.v.kapranov@yandex.ru

Preventive products and pharmaceuticals have been developed from brown algae sodium alginate that was found prospective for isolating different therapeutic and prophylactic drugs: a skin conditioner, an agent for rinsing throat and nose [2], a disinfecting cream mask [3] and trophic ulcer-healing antiseptic compositions based on alginates and nanosilver [1].

This report presents the medicinal and physicochemical characteristics of these products: an antiseptic salve “Argoderm” [1], a cream-mask “Undina” [3], and a patented mouthwash [2].

References

1. S. V. Kapranov and V. I. Ryabushko J. Nanopart. Res. (2018) 20, 10:275
2. М. В. Нехорошев, В. И. Рябушко, Е. А. Бочарова Средство для ухода за полостью рта и горла // Пат. 2712121 Российская Федерация. № 2018142212; заявл. 29.11.2018, опублик. 24.01.2020. Бюл. № 3.
3. В. И. Рябушко, М. В. Нехорошев, А. Г. Широян Способ получения крем-маски (варианты) // Пат. 2681545 Российская Федерация. № 2017141310; заявл. 27.11.2017; опублик. 11.03.2019. Бюл. № 8.

Design of novel ionic liquid monomers for the development of epoxy networks

A.V. Radchenko, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, J.-F. Gérard

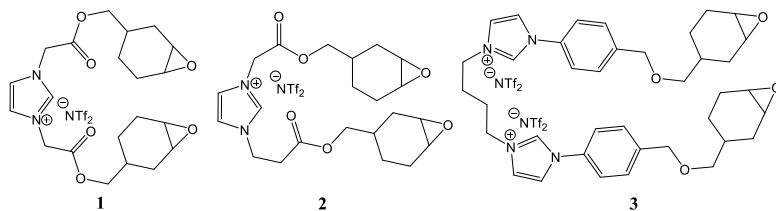
Université de Lyon, CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, INSA Lyon, F-69621 Villeurbanne, France

e-mail: alexei.radchenko@insa-lyon.fr or radchenkoa@gmail.com

Poly(ionic liquids) (PILs) are a subject of increasing scientific interest during last 15 years due to their unique properties [1, 2]. The most common way to obtain PILs is free-radical polymerization, either by direct polymerization of ionic liquid monomer (ILM) or by modification of a polymer chain [3]. Recently, several works reported the synthesis of ILM bearing two epoxy rings in order to synthesize

epoxy-amine networks [4, 5]. Networks based on cycloaliphatic epoxy prepolymers are very promising as coatings as well as packaging materials due to their UV resistance, combined with their excellent mechanical and electrical properties [6]. To the best of our knowledge, no work was reported in the literature about cycloaliphatic IL epoxy resins.

In this study, we reported the synthesis of three different cycloaliphatic di-epoxy ILMs (see below).



The synthesis of compound **1** was scaled up to 25 g and thermal curing process was studied with and without curing agent. The obtained networks have a glass transition temperature, T_g , close to 70 °C and a good thermal stability (up to 300 °C as well as a hydrophobic character and shape memory potential).

References

1. D. Mecerreyes et. al. *Prog. Polym. Sci.* (2011) 36:1629
2. J. Yuan et. al. *Prog. Polym. Sci.* (2013) 38:1009
3. J. Yuan, M. Antonietti (2015) *Poly(Ionic Liquid)s as Ionic Liquid-Based Innovative Polyelectrolytes*. pp 47-67 in: Mecerreyes D. (eds) *Applications of Ionic Liquids in Polymer Science and Technology*. Springer, Berlin, Heidelberg
4. S. Livi et. al. *ACS Sustainable Chem. Eng.* (2019) 7:3602
5. S. Livi et. al. *Eur. Polym. J.* (2019) 116:56
6. M. Lu et. al. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2019) 58:690

Self-organization in dilute solutions of thermosensitive statistical copolymers based on *N*-(dimethylamino)ethyl methacrylate and *N*-[(diethylamino)ethyl]acrylamide

M.A. Simonova, A.R. Khayrullin, A.P. Fillipov

Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences,
St. Petersburg, Russia

e-mail: mariasimonova1983@mail.ru

Thermosensitive polymers based on amino containing substituted methacrylates are perspective for using in many fields, especially in medicine. Cytostatic drugs, which can be used in oncology, are hydrophobic. Thus, introduction of hydrophobic associated fragments into polymer matrix significantly enhances retention of cytostatics within polymer particles. Combination of pH-sensitive and thermosensitive units in macromolecular chain results in double stimuli-responsiveness and it can provide predictable and controlled release of drugs.

Substituted polyacrylamides are widely used in various fields of science and engineering. The aim of present work is to study new statistical copolymers of poly(dimethylamino)ethylmetacrylate PDMAEMA and poly(dimethylamino)ethylmetacrylamide PDMAEMA and with lauryl methacrylate (LMA) and to find out influence of LMA content co-monomer on self-organization of copolymer molecules in aqueous solutions at variation of temperature, concentration and pH. Structural formula of poly(DMAEMA_n-LMA_m) of poly(DMAEMA_n-LMA_m) are presented in Figure 1. LMA co-monomer is chosen due to the presence of a long hydrophobic alkyl fragment in a side chain. This monomer is strongly hydrophobic and provides additional hydrophobic interactions in water solutions of investigated copolymers.

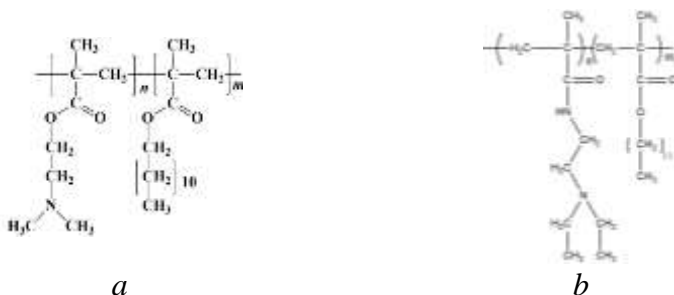


Figure 1. Structure of poly(DMAEMA_n-LMA_m) copolymers ($m = 0, 3, \text{ and } 6$). and of poly(DMAEMA_n-LMA_m) ($m = 1, 2$).

Table 1. Molar-masse and hydrodynamic characteristics of poly(DMAEMA) and poly(DMAEM_n-LMA_m)

Samples	$M_w \times 10^{-3}$ g mol ⁻¹	N	R_{h-D} nm	$A_2 \times 10^4$ cm ³ × Mol × g ⁻²	R_{h-f} nm	dn/dc cm ³ /g
poly(DMAEMA)	30	191	4.2	5,5	3.7	0.070
poly(DMAEM ₉₇ -LMA ₃)	29	188	3.9	5,5	3.5	0.069
poly(DMAEM ₉₄ -LMA ₆)	29	184	3.6	5,6	3.3	0.070

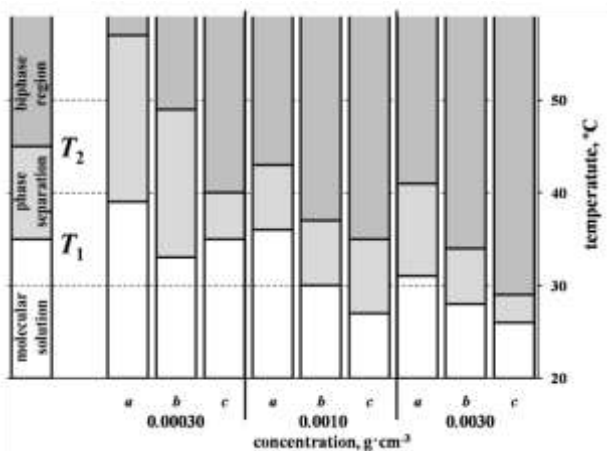


Figure 2. Temperature diagram for buffer solutions of poly(DMAEMA) (a), poly(DMAEM₉₇-LMA₃) (b), and poly(DMAEM₉₄-LMA₆) (c) at pH = 10.01.

Behavior of double stimuli-responsive PDMAEMA, PDMAEMA and their copolymers with LMA in buffer solutions was investigated. Polymerization degree of investigated samples was close to 190. Content of hydrophobic component was 0, 3, and 6 mol. %. It was found that at low temperatures and pH < 13, solutions of poly(DMAEMA_n-LMA_m) and poly(DMAEMA_n-LMA_m) were molecular dispersed regardless of copolymer composition, but at pH = 13 large aggregates were formed due to interaction of hydrophobic moieties of different macromolecules. As well as for other thermo- and pH-sensitive polybases, phase separation temperatures reduced noticeably with concentration and pH increasing. Growth of LMA content in poly(DMAEMA_n-LMA_m) and poly(DMAEMA_n-LMA_m) copolymers led to decrease of phase transition temperatures.

Новые подходы к созданию термообратимых гидрогелей на основе пектиновых полисахаридов

Р.М. Горшкова¹, Д.А. Слободова², С.А. Панков³, Н.П. Новоселов²,
Д.Х. Халиков⁴

¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия

²Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

³Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московской области «Университет «Дубна»

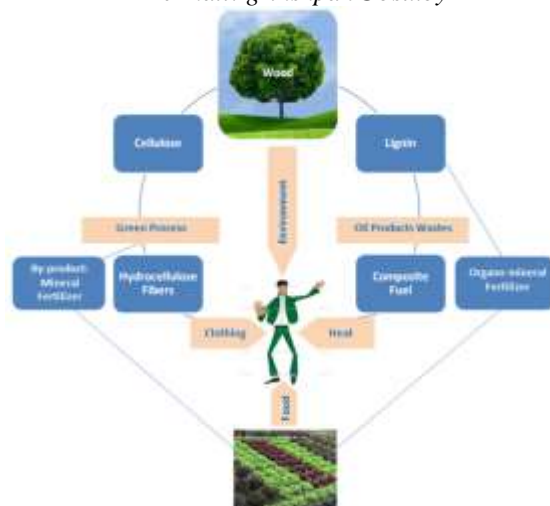
⁴Институт химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан, г. Душанбе, Таджикистан
e-mail: gorshkova.raisa@gmail.com

В настоящее время в различных областях промышленности и медицины применяются полимерные гидрогели, способные реагировать на незначительные изменения температуры. Перспективной основой для создания гидрогелевых систем являются пектиновые полисахариды, ввиду их биосовместимости, нетоксичности, биodeградируемости и собственной биологической активности. В связи с этим является актуальным изучение процесса обратимого перехода пектинового гидрогеля в раствор.

В качестве сырья для получения пектиновых полисахаридов использовали свекловичный жом и корзинки подсолнечника. Гидролиз-экстракцию проводили разработанным методом комбинированного фракционирования в реакторе колонного типа. Преимущество данного способа состоит в том, что одновременно с процессом экстрагирования происходит разделение раствора-гидролизата на требуемое количество фракций, различающихся по физико-химическим параметрам и молекулярно-массовым характеристикам. Поскольку процесс протекает в потоке гидролизующего агента, резко возрастает выход высокомолекулярного полимера с сетчатой структурой – гидрогеля (ГГ). Для различных концентраций ГГ определены значения молекулярной массы (ММ) и температуры фазового перехода (Тс), используя которые рассчитаны значения критической температуры (Ткр). По значениям Ткр и ММ фракций, согласно уравнению Флори, рассчитаны значения θ – температуры ГГ и энтропийной составляющей энергии взаимодействия (полимер-растворитель) Гиббса. Установлено, что величина Ткр хорошо коррелирует с ММ фракций гидрогеля. В условиях *in vitro* и *in vivo* доказана возможность применения термообратимых гидрогелей на основе пектиновых полисахаридов в качестве энтеросорбентов, систем доставки лекарственных веществ и раневых покрытий.

«Зеленые» технологии в переработке природных полимеров

Д.Д. Гриншпан, Т.А. Савицкая, Н.Г. Цыганкова, С.Е. Макаревич
Научно-исследовательский институт физико-химических проблем,
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: grinshpan@bsu.by



Современная химическая промышленность в соответствии с целями устойчивого развития ориентирована на использование растительной биомассы как возобновляемого источника сырья вместо сырой нефти для производства химических веществ и химических продуктов. Древесная биомасса в основном состоит из целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз и экстрактивных веществ. Целлюлоза является основным компонентом древесины, а лигнин – основным побочным продуктом извлечения целлюлозы. Разработка практически замкнутого цикла превращения целлюлозы и лигнина в экологически безопасные продукты с помощью «зеленых» технологий явилась результатом тридцатилетней деятельности лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета.

В него вошли новый экологически безопасный процесс производства гидратцеллюлозных волокон и технология получения эффективного сорбента для удаления нефтяных разливов и утилизации отработанных масел на основе гидролизного лигнина. Побочный продукт формования волокон – отработанная осадительная ванна (40 % водный раствор моно- и дигидрофосфата калия) может быть непосредственно использована в качестве удобрения либо в жидком виде, либо в виде сухого порошка,

образующегося после выпаривания воды. Сегодня такие удобрения импортируют в Республику Беларусь. Еще одним оригинальным решением проблемы утилизации осадительной ванны явилось превращение ее в сыпучее органо-минеральное удобрение в результате добавления гидрофобизованного гидролизного лигнина. Лигнино-минеральное удобрение протестировано в РУП «Институт почвоведения и агрохимии» НАН Беларуси и УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия» путем агрохимического культивирования на дерново-подзолистых почвах озимых, яровых зерновых культур и кукурузы на зеленую массу, выращивания овощей в закрытом грунте. Зафиксировано повышение урожайности и увеличение практически всех полезных показателей по сравнению со стандартными удобрениями: суперфосфатом аммония и монофосфатом калия [1].

Комплексный подход к рациональному использованию основных компонентов древесины – целлюлозы и лигнина – позволил замкнуть технологические схемы получения гидратцеллюлозного волокна и лигнинового сорбента с образованием комплексного органо-минерального удобрения, которое обеспечивает эффективное воспроизводство биомассы и, таким образом, реализацию стратегии циркуляционной экономики «от колыбели до колыбели» («from cradle to cradle»), которая является альтернативой традиционной линейной экономики. Именно к таким «зеленым» стратегическим подходам стремится сегодня весь мир на пути к «зеленой» экономике, «зеленой» цивилизации и устойчивому развитию.

Целлюлоза является основным структурным материалом в клеточной стенке растений и на ее долю приходится 45% древесной массы. В мире приблизительно 2% от среднегодового объема всей перерабатываемой биомассы используется для производства гидратцеллюлозных волокон, которые при изготовлении одежды отличаются повышенной комфортностью и аналогичны по свойствам хлопковому. Однако в отличие от последних биомасса, идущая на их производство, не выращивается на пахотных землях и поэтому создание безопасного производства гидратцеллюлозных волокон важно для защиты окружающей среды. Достаточно парадоксальным является тот факт, что в основе современного производства экологически чистых и биоразлагаемых гидратцеллюлозных волокон лежит самый вредный в производстве химических волокон вискозный процесс, который чрезвычайно сильно загрязняет окружающую среду. При производстве 1 т вискозного волокна выбрасывается в атмосферу 0,7–1,0 млн. м³ воздуха, содержащего сероводород и сероуглерод, а объем сточных вод, загрязненных сульфатом цинка, составляет до 1000 м³.

Мы начали разработку бессероуглеродных процессов получения гидратцеллюлозного волокна в 80-ых годах прошлого века, т.е. еще до того,

как отцы-основатели «зеленой» химии П.Анастас и Дж.Уорнер сформулировали ее двенадцать принципов. За это время было предложено три процесса: с применением системы диметилформамид–тетраоксид диазота, водный раствор хлорида цинка и водный раствор ортофосфорной кислоты. Первый процесс по сравнению с вязким обеспечивал выполнение следующих принципов «зеленой» химии: использование температуры окружающей среды для приготовления прядильного раствора, сокращение выбросов в атмосферу почти в 10 раз, сбросов сточных вод почти в 100 раз. Единственным недостатком было использование токсичного газообразного тетраоксида азота на стадии растворения целлюлозы, и, несмотря на то, что в результате комплексообразования с ДМФА выделение газообразного продукта при формовании прекращалось, сегодня очевидно, что этот процесс не подходит для крупнотоннажного производства волокон. Второй процесс получения гидратцеллюлозных и структурно-смешанных с полиакрилонитрилом волокон из водных растворов хлорида цинка соответствовал следующим принципам «зеленой» химии: устранение газовых выбросов, сокращение числа промежуточных стадий при производстве продукта по сравнению с вязким в 2 раза. Пессимистический прогноз в отношении развития производства гидратцеллюлозных волокон этим способом основывался на необходимости использования коррозионностойкого оборудования. Реальной альтернативой вязкому процессу сегодня может стать предложенная нами бессероуглеродная технология получения гидратцеллюлозных формованных изделий с использованием ортофосфорной кислоты в качестве растворителя целлюлозы. Ортофосфорная кислота доступна, имеет низкую токсичность и одновременно является хорошим растворителем для полиакрилонитрила, его сополимеров, поливинилового спирта, хитозана, полиамида и др., которые в растворе совместимы с целлюлозой. Аппаратурное оформление технологии защищено патентами. Новый процесс успешно прошел стадию масштабирования на ОАО «СветлогорскХимволокно», где была создана опытно-промышленная установка производительностью 3000 кг/год. По данной технологии также получены целлюлозно-хитозановые нити с хорошими механическими показателями (прочность 25–30 сН/текс), которые гигроскопичны, устойчивы к действию разбавленных щелочей, органических растворителей. Композиционные волокна целлюлоза-хитозан обладают свойством самозатухаемости и антибактериальности. При введении в волокно до 30 % хитозана кислородный индекс возрастает от 18 % до 57,0%, что изменяет группу огнезащитной эффективности целлюлозного волокна от «горючее легковоспламеняющееся» до «самозатухающее» и «негорючее специального назначения».

Лигнин – второй после целлюлозы полимер, составляющий в биомассе дерева до 35%. Для гидролизного лигнина, отвалы которого в республике составляют около 4,3 млн. тонн, была разработана технология получения уникального сорбента «Лигносорб» для ликвидации разливов нефтепродуктов и утилизации их отходов, которого сегодня произведено более 5 тыс. тонн. Он отличается от известных сорбентов тем, что в течение нескольких секунд превращает жидкие нефтепродукты в твердые композиты. В отличие от синтетических сорбентов, продукты сгорания которых экологически небезопасны, «Лигносорб» в нефтенасыщенном состоянии может быть утилизирован как композиционное экологически безвредное топливо. По теплотворной способности (высшая теплота сгорания 25–30 кДж/кг) оно не только не уступает, но и превосходит известные виды твердых топлив. Его можно использовать как в виде порошкообразной массы, так и в виде пеллет. На ОАО «Бобруйский завод биотехнологий» уже наработано 3 тыс. тонн композиционного топлива.

В настоящее время разработки лаборатории направлены на решение глобальной экологической проблемы – сокращение количества в окружающей среде пластиковых отходов небiodegradable упаковки из синтетических полимеров. В качестве одного из вариантов решения проблемы предложена технология получения съедобных плёнок как единственного вида биодеgradable полимерной упаковки, которая не нуждается в индивидуальном сборе и специальных условиях утилизации. Это новое направление исследований в области инновационных упаковочных материалов сегодня интенсивно развивается в США, Японии, Китае, Франции, Германии, и др. странах. Ожидается, что к 2023 году объем рынка съедобной упаковки составит 1245,13 млн долларов по сравнению с 715,34 млн в 2016 году. Это означает, что в год он в среднем будет расти на 8,2 %. В РБ производство съедобных упаковочных материалов отсутствует, несмотря на то, что есть свой сырьевой источник – крахмал, который растворим в воде, что обеспечивает экологичность технологического процесса. Процесс прошел масштабирование на ОАО «Борисовский завод полимерной тары «Полимиз». Пленки предложены для упаковки липких конфет вместо бумаги, порционной упаковки меда, специй, изготовления съедобных тарталеток для выпечки кексов и капкейков, пленок с пряностями для жарки мяса и рыбы, съедобных полосок с освежителями полости рта, декоративных пленок для украшения кондитерских изделий и т.п. [2].

Список литературы

1. D. Grinshpan et al. Sustainable Chemistry and Pharmacy (2017) 5:1
2. Т. А. Савицкая Биоразлагаемы композиты на основе природных полисахаридов Минск: БГУ, 2018. 207 с.

Гибридное наполнение полиэтилентерефталата коротким стекловолокном и углеродными наноматериалами разных типов: структура, механические, релаксационные и реологические свойства материалов

В.В. Дубровский, В.Н. Адериха, В.А. Шаповалов, С.С. Песецкий
Государственное научное учреждение «Институт механики
металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной академии
наук Беларуси», г. Гомель, Беларусь
e-mail: vlad.mpri@gmail.com

Введение

Полиэтилентерефталат (ПЭТ), применяемый, прежде всего, в виде волокон и упаковочной тары, рассматривается, в связи с огромным объемом его производства и широкими возможностями рециклинга, как один из важнейших матричных материалов для создания разнообразных композитов технического назначения [1]. К числу наиболее перспективных и выпускаемых в промышленных масштабах композитов на основе ПЭТ относятся материалы, содержащие в качестве армирующего наполнителя короткие стекловолокна (СВ) [1, 2]. Стекловолокна, имеющие прочность при растяжении ≈ 3500 МПа и модуль упругости ≈ 72 ГПа, существенно более высокие, чем у исходного ПЭТ (соответственно примерно 55 МПа и 2 ГПа), оказывают упрочняющее влияние на полиэфирную матрицу.

Технические характеристики композитов ПЭТ/СВ, как и других стеклоармированных пластиков, определяются, помимо свойств матрицы и наполнителя, уровнем межфазной адгезии в системе полимер-волокно, когезионными характеристиками межфазных слоев, способностью передавать механическую нагрузку через поверхность раздела, которая, в свою очередь, зависит от соотношения размеров моноволокон (отношения длина / диаметр – l/d_f) и их ориентации в готовом изделии [3].

Наиболее распространенная и применяемая в промышленности технология получения композитов ПЭТ/СВ основывается на компаундировании в расплаве в двухшнековом экструдере, материальный цилиндр которого является одновременно высокоэффективным смесителем и реактором непрерывного действия [4].

В последние годы все большее внимание различных исследовательских центров привлекают технологии термопластичных композитов, в которых используются гибридные наполнители – смеси частиц нано- и микрометрических диапазонов размеров. В качестве нанонаполнителей для ПЭТ при этом могут использоваться графен, углеродные нанотрубки,

технический углерод, диоксид кремния, наноглины, оказывающие активное структурообразующее и армирующее влияние на насыщенные полиэферы.

Цель данной работы – обобщение собственных экспериментальных данных о влиянии добавок гибридных наполнителей: нанографитов (нГ) разных типов, а также многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и коротких СВ, на структуру и комплекс технических характеристик композитов на основе ПЭТ, получаемых по технологии реакционной экструзии.

Экспериментальная часть

В работе использовали ПЭТ марки “Экопэт 84” производства ОАО “ЭКОПЭТ” (Россия) с характеристической вязкостью $[\eta] = 0.84$ дл/г и аппретированный алюмоборосиликатный стеклоровинг марки ЕС13-2400Т-54С с диаметром моноволокон 13 мкм, выпускаемый ОАО “Полоцк-Стекловолокно”, терморасширенный графит (ТРГ) марки Graft-350 (КНР), а также расширенный нанографит (РГ) производства ООО “Перспективные исследования и технологии” (г. Минск). Согласно данным рентгеноструктурного анализа оба наполнителя являются нанокристаллическими графитами: поперечный размер отдельных нанопластин РГ, составляет ~41 нм, а ТРГ согласно [6] ~78 нм.

Для модифицирования материалов использовали жидкофазный модификатор гетероцепных термопластов марки МГТ-Ж (ТУ ВУ 40084698.265-2014), адгезионно-активный по отношению к ПЭТ, поверхности углеродных и стекловолоконистых наполнителей, содержащий в своем составе ароматический диизоцианат, являющийся одновременно удлинителем цепи для полиэфиров [5]. Стабилизацию ПЭТ осуществляли введением в составы смесового стабилизатора термоокислительной деструкции Irganox В 561 производства BASF. Получение композитов, экспериментальных образцов и их испытания методом реакционной экструзии проводили согласно методикам, подробно описанным в работах [6, 7]. Концентрацию СВ ([СВ]) варьировали в пределах 15–60 мас. %, а нГ – от 0.5 до 3 мас. % для ТРГ и от 0.4 до 1.6 мас. % для РГ.

Результаты экспериментов

Установлено, что технология получения нГ оказывает сильное влияние на структуру и свойства композитов. В гибридных композитах независимо от типа нГ ускоряется кристаллизация ПЭТ. Расширенный графит в отличие от ТРГ обладает улучшенной диспергируемостью в полимере, способствует повышению содержания СВ со средней длиной, превышающей критическую, замедляет деструкцию ПЭТ в гибридных композитах, особенно при увеличенном ($\geq 30\%$) содержании СВ, что приводит к повышению прочностных характеристик материалов ПЭТ/СВ/РГ по сравнению с

ПЭТ/СВ/ТРГ при высокой (45–60 мас. %) концентрации СВ. Наличие адгезионно-активных функциональных групп в структуре ТРГ вследствие кислотного интеркалирования и высокотемпературной обработки на воздухе интеркалята графита способствует повышению прочности при растяжении композитов ПЭТ/СВ/ТРГ по сравнению с ПЭТ/СВ/РГ при определенных степенях наполнения: ТРГ - 0.5%, СВ ≤ 45%; ТРГ - 3.0%, СВ ≤ 30%). Проявление эффекта синергического повышения показателей механических свойств в гибридных композитах ПЭТ/СВ/нГ в значительной степени связано с взаимовлиянием слоистого наноразмерного нГ и микроразмерного СВ на дезагломерирование (расслаивание) наночастиц и фрагментацию стекловолокон при экструзионном компаундировании. Экспериментальные данные по влиянию гибридного наполнения на характеристическую вязкость растворов связующего и текучесть расплавов композитов представлены на рис. 1.

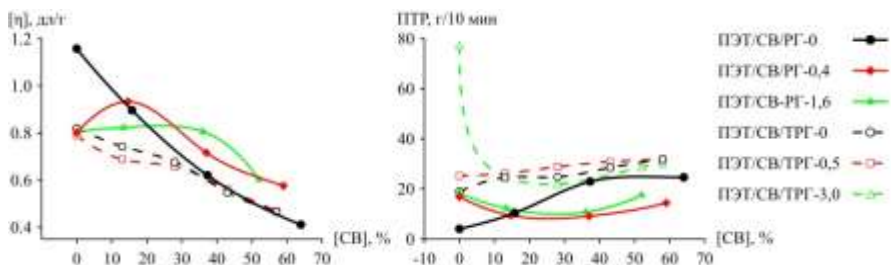


Рис. 1. Влияние [СВ] на характеристическую вязкость растворов $[\eta]$ и ПТР расплавов ПЭТ/СВ/нГ.

Видно, что при компаундировании бинарных композитов, не содержащих нГ (рис. 1), наблюдается монотонное снижение характеристической вязкости связующего по мере роста [СВ]. Важнейшими причинами этого могут быть углубление механохимической деструкции макромолекул по мере роста концентрации СВ в связи с интенсификацией сдвиговых воздействий на расплав и гидролитическим распадом ПЭТ под влиянием воды, десорбируемой с поверхности стекловолокон, концентрация которой в объеме связующего неизбежно возрастает при повышении [СВ].

В отличие от гибридных композитов с ТРГ в области высоких [СВ] (40–60%) прочность композитов с РГ продолжает расти и достигает наибольших значений как при изгибе, так и при растяжении (рис. 2) при максимальном стеклонеполнении.

Наблюдаемые эффекты обусловлены улучшенным диспергированием РГ и сохранением повышенной доли армирующих СВ с длиной больше критической.

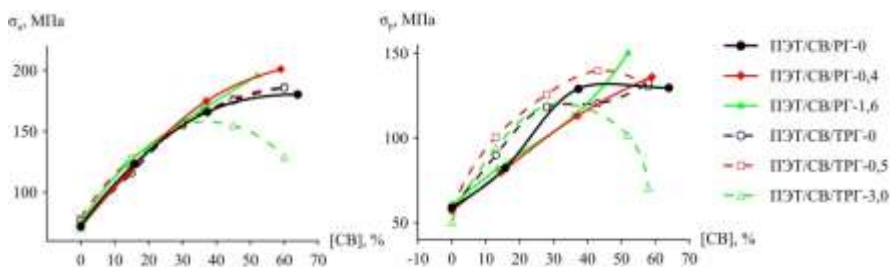


Рис. 2 Влияние [CB] на прочность составов ПЭТ/СВ/нГ при изгибе σ_n и при растяжении σ_p .

Проявления эффекта синергического повышения показателей механических свойств в гибридных композитах ПЭТ/СВ/нГ в значительной степени связано с взаимовлиянием слоистого наноразмерного нГ и микроразмерного СВ на дезагломерирование (расслаивание) наночастиц и фрагментацию стекловолокон при экструзионном компаундировании. В присутствии нГ обоих типов происходит снижение степени измельчения СВ при высоких концентрациях последнего, что приводит к неаддитивному повышению прочностных характеристик гибридных композитов ПЭТ/СВ/нГ по сравнению с бинарными материалами ПЭТ/СВ. Предполагается, что основной вклад в дезагломерирование нГ при принятой технологии компаундирования вносят сдвиговые воздействия на расплав ПЭТ с предварительно введенным в него нанонаполнителем в секции измельчения стекловолокна материального цилиндра используемого двухшнекового экструдера.

Список литературы

1. F. Awaja, D. Pavel. Eur. Polym. J. (2005) 41:1453
2. L. Cilleruelo et al. Express Polym. Lett. (2012) 9:706
3. J. L. Thomason JL Composites Part A (2002) 33:331
4. S. S.Pesetskii et al. In: Friedrich K and Breuer U., editors. Multifunctionality of polymer composites. Oxford: Elsevier (2015) Ch 9:302
5. С. С. Песецкий и др. Доклады НАН Беларуси. (2017) 61:105
6. V. V. Dubrovsky et al. Mater. Today Commun (2018) 17:15
7. В. В. Дубровский и др. Российские нанотехнологии. (2019) 14:56

Применение полимеров в качестве матриц для гемосорбентов

Е.М. Ермола, В.П. Голубович

ГНУ «Институт биоорганической химии Национальной академии наук
Беларуси», Минск, Беларусь
e-mail: ermola.e@tut.by

Гемосорбция является современным методом удаления токсичных для клеток организма веществ путем прокачивания потока крови через устройство, заполненное гемосорбентом. Основным требованием, выдвигаемым к сорбентам, используемым для экстракорпоральной очистки крови, помимо эффективного извлечения целевых веществ, является гемосовместимость. Гемосорбенты применяются для профилактики и лечения различных заболеваний. Предупреждают развитие атеросклероза и ишемической болезни сердца. Эффективны при лечении острых пищевых отравлений, отравлений различными ядами, лекарственными и наркотическими веществами, алкогольно-пищевой перегрузке, абстинентном синдроме, обусловленном наркоманией и алкоголизмом, острых и хронических заболеваниях почек, печени, поджелудочной железы, желудочно-кишечного тракта, аллергических и иммунозависимых заболеваниях (бронхиальная астма, атопический дерматит, ревматизм, пищевая аллергия, рассеянный склероз, псориаз).

На сегодняшний день на базе Института биоорганической химии НАНБ производятся следующие биоспецифические гемосорбенты: «Гемо-Протеазсорб», «ЛПС-Гемо», «Анти IgE-Гемо», «Антилипопротеид». Они находят успешное применение в медучреждениях РБ и других стран ЕАЭС. Данные гемосорбенты созданы на основе полиакриламидной матрицы. По физико-химическим свойствам она имеет сходство с живыми тканями: эластична, легко проницаема для многих молекул и содержит в своем объеме большое количество воды. В процессе перфузии крови через такой гемосорбент она взаимодействует с более «привычной» биосовместимой поверхностью. Таким образом, обеспечивается эффективный транспорт извлекаемых субстратов в объем полимера. В качестве лигандов используются белки, олигопептиды, аминокислоты и их производные. Ведется активный научный поиск новых лигандов [1-4].

В качестве альтернативной матрицы для синтеза экспериментального овомукоид-иммобилизованного гемосорбента были использованы гранулы полипропилена с привитой (радиационным методом) акриловой кислотой. Выбор полипропиленовой матрицы обусловлен жёсткостью ее структуры, что предотвращает попадание частиц сорбента в кровь, ее стабильностью,

биологической инертностью. Также иммобилизация лигандов на поверхности гранул обеспечивает более высокую сорбционную емкость и как следствие больший экономический эффект.

Прививку полиакриловой кислоты к полиэтилену проводили методом радиационной прививочной полимеризации в 20%-ом водном растворе акриловой кислоты γ -лучами ^{60}Co при комнатной температуре на установке УГУ γ -400 (мощность 1,32 Гр/с). Для ингибирования гомополимеризации акриловой кислоты использовали соль Мора в концентрации 4 г/л. В качестве сшивающего агента использовали $\text{N,N}'$ -метилен-бис-акриламид. Для удаления гомополимера из реакционной смеси, который может образовываться в процессе прививочной полимеризации, модифицированные гранулы полиэтилена отмывали дистиллированной водой при комнатной температуре в течение 24 часов с пятикратной заменой воды. Иммобилизацию овомукоида проводили через сукцинимидный эфир полученной матрицы.

Были проведены сравнительные стендовые эксперименты двух сорбентов: «Протеазсорб» на полиакриламидном геле и овомукоид-иммобилизованный экспериментальный сорбент на полипропиленовой матрице. Объектом исследования сорбционной активности исследуемых образцов гемосорбентов являлся модельный раствор трипсина. В качестве субстрата для изучения активности трипсина использовали БАПНА. Исходная активность трипсина составляла 0,528 мМ/мин. В результате стендовых экспериментов с исследуемыми сорбентами наблюдалось достоверное снижение активности трипсина на полиакриламидном гемосорбенте «Протеазсорб» до 0,16 мМ/мин на 120 мин статического эксперимента ($p \leq 0,05$ (Манна-Уитни)).

Для экспериментального гемосорбента на полипропиленовой матрице с привитой акриловой кислотой достоверное снижение активности установлено уже в 0-ой точке до 0,276 мМ/мин по сравнению с контрольным раствором трипсина $p \leq 0,05$. По всей видимости, лиганд, иммобилизованный на поверхности полимерной матрицы, обладает высокой связывающей способностью в отношении сериновых протеиназ и способен очень быстро ингибировать трипсиноподобную активность. Более того, начиная с 20-ой и последующих минут эксперимента с сорбентом на полипропиленовой матрице, активность модельного раствора трипсина снижалась до минимального уровня и оставалась на этом уровне до конца эксперимента. Установленная сорбционная емкость гемосорбента «Протеазсорб» составила в среднем $1,17 \pm 0,02$ мг/г., а для экспериментального овомукоид-иммобилизованного сорбента на полипропиленовой матрице $1,87 \pm 0,04$ мг/г.

Таким образом, гемосорбент с предложенной матрицей на основе полипропилена с привитой акриловой кислотой показал лучшие результаты сорбционной емкости по сравнению с существующим аналогом на основе полиакриламидного геля.

Еще одной перспективной матрицей для гемосорбентов является хитозан, потенциальное применение которого обусловлено его биологическими свойствами, такими как нетоксичность, термостабильность, цитосовместимость и гемосовместимость [5, 6]. Отличительной чертой хитозана по сравнению с вышеупомянутыми матрицами является то, что функциональной группой выступает не карбоксильная, а амино-группа. Это, в свою очередь, делает доступными иные варианты присоединения лигандов к матрице.

Хитозан выпускают в виде порошков, что затрудняет проведение процессов сорбции особенно в динамических условиях. Переработкой растворов полимера можно получать сорбенты с заданной формой частиц, например сферической или волокнистой, с высокой пористостью, удельной поверхностью, аморфизованной структурой и повышенной сорбционной способностью.

Были получены гранулы хитозана путем формования. Данный метод заключался в дозировании формовочного раствора в виде капель через отверстие сначала в воздушную прослойку (~ 5 см), затем в двухслойную осадительную ванну: верхний слой - декан (~ 1 см) и нижний - 3.5 М раствор NaOH (~ 30 см). Далее свежеформованные гранулы промывали водой и сушили.

Полученные гранулы показали хорошую гемосовместимость, что делает возможным их применение в качестве гемосорбентов.

Список литературы

1. А. В. Лапко и др. Известия НАН Беларуси. Сер. хим. наук. (2016) 1:57
2. А. В. Лапко и др. Известия НАН Беларуси. Сер. хим. наук. (2019) 4:447
3. Т. В. Рябцева и др. Известия НАН Беларуси. Сер. биол. наук. (2019) 3:350
4. Т. В. Рябцева и др. Новости медико-биологических наук (2019) 1:59
5. A. R. Pandey et al. J. Polym. Res. (2017) 24:125
6. X. Weiwei et al. Polymers. (2018) 10:580

Влияние состава термо- и рН-чувствительных сополимеров N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида и N,N-дипропилакриламида на их поведение в водных растворах

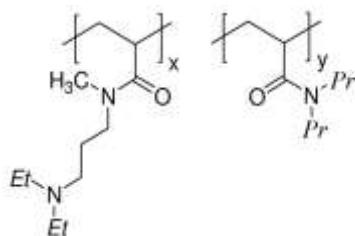
Н.В. Захарова¹, А.П. Филиппов¹, С.Н. Зелинский², В.В. Анненков²

¹Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия,

²Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия,
e-mail: Na_Zar@inbox.ru

Среди водорастворимых полимеров важное место занимают полимеры N-замещенных акрил- и метакриламидов, которые являются одними из самых распространённых реакционно способных функциональных полимеров. Для многих полимеров этого класса характерна термочувствительность, обусловленная наличием N-замещенной амидной группы в боковой цепи, что обеспечивает возможность регулировать гидрофильно-гидрофобный баланс. Для придания рН-чувствительности в макромолекулы вводят кислотные или основные сомомеры. Термо- и рН-чувствительные сополимеры на основе акрил- и метакриламидов играют существенную роль в развитии фармацевтики (контролируемое выделение лекарственных веществ), биотехнологии (очистка ферментов, биокатализаторы), электронике (датчики, сенсоры), экологии, гидрометаллургии и других областях жизнедеятельности [1–6]. В связи с этим, получение новых водорастворимых стимул-чувствительных сополимеров с регулируемой температурой фазовых переходов и изучение их физико-химических свойств является актуальной задачей.

Методами светорассеяния и турбидиметрии изучены буферные растворы статистических сополимеров N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида и N,N-дипропилакриламида (соп-ДЭАПМАО-ДПАА), содержащего $y = 4.2$ и 11.9 мол. % звеньев N,N-дипропилакриламида (Рис 1). Образцы синтезированы путём взаимодействия полиакрилоилхлорида с N,N-диэтил-N'-метил-1,3-пропандиамином и дипропиламином. Состав полученных соп-ДЭАПМАО-ДПАА определяли по данным ЯМР-спектроскопии. Молекулярные массы сополимеров определены в этаноле, они близки к 30 кДа.



$y = 4.2$ моль % (соп-ДЭАПММАА-ДПАА -1)
 $y = 11.9$ моль% (соп-ДЭАПММАА-ДПАА -2)

Рис. 1. Структурная формула сополимера

Исследованы буферные растворы в широком интервале концентраций от 0.0001 до 0.01 г/см³ и рН (от 7.0 до 13.0). В зависимости от температуры, концентрации и рН среды определены значения интенсивности рассеянного света I , оптического пропускания I^* и гидродинамического радиуса рассеивающих частиц R_h . Установлены температуры фазового расслоения (Рис. 2).

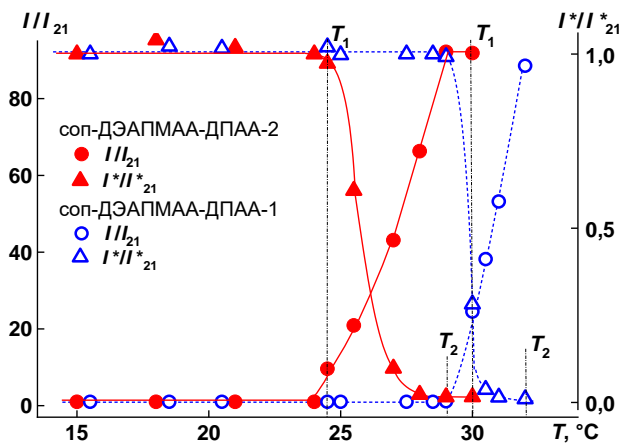


Рис 2. Зависимости относительных величин интенсивности рассеянного света I/I_0 (1, 2) и оптического пропускания I^*/I_0^* (3, 4) от температуры для буферных растворов соп-ДЭАПММАА-ДПАА-1 (1) и соп-ДЭАПММАА-ДПАА-2 (2) при $c = 0.005$ г/см³ при рН = 13.01. I_0 и I_0^* – интенсивность светорассеяния и оптическое пропускание при 21°C, соответственно.

Показано, что характеристики водных растворов сравниваемых сополимеров сильно зависят от состава звеньев, как и в случае ранее исследованных образцов статистических сополимеров N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида и N,N-диэтилакриламида [7]. При большем содержании звеньев N,N-дипропилакриламида температуры фазового расслоения снижаются.

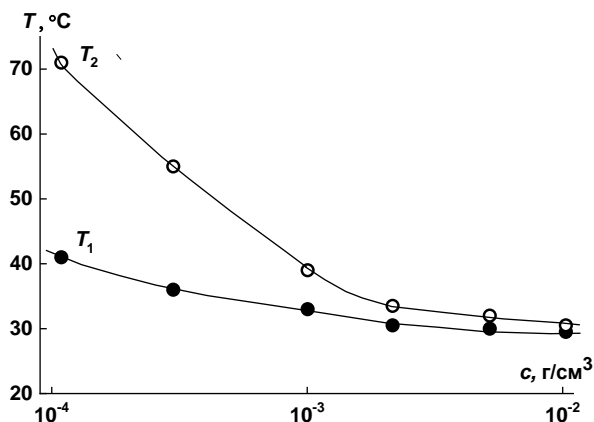


Рис. 3. Зависимости температур фазового расслоения T_1 (а) и T_2 (б) от концентрации для буферного раствора соп-ДЭАПМАА-ДПАА (1) при pH = 13.0.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации: проекты АААА-Ф 16-116071450046-9 и АААА-А19-119100490016-4, исследование и синтез полимеров соответственно.

Список литературы

1. A. Z. Zardad et al. *Polymer*. (2016) 8:359
2. J. K. Chen et al. *Materials*. (2014) 7:805
3. J. X. Li et al. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* (2018) 67:371
4. O. N. Ciocoiu et al. *Carbohydr. Polym.* (2018) 184:118
5. K. Nagase et al. *Biomaterials*. (2018) 153:27
6. D. Y. Gong et al. *Sens. Actuat. B* (2017) 252:577
7. Н. В. Захарова и др. *Высокомогл. соед.* (2019) 61: 3

Механическое разворачивание макромолекулы амфифильного гребнеобразного сополимера

А.С. Иванова, А.А. Полоцкий

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,

Санкт-Петербург, Россия

e-mail: sasinaas@yandex.ru

Современные методы синтеза позволяют получать сополимеры различной архитектуры, включая линейные блок-сополимеры, гребнеобразные, звездообразные сополимеры, сверхразветвленные полимеры или дендримеры. Особый интерес представляют амфифильные гребнеобразные сополимеры, макромолекулы которых состоят из двух типов сильно различающихся по природе и свойствам цепей – сольвофобных и сольвофильных, и благодаря этому способны к внутри- и межмолекулярной самоорганизации в селективных растворителях. Возможность варьировать архитектурные параметры гребнеобразных сополимеров, такие как длина основной цепи, плотность прививки и длина боковых цепей, а также соотношение компонентов разной химической структуры, позволяет получать полимерные системы с заданными свойствами. Благодаря этому амфифильные сополимеры имеют большой потенциал для применения в медицине, биохимии, микроэлектронике и других современных высокотехнологичных областях. Важно иметь представление о самоорганизации, конформационных изменениях, механизме образования надмолекулярных структур и их размерах в зависимости от большого числа параметров. В связи с этим теоретическое исследование механических свойств и закономерностей самоорганизации в растворах амфифильных гребнеобразных сополимеров, выявление систематических связей между молекулярной архитектурой и упругими свойствами, а также морфологией образующихся наноструктур представляется актуальным.

Настоящая работа посвящена теоретическому изучению механического разворачивания макромолекулы амфифильного гребнеобразного сополимера с сольвофильной основной цепью и сольвофобными боковыми цепями в селективном растворителе методом самосогласованного поля Схойтенса-Флира. Этот метод основан на численном решении системы уравнений самосогласованного поля на регулярной решётке, его достоинствами являются высокая скорость сходимости, что позволяет получать результаты для широкого диапазона параметров исследуемых систем.

Рассматривалась одиночная макромолекула с фиксированной длиной основной цепи при варьировании в широком диапазоне длины и плотности прививки боковых цепей, а также качества растворителя для боковых цепей

(параметр Флори взаимодействия полимер - растворитель χ варьировали от 1 до 2 для боковых цепей, для основной цепи $\chi = 0$ - атермический растворитель). При ухудшении качества растворителя для боковых цепей такая макромолекула формирует унимолекулярную мицеллу с ядром из сольвофобных боковых цепей и «коронай» из участков растворимой основной цепи (рис. 1).

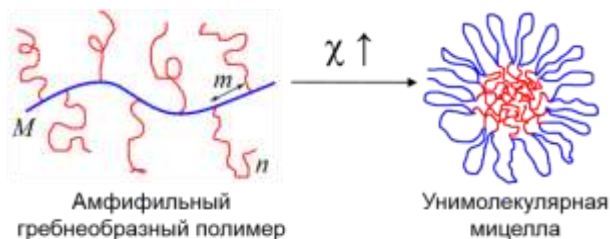


Рисунок 1. Макромолекула амфифильного гребнеобразного сополимера с сольвофильной основной цепью и сольвофобными боковыми цепями в селективном растворителе.

Растяжение макромолекулы проводили в ансамбле заданной деформации, когда фиксируется расстояние между концами основной цепи и измеряется сила реакции макромолекулы на такое растяжение. В результате расчётов была получена информация о термодинамических характеристиках и структуре гребнеобразных сополимеров в виде распределений плотности полимера для основной и боковых цепей.

Было показано, что при фиксированной длине боковых цепей характер кривых деформации существенным образом зависит от плотности прививки. Для редко привитой гребнеобразной макромолекулы во всем диапазоне χ и в случае более плотной прививки в «умеренно плохом» растворителе не образуется унимолекулярная мицелла, и деформационное поведение полностью определяется растяжением основной цепи. Наконец, в сильном осадителе в случае «умеренной» и плотной прививки боковых цепей амфифильная гребнеобразная макромолекула образует унимолекулярную мицеллу сферической формы с плотным ядром из боковых цепей и растворимой короной из участков основной цепи. В этих условиях на кривых деформации наблюдаются три режима:

- 1) Начальный рост силы, отвечающий деформации унимолекулярной мицеллы как целого;
- 2) Рост силы при больших деформациях, который соответствует растяжению основной цепи;

3) Режим квази-плато, когда в макромолекуле происходит микрофазовое разделение, и в равновесии сосуществуют глобулярная “голова” и растянутый “хвост”. В случае плотной прививки и сильного эффективного притяжения боковых цепей друг к другу этот участок имеет пилообразный вид (рис. 2). Это связано с формированием на «хвосте» кластеров из нескольких боковых цепей.

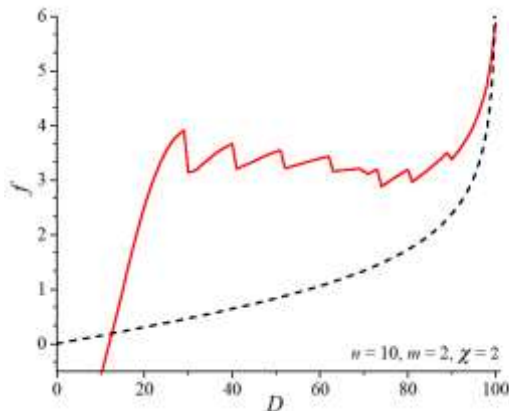


Рисунок 2. Кривые деформации гребнеобразной макромолекулы: длина основной цепи $M = 101$, длина боковых цепей $n = 10$, плотность прививки боковых цепей $m = 2, \chi = 2$.

В широком диапазоне длины и плотности прививки боковых цепей были получены зависимости общего количества кластеров, числа звеньев боковых цепей в большой мицелле/“голове” и среднего агрегационного числа, то есть количества боковых цепей в каждом кластере от степени растяжения макромолекулы. Показано, что агрегационное число уменьшается с увеличением расстояния между привитыми боковыми цепями. И, напротив, рост длины боковых цепей при фиксированной плотности прививки приводит к увеличению агрегационного числа кластеров, образующихся при растяжении.

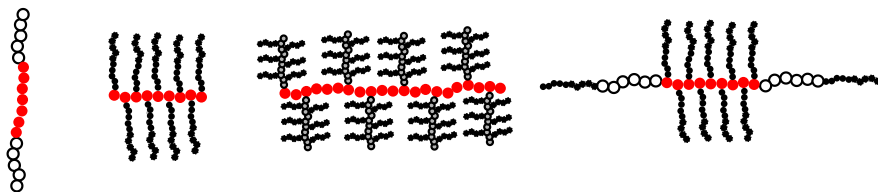
Поликонденсационно-полимеризационные сополимеры различной топологии на основе полиимида

А.В. Кашина, Т.К. Мелешко, И.В. Иванов, Н.Н. Богорад, А.В. Якиманский
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: kashina.anna@mail.ru

Развитие новых инновационных технологий в наукоемких областях техники и биомедицины стимулирует получение новых полимеров с заданными и контролируруемыми свойствами. Одним из приоритетных направлений современной полимерной химии, обусловленным повышением требований к разрабатываемым полимерным материалам, является синтез новых сополимерных структур с заданными молекулярными и структурными характеристиками. Получение сополимеров, обладающих требуемой функциональностью и архитектурой, стало возможным благодаря интенсивному развитию химии «живой» полимеризации. «Живая» полимеризация, в которой отсутствуют реакции необратимого обрыва и передачи цепи и для которой характерны быстрое инициирование и одновременный рост всех цепей, позволяет получать сополимеры с точно контролируемыми молекулярными массами (ММ) и узким молекулярно-массовым распределением (ММР) отдельных блоков. Одной из тенденций развития современной полимерной химии является усложнение архитектуры синтезируемых полимеров, которая позволяет получать материалы с ранее недостижимыми свойствами. Например, тройные мультиблочные сополимеры смешанной линейно-щеточной топологии с центральным «щеточным» блоком и периферийными линейными блоками показали свою перспективность для создания на их основе синтетических сверхмягких эластомеров.

Данная работа посвящена получению сополимеров различной топологии, в том числе линейных блок-сополимеров, привитых сополимеров и сополимеров сложной линейно-щеточной топологии на основе полиимидов. Сочетание в одной макромолекуле ковалентно связанных блоков ароматической и алифатической природы представляет несомненный интерес, поскольку открывает возможность варьировать свойства сополимеров в широких пределах. Для получения таких сополимеров в работе была использована комбинация поликонденсации, в результате которой были получены полиимидные ди- и мульти-функциональные макроинициаторы, и различных способов полимеризации, в том числе контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) и полимеризации с раскрытием цикла (ROP), в ходе которых в сополимеры

были введены блоки полиметилметакрилата (ПММА) и поликапролактона (ПКЛ).



Химическую структуру полученных сополимеров доказывали методами ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии. Особое внимание было уделено определению молекулярно-массовых характеристик, полученных сополимеров. При хорошо подобранных условиях метод традиционной ЭЖХ с использованием лишь концентрационного детектирования дает достоверную количественную информацию о молекулярных характеристиках линейных гомополимеров при условии калибровки системы по полимерным стандартам, имеющим близкий к анализируемому полимеру гидродинамический объем при близких значениях ММ. Однако этот подход не позволяет правильно определить молекулярные характеристики более сложных по составу и архитектуре сополимеров, поскольку гидродинамический объем определяется не только молекулярной массой, но также и химическим составом сополимера, жесткостью цепи и архитектурой макромолекул. Поэтому в последние годы все активнее используют новые усовершенствованные методы мультidetектирования. В работе применялись рефрактометрический, вискозиметрический и детектор по светорассеянию. Использовали 3 способа расчета ММ. В первом случае использовали рефрактометрическое детектирование и ММ определяли с помощью калибровки по ПММА стандартам. Во втором случае использовали комбинацию рефрактометрического и вискозиметрического детекторов и ММ определяли с помощью универсальной калибровки. В третьем случае использовали комбинацию рефрактометрического и вискозиметрического детектора с детектором по светорассеянию (так называемое «тройное» детектирование). ММ определяли без использования калибровки. Разработка методов синтеза новых сополимеров требует их комплексной характеристики, включающей определение химического состава и архитектуры цепей, ММ и ММР как сополимера в целом, так и его отдельных блоков, которые позволяют не только доказать строение полученного сополимера, но и установить влияние молекулярных параметров его отдельных блоков на свойства сополимера.

Благодарности

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (грант 14.W03.31.0022) (Мегагрант Правительства Российской Федерации).

Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики звездообразных полипептоидов и их поведение в водных растворах

Т.Ю. Кирилэ, А.В. Смирнова, А.Б. Разина, А.В. Теньковцев, А.П. Филиппов
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: tatyana_pux@mail.ru

В настоящее время звездообразные полимеры амфифильной природы привлекают пристальное внимание исследователей благодаря тому, что такие системы рассматриваются в качестве контейнеров для адресной доставки лекарств. При этом показано, что при переходе от линейных к звездообразным макромолекулам существенно увеличивает способность полимера к связыванию с низкомолекулярными соединениями.

Перспективным классом полимеров, используемых для адресной доставки лекарственных веществ, являются поли-2-алкил-2-оксазолины (ПАОЗ) и поли-2-алкил-2-оксазины (ПАОЗи), что является следствием их биосовместимости и наличием нижней критической температуры растворимости. Термочувствительность позволяет управлять процессами комплексообразования с лекарственными веществами. Возможности использования полимерных звезд в медицинских приложениях в значительной мере определяются строением центра ветвления. В частности, наличие способного к комплексообразованию циклофанового фрагмента позволяет создавать новые макроциклические рецепторы, способные к многоточечному связыванию с органическими и неорганическими субстратами [1, 2]. В этом отношении использование в качестве ядра гексааза[2₆]ортопарациклофана (ПФ6), образующего устойчивые комплексы определенной стехиометрии с различными низкомолекулярными соединениями, делает такие стимул-чувствительные полимеры востребованными при создании материалов для адресной доставки лекарств. В связи с этим актуальной задачей исследований является получение новых

звездообразных ПАОЗ и ПАОЗи с ПФ6 ядром и определение их молекулярно-массовых характеристик в растворах.

Для решения поставленных задач были изучены звездообразные шестилучевые ПАОЗ и ПАОЗи с ПФ6 ядром (Рис. 1), лучами которых являлись поли-2-этил-2-оксазолин (ПФ6-ПЭОЗ); поли-2-изопропил-2-оксазолин (ПФ6-ПИПОЗ); поли-2-этил-2-оксазин (ПФ6-ПЭОЗи); поли-2-изопропил-2-оксазин (ПФ6-ПИПОЗи).

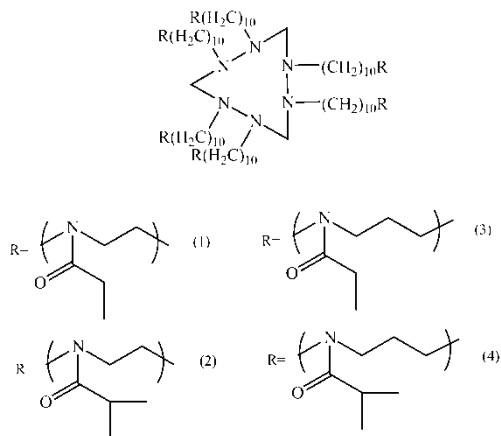


Рис. 1. Структурные формулы звездообразных шестилучевых полимеров, лучами которых являются: ПЭОЗ (1); ПИПОЗ (2); ПЭОЗи (3); ПИПОЗи (4).

Молекулярные массы синтезированных образцов получены методом седиментационно-диффузионного анализа в разбавленных растворах в хлороформе. Эксперименты по скоростной седиментации выполнялись на аналитической ультрацентрифуге MOM-3180 (Венгрия). Гидродинамические радиусы макромолекул R_{h-D} и коэффициенты диффузии D_0 получали методом светорассеяния на установке Photocor Complex (Photocor Instruments Inc., Россия).

Молекулярные массы M_{SD} рассчитывали по уравнению Сведберга:

$$M_{SD} = \frac{RT}{1 - \nu p_0} \frac{S_0}{D_0}$$

Величину $\bar{\nu}$ определяли с использованием денситометра (Density/Specific Gravity Meter DA – 640, КЕМ, Япония). Характеристическую вязкость измеряли в растворах в хлороформе при 21°C с использованием стеклянного вискозиметра Оствальда. Полученные данные представлены в таблице 1.

По полученным значениям M_{SD} была рассчитана длина лучей L_a для каждой звезды. При сравнении полученных гидродинамических радиусов R_{h-D} с рассчитанными значениями L_a было показано, что R_{h-D} много меньше L_a для всех исследованных ПАОЗ и ПАОЗи. Этот факт указывает на то, что лучи звездообразных полимеров достаточно свернуты, а их макромолекулы имеют компактные размеры. Более строгое заключение о конформации ПФ6-ПАОЗ и ПФ6-ПАОЗи можно сделать при сопоставлении их гидродинамических характеристик с данными для линейных ПАОЗ.

Таблица 1. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики исследованных образцов.

Полимер	s_0 , Св	R_{h-D} , нм	\bar{v} , см ³ /г	M_{SD} , г/моль	$[\eta]$, см ³ /г	dn/dc , см ³ /г
ПФ6-ПИПОЗ	2.3	2.6	0.851	14000	5.7	0.084
ПФ6-ПЭОЗ	2.3	3.0	0.861	15000	8.0	0.091
ПФ6-ПИПОЗи	3.6	3.3	0.917	20000	12.1	0.073
ПФ6-ПЭОЗи	2.7	3.5	0.843	23000	13.6	0.088

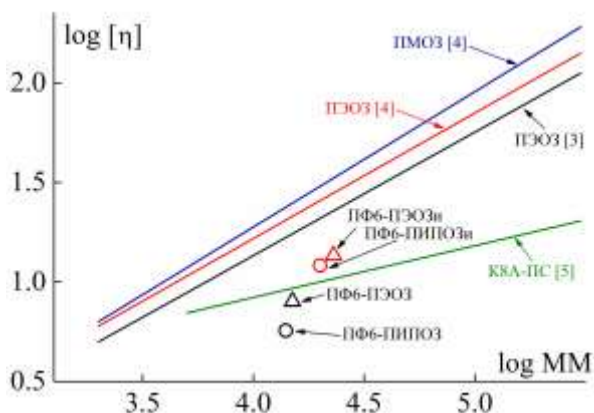


Рисунок 2. Зависимость Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады для исследованных полимерных звезд, для линейных ПЭОЗ [3, 4] и поли-2-метил-2-оксазолина (ПМОЗ) [4] и для восьмилучевого звездообразного полистирола (К8А-ПС) [5].

На рисунке 2 видно, что точки, соответствующие характеристической вязкости для ПФ6-ПАОЗ и ПФ6-ПАОЗи, лежат ниже прямых для ПЭОЗ и

ПМОЗ. С другой стороны, они группируются около зависимости Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады для звездообразного восьмилучевого полистирола с каликс[8] ареновым ядром. Низкие значения $[\eta]$ свидетельствуют о высокой внутримолекулярной плотности ПФ6-ПАОЗ и ПФ6-ПАОЗи.

Поведение в водных растворах образцов изучено методом турбидиметрии. Измерения были проведены при фиксированной концентрации $c = 0.0015$ г/см³. Эксперименты проводились в температурном интервале от 15 до 75 °С. Все полученные полимеры характеризуются нижней критической температурой растворения, что иллюстрирует рисунок 3. Значения температур помутнения T_{cp} определяли как начало спада оптического пропускания.

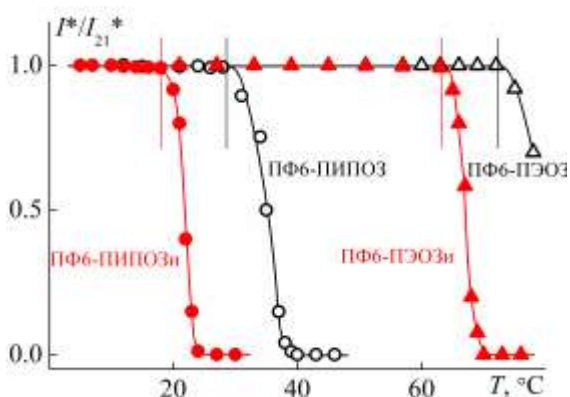


Рисунок 3. Температурная зависимость относительного оптического пропускания для исследованных образцов.

В обоих исследованных группах ПАОЗ и ПАОЗи для звезд с изопропильными группами в боковых цепях T_{cp} ниже, чем для полимеров в этильными группами. Кроме того, снижаются температуры T_{cp} при переходе от ПАОЗ и ПАОЗи. Это объясняется большей гидрофобностью ПАОЗи за счет удлинения алкиленовой цепочки в мономерном звене.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00175).

Список литературы

1. T. Krause et al. Tetrahedron Lett (2004) 45:9635
2. K. E. Uhrich et al. Chem. Rev. (1999) 99:3181

3. A. S. Gubarev et al. Polym. Chem. (2013) 9: 2232
4. M. Grube et al. Macromolecules (2018) 51:1905
5. M. Simonova et al. Int. J. Polym. Anal. Charact. (2019) 24: 87.

Реакционная экструзия в технологии функционализации полиолефинов, сополимеров олефинов, их смесей и применение функционализируемых продуктов

Ю.М. Кривогуз, С.С. Песецкий

Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН
Беларуси, Гомель, Беларусь
e-mail: yurikriv@tut.by

Реакционная экструзия (РЭ) в настоящее время является одним из наиболее экономически выгодных методов проведения различных химических реакций в расплавах полимеров и получения новых материалов с улучшенными свойствами. Сущность метода РЭ состоит в использовании экструдера в качестве реактора непрерывного действия. Материальный цилиндр экструдера является весьма удобным реактором для проведения таких химических процессов как полимеризация и сополимеризация, контролируемая деструкция и сшивание макромолекул, химическая модификация полимеров, а также реакционное смешение, в результате которого между макроцепями различных полимеров реализуются специфические взаимодействия, способствующие их совместимости.

Среди процессов, реализуемых по технологии РЭ, наиболее перспективным для промышленного освоения является функционализация полиолефинов (ПО) и их смесей. Функционализированные ПО (фПО) получают путем прививки к их макромолекулам полярных мономеров, содержащих различные функциональные группы, в присутствии пероксидных инициаторов. Функционализация ПО позволяет улучшить адгезионные свойства и обеспечивает их совместимость с различными полимерами, наполнителями и аддитивами. Несмотря на большой поток публикаций в области фПО существует целый ряд нерешенных проблем. В частности, общие закономерности процесса прививки мономеров к макромолекулам ПО, осуществляемого в специфичных условиях РЭ, систематично и детально не изучены, а круг мономеров, используемых для прививки в промышленных условиях, ограничен. Кроме этого, крайне важной является задача изучения закономерностей функционализации смесей ПО в процессе РЭ с целью

расширения приемов повышения эффективности прививки и управления побочными процессами.

В данной работе основными объектами исследований были полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), полипропилен (ПП), сополимер пропилена с этиленом до 10% (сП-Э), сополимер этилена и винилацетата (СЭВА) с различным содержанием винилацетатных групп и вязкостью. Компонентами функционализированных смесей ПО являлись ПЭНП, ПП, сополимеры этилена и α -олефинов (СЭО), а также стирольный термоэластопласт (СБС). Для функционализации ПО в качестве прививаемых мономеров использовали итаконовую (ИК) и фумаровую (ФК) кислоты, а также глицидилметакрилат (ГМА). Инициаторами реакций прививки служили органические пероксиды.

Прививку ненасыщенных мономеров осуществляли методом РЭ при использовании двухшнекового экструдера TSSK-35/40. Для анализа полученных материалов использовали различные современные методы физико-химического анализа.

При экспериментальной оценке хода основного и побочных процессов, протекающих при функционализации, удобно использовать такие параметры как эффективность прививки (α) и показатель текучесть расплава (ПТР). α характеризует выход привитого продукта, а ПТР сильно зависит от вклада побочных реакций.

Показано, что независимо от типа ПО повышение концентрации пероксидного инициатора в составе реакционной смеси приводит к росту значений эффективности прививки мономера, в данном случае ФК (рис. 1 а).

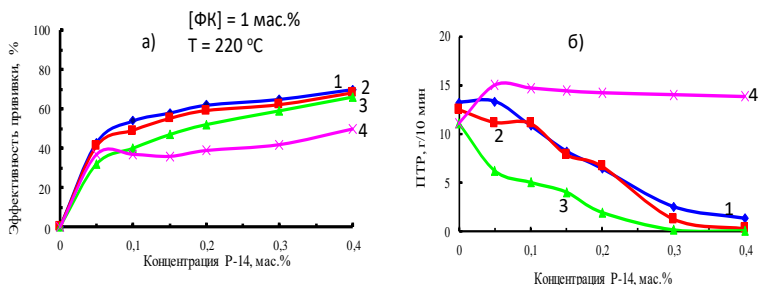


Рисунок 1 – Влияние концентрации пероксида P-14 на эффективность прививки (α) ФК к ПЭНП (1), ПЭВП (2), ЛПЭНП (3) и ПП (4) (а), а также ПТР получаемых ФПО

При этом реакция прививки мономера сопровождается протеканием побочных процессов, что подтверждается изменением ПТР функционализированных продуктов (рис.1 б).

Уровень значений α и ПТР определяются природой фПО. В случае ПП прививка мономера протекает менее активно по сравнению с ПЭ, а среди побочных процессов преобладает деструкция макромолекул, в то время как для ПЭ характерно сшивание макроцепей.

В случае функционализации различных типов ПЭ наблюдаемые отличия в протекании реакций прививки и побочных процессов, связаны с различиями в их структуре, которые обусловлены степенью разветвленности и линейности их макромолекул (рис.1б).

Установлено, что в ходе функционализации всех типов полиэтиленов (ПЭ) происходят изменения в характере их ненасыщенности. Из анализа ИК-спектров следует, что при прививке ФК ко всем типам ПЭ с увеличением концентрации пероксидного инициатора происходит снижение количества винилиденовых и винильных групп (табл.1).

Таблица 1. – Изменение характера ненасыщенности в ПЭ при прививке ФК

Концентрация пероксида, мас.%	Концентрация (в %) двойных связей в исходном и фПО			
	Винилиденовые (888 см ⁻¹)	Винильные (909; 995 см ⁻¹)	Транс-виниленовые (965 см ⁻¹)	Суммарная ненасыщенность
ПЭНП/ПЭВП/ЛПЭНП				
0	82,7/20,5/19,3	4,0/45,5/71,0	13,3/34/9,7	100/100/100
0,05	74,1/19,3/18,1	3,7/36,4/52,9	13,9/31,8/11,0	91,7/87,5/82,0
0,1	71,4/20,0/18,0	3,6/35,7/51,7	14,8/36,3/12,3	89,8/92,0/82,0
0,15	70,6/13,6/16,8	3,6/35,0/49,6	15,0/43,2/14,2	89,2/91,8/80,6

Наряду с этим наблюдается рост содержания транс-виниленовых групп. Несмотря на увеличение концентрации отдельных типов двойных связей, суммарная ненасыщенность в фПО снижается по сравнению с исходными ПЭ. Данный факт свидетельствует о том, что определенная часть ненасыщенных связей расходуется в ходе реакции прививки и сопровождающих ее побочных процессов.

На ход процесса прививки оказывает также существенное влияние природа прививаемого мономера. В случае функционализации ПП характер концентрационных зависимостей α и ПТР от содержания пероксида для ИК близок к таковым для ФК. Данный факт является следствием общности механизмов, имеющих место при свободнорадикальных реакций. В тоже

время, концентрационные зависимости α и ПТР в случае прививки ГМА к ПП имеют существенные отличия, что, возможно, связано со склонностью ГМА к гомополимеризации. Для достижения желаемого баланса между эффективностью прививки и степенью деструкции при прививке ГМА предпочтительно варьирование концентрации мономера, а при прививке кислот – пероксида.

Ряд исследований посвящен изучению особенностей функционализации сополимеров олефинов (СО). Особое внимание уделено изучению функционализации СЭВА поскольку только за счет варьирования концентрации ВА зачастую не удается управлять адгезионной активностью СЭВА в требуемых пределах. Показано, что при функционализации СЭВА прививкой ФК возможно получение привитого продукта с эффективностью прививки до 70%. На выход привитого продукта помимо концентрации пероксидного инициатора существенное влияние оказывает содержание винилацетатных звеньев в структуре макромолекул сополимера. Наряду с прививкой мономера при функционализации протекают побочные реакции деструкции и сшивания макромолекул.

сП-Э, с содержанием этилена до 10 мас.%, по механическим свойствам близок к чистому ПП, но значительно превосходит его по морозостойкости. Следует, отметить следующие особенности функционализации сП-Э. Во-первых, общий уровень значений α превышает таковой при функционализации ПП. Во-вторых, при повышении концентрации пероксида наблюдается заметный прирост значений α и снижения ПТР (рост вязкости) расплава.

Необходимость изучения особенностей функционализации смесей ПО в процессе РЭ определяется не только научным интересом, но и перспективностью использования функционализированных сложных многокомпонентных систем для создания технически ценных композитов на базе конструкционных термопластов. Показано, что при функционализации смеси ПП/ПЭНП наблюдается ряд особенностей, отличающих ее от функционализации отдельных ПО. Установлено, что в смесях ПП и ПЭНП оказывают противоположное влияние на эффективность прививки: добавки ПЭНП приводят к повышению выхода функционализированного продукта, а ПП – к его снижению. В случае функционализированных смесей ПЭНП/СЭО, зависимость α от концентрации СЭО имеет экстремальный характер и наблюдается некоторое снижение вязкости функционализированного продукта по сравнению с исходным ПЭНП. При функционализации смеси ПП/СБС представляется возможным не только повысить данные значения α ($\alpha \approx 59\%$ до 72% при концентрации СБС в смеси 75 мас.%), но и управлять ходом побочных процессов деструкции и сшивания макромолекул вплоть до полного подавления негативного влияния β -распада макромолекул ПП.

Полученные данные подтверждают возможность управления выходом привитого продукта, а также изменением вязкости расплава и другими свойствами функционализированных смесей ПО за счет варьирования соотношения полимерных компонентов в них.

Функционализированные ПО, СО и их смеси находят широкое применение в качестве компатибилизаторов, модификаторов ударной вязкости и других модифицирующих добавок при получении полимерных композиционных материалов на базе таких конструкционных материалов как полиамиды (ПА), полиэфиры и др. Функционализированные смеси ПО выгодно отличаются от функционализированных гомополиолефинов по совокупности модифицирующих свойств в смесях. Лишь при использовании функционализированных смесей ЛПЭНП/СЭО удастся достичь столь высокого уровня значений ударной вязкости для композитов на базе ПА, что данные материалы могут быть отнесены к категории суперударопрочных. фПО целесообразно вводить также в стеклонаполненные композиции. Так при введении 10% фПО в композит на основе ПП армированный стекловолокном его прочность возрастает в 2 раза. Приблизительно во столько же раз повышается ударная вязкость.

Таким образом, благодаря использованию функционализированных ПО, СО и их смесей становится возможным значительное расширение диапазона варьирования важнейших эксплуатационных и других свойств композитов на базе конструкционных пластиков, выпускаемых в Республике Беларусь.

Определение условий формирования смешанных комплексов $Cu(II)$ с глицином и сополимером акриламида с акрилатом натрия в водных растворах

Д.Л. Кудрявский¹, Е.К. Фомина¹, Г.В. Бутовская¹, Л.П. Круль², Е.В. Гринюк²

¹Учреждение БГУ "Научно-исследовательский институт физико-химических проблем", Минск, Беларусь,

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
e-mail: kudryavsky@ro.ru

Макромолекулярные комплексы переходных металлов с сополимером акриламида и акрилата натрия (СП АА и АNa) часто входят в состав агрохимических препаратов. Формирование хелатного комплекса позволяет обеспечить пролонгированное высвобождение ионов микроэлементов из полимерной матрицы [1]. В состав препаратов растениеводческого назначения могут входить и протеиногенные аминокислоты. Поступление

аминокислот извне ускоряет метаболизм растений, позволяя тратить меньше энергии на их синтез [2]. Функциональные группы аминокислот также образуют координационные связи с ионами микроэлементов. Не исключено формирование смешанных комплексов микроэлементов с аминокислотами и СП АА и АNa в жидких удобрениях. Ранее нами доказано образование смешанных комплексов ионов Cu(II) с глицином (Gly) и СП АА и АNa в водных растворах [3].

СП АА и АNa является полиэлектролитом. Диссоциация карбоксильной группы увеличивает способность сополимера к образованию координационной связи с ионами металла. Молекулы аминокислот в водных растворах существуют преимущественно в виде биполярных цвиттер-ионов, при значениях pH ниже их изоэлектрической точки равновесие смещается в сторону образования катионных форм, а при pH выше изоэлектрической точки – анионных форм. Состав формирующихся в водных растворах комплексов ионов микроэлементов с молекулами различных электролитов в качестве лигандов в значительной степени определяется кислотностью среды. Изменение мольных отношений компонентов в растворе также влияет на равновесие и может привести к изменению состава комплекса.

Цель – определить оптимальные условия формирования смешанных комплексов ионов Cu(II) с глицином и сополимером акриламида с акрилатом натрия в водных растворах: pH среды, мольные отношения компонентов, содержание акрилатных звеньев в макромолекуле.

Материалы и методы. СП АА и АNa получали щелочным гидролизом промышленного полиакриламида Alcoflood 254S («SNF Floerger», Франция) с содержанием карбоксилатных групп (COO⁻) 3 мол%. В трехгорлую колбу, оснащенную термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, помещали 500 мл 2 % раствора полиакриламида и по каплям приливали рассчитанное количество 10 % раствора NaOH. Реакционную смесь кипятили на глицериновой бане при 105 °С в течение 10 часов. Получены сополимеры с мольной долей акрилатных звеньев (β) 0,10; 0,43 и 0,68. Содержание COO⁻ определяли методом потенциометрического титрования.

Формирование комплексов в водных растворах фиксировали методом молекулярной абсорбционной спектрофотометрии. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре PB2201 (ЗАО «СОЛАР», Беларусь) в диапазоне длин волн 190–1100 нм с шагом 1 нм. Спектры записывали через 24 часа после приготовления растворов в кварцевых кюветах толщиной 1 см.

В экспериментах по определению pH и мольных отношений компонентов, при которых образуются смешанные комплексы, применяли СП АА и АNa с β 0,68. В водных растворах концентрация (C) ионов Cu(II) составляла 5 ммоль/л, $C_{\text{Gly}} = 20$ ммоль/л, $C_{\text{COO}^- \text{ сополимера}} = 40$ ммоль/л. При исследовании

влияния мольных отношений компонентов на формирование комплексов применяли растворы с $C_{\text{Gly}} = 10, 20, 30, 45, 60$ ммоль/л и $C_{\text{COO}^- \text{ сополимера}} = 20, 40, 60, 90, 120$ ммоль/л. pH растворов доводили до значения 6,0 при помощи 1 М раствора CH_3COOH , 0,1 М растворов H_2SO_4 , HCl , NaOH .

Для установления диапазона значений pH, при которых в растворе преобладают смешанные комплексы, проводили потенциометрическое титрование растворов комплексов, используя 1 М CH_3COOH и 0,1 М NaOH . Для исследований методом абсорбционной спектрофотометрии отбирали аликвоты растворов при pH 3,0; 4,0; 4,6; 5,0; 5,5; 6,2; 6,8; 7,5; 8,5; 9,7 и 11,0.

Результаты и их обсуждение. В электронных спектрах поглощения водных растворов хлорида, ацетата и сульфата Cu(II) при pH 6 в присутствии Gly наблюдается максимум 630 нм, а в присутствии СП AA и ANa (β 0,68) – максимум 720 нм. В спектрах растворов, содержащих ионы Cu(II) , Gly и сополимер, при том же значении pH полоса поглощения расположена в области 641 нм. Положение этих полос не зависит от природы аниона соли Cu(II) . В дальнейших экспериментах использовали ацетат Cu(II) .

Обнаружено, что положение максимума полосы поглощения в спектрах комплексов Cu(II) с СП AA и ANa зависит от состава сополимера. Так, при pH 6 спектр комплекса Cu(II) с сополимером с β 0,43 характеризуется максимумом 735 нм, а с сополимером с β 0,10 – максимумом 741 нм. Интенсивность полос поглощения в спектрах комплексов, образованных СП AA и ANa с меньшим значением β , также существенно ниже. Это можно объяснить образованием восьмичленного хелатного цикла, повышающего устойчивость комплексов, при участии в комплексообразовании карбоксилатных групп двух соседних звеньев сополимера, что более вероятно при большей доле акрилатных звеньев в цепи статистического сополимера. Данный вывод подтверждается при анализе электронных спектров растворов при pH 6, содержащих ионы Cu(II) , Gly и СП AA и ANa разного состава с мольными отношениями $\text{Cu(II)} : \text{Gly} : \text{COO}^- = 1:4:8$. Полоса поглощения в спектре вышеупомянутого раствора, содержащего сополимер с β 0,43, имеет максимум 637 нм, а содержащего сополимер с β 0,10 – максимум 631 нм. Таким образом, при малом количестве карбоксилатных групп в макромолекуле снижается устойчивость полимерных комплексов с ионами Cu(II) и формируются исключительно комплексы Cu(II) с глицином.

Электронный спектр водного раствора комплекса Cu(II) с Gly при мольных отношениях $\text{Gly} : \text{ионы Cu(II)} = 2:1$ при pH 6 содержит полосу поглощения с максимумом 641 нм. Добавление к этому раствору СП AA и ANa проявляется в электронных спектрах как батохромный сдвиг, который увеличивается по мере возрастания $C_{\text{COO}^- \text{ сополимера}}$. Положение максимума полосы достигает 648 нм при мольных отношениях $\text{COO}^- \text{ сополимера} : \text{ионы Cu(II)} = 18:1$. Полоса поглощения водного раствора комплекса Cu(II) с Gly при pH 6 и

мольных отношениях Gly : ионы Cu(II) = 4:1 расположена в области 630 нм. При добавлении сополимера к вышеупомянутому раствору в таком количестве, что $C_{\text{COO}^- \text{ сополимера}} = C_{\text{Gly}}$, электронный спектр раствора не изменяется. Батохромный сдвиг полосы поглощения в спектре к 636 нм наблюдается в растворах с двукратным и трехкратным избытком COO^- сополимера относительно аминокислоты, а к 641 нм – в растворе с мольными отношениями COO^- сополимера : Gly = 6:1. Положение максимума (630 нм) в спектре поглощения водного раствора с мольными отношениями COO^- сополимера : Gly : ионы Cu(II), равными 18:6:1, не меняется по сравнению со спектром раствора, содержащего ионы Cu(II) и глицин в тех же мольных отношениях. В электронном спектре раствора с мольными отношениями COO^- сополимера : Gly : ионы Cu(II), равными 24:6:1, максимум полосы поглощения смещен к 636 нм. Батохромный сдвиг в спектрах растворов комплексов Cu(II) с Gly, полученных при pH 6 и мольных отношениях аминокислота : ионы Cu(II) = 9:1 и 12:1, отсутствует в изученном диапазоне $C_{\text{COO}^- \text{ сополимера}}$. Таким образом, в водных растворах ионов Cu(II) при pH 6 смешанные комплексы образуются исключительно при избытке COO^- СП AA и ANa относительно глицина.

Установлено, что при pH 3,0 ионы Cu(II) в водных растворах не образуют координационных связей с молекулами Gly и макромолекулами СП AA и ANa, и в электронных спектрах растворов наблюдается полоса 750 нм. В спектрах растворов с мольными отношениями ионы Cu(II) : Gly = 1:4 при pH 4,0 и 4,6 наблюдается полоса поглощения в области 683 нм, которая претерпевает гипсохромный сдвиг к 655 нм при повышении pH раствора до значения 5,0 и к 630 нм при повышении pH до 5,5. Дальнейшее повышение pH раствора до значения 11,0 не приводит к изменению положения максимума полосы поглощения в его спектре. При pH 12,0 выпадает в осадок нерастворимый гидроксид Cu(II). Поскольку лиганды с донорным атомом азота вызывают большее расщепление энергетических уровней d-орбиталей комплексообразователя, чем лиганды с донорным атомом кислорода, можно предположить, что при pH ниже 5,0 образуются комплексы ионов Cu(II) с участием исключительно карбоксильных групп аминокислоты, а при pH выше 5,0 – хелатные комплексы с участием карбоксильных и аминогрупп глицина. Электронные спектры водных растворов комплексов Cu(II) с СП AA и ANa с мольными отношениями COO^- сополимера : ионы Cu(II) = 8:1 при pH от 4,0 до 7,5 имеют максимум 720 нм, при pH 8,5 – 705 нм, при pH 9,7 и 11,0 – 685 нм. Изменение спектров комплексов в щелочной области pH можно объяснить замещением молекул воды в координационной сфере гидроксид-анионами. В спектрах поглощения

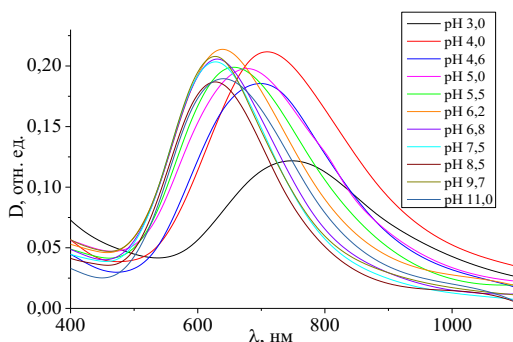


Рисунок. Участки электронных спектров поглощения водных растворов ацетата Cu(II) с Gly и СП AA и ANa при различных значениях pH

и выше (рисунок). Таким образом, в водных растворах с pH выше 6 при таких мольных отношениях компонентов образуются преимущественно комплексы ионов Cu(II) с Gly. Мольная доля смешанных комплексов в растворах велика в области значений pH от 4,5 до 5,5.

Закключение. В водных растворах ионов Cu(II) в присутствии глицина и сополимера акриламида с акрилатом натрия в диапазоне значений pH 4,5–5,5 при избытке карбоксилатных групп сополимера относительно глицина образуются преимущественно смешанные комплексы при условии преобладания акрилатных звеньев в составе макромолекулы. При значениях pH ниже 4,5 формируются в основном комплексы ионов Cu(II) с сополимером, а при pH выше 5,5 – комплексы ионов Cu(II) с глицином.

Благодарности

Исследования выполнялись при финансовой поддержке НИР 1.3.04.05 «Радиационно-химическое модифицирование структуры и свойств синтетических и природных биodeградируемых полимеров» ГПНИ «Энергетические и ядерные процессы и технологии».

Список литературы

1. Е. К. Фомина и др. Свиридовские чтения: сб. ст. (2017) 13:294
2. М. Popko et al. *Molecules* (2018) 23:470
3. Д. Л. Кудрявский и др. *Полимерные материалы и технологии* (2019) 5:22

водных растворов ионов Cu(II), содержащих оба лиганда, при pH 4,0 и мольных отношениях COO⁻ СП AA и ANa : Gly : ионы Cu(II) = 8:4:1 наблюдается полоса с максимумом 715 нм (рисунок), что свидетельствует о преобладании в растворе комплексов ионов Cu(II) с сополимером. При повышении pH раствора в его спектре наблюдается гипсо-хромный сдвиг полосы поглощения к 695 нм при pH 4,6; 675 нм при pH 5,0; 659 нм при pH 5,5; 640 нм при pH 6,2 и 630 нм при pH 6,8 и

Получение биоразлагаемых нетканых материалов на основе полилактида методом центрифугационного формования из раствора и исследование их биодеструкции

П.А. Леднева, А.К. Беркович
МГУ, Москва, Россия,
e-mail: ledneva.polia@gmail.com

Биоразлагаемые полимеры являются перспективными материалами, которые сочетают в себе хорошие технологические свойства и относительно слабое воздействие на окружающую среду. Растущий интерес к этим материалам создает потребность в адаптации методов производства и формования к специфике биоразлагаемых полимеров. Работа посвящена изучению закономерностей при формовании нетканых матов методом центробежного формования из полилактида и некоторых его сополимеров. Материалы этого типа в настоящее время используются в медицине в качестве покровного, шовного и перевязочного материала, а также в ряде других применений. Метод ротационного формования заключается в продавливании раствора полимера через тонкие фильеры вращающегося резервуара. В результате испарения растворителя и экструзии образующейся струи под действием центробежной силы образуются волокна. Способ характеризуется простотой технологического оформления и относительной дешевизной при достаточной стабильности морфологических параметров волокна. Перечисленные факторы делают метод интересным с точки зрения адаптации к формованию материалов и биоразлагаемых полимеров.

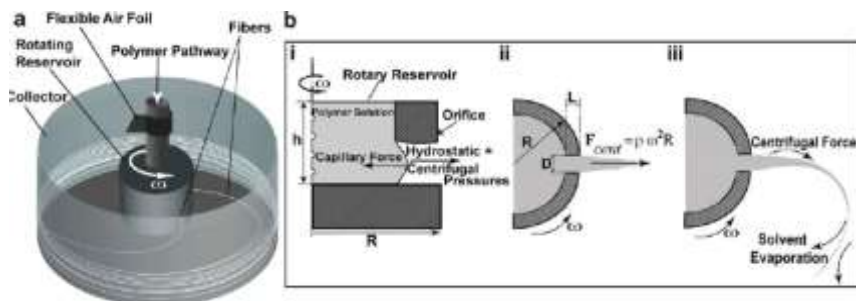


Рисунок 1. Схема установки для ротационного формования волокон и принцип её работы [1]

Лабораторная установка для центрифугационного формирования была испытана на образцах коммерчески доступного волоконного полилактида и нескольких сополимерах на основе лактида. Изучена зависимость формуемости и морфологии волокна от молекулярной массы, вязкости раствора полимера и скорости вращения формирующей головки. Также исследована способность этих волокон разрушаться под действием фермента (протеиназы-к) и прослежена зависимость поверхностных свойств волоконных матов от времени воздействия фермента.

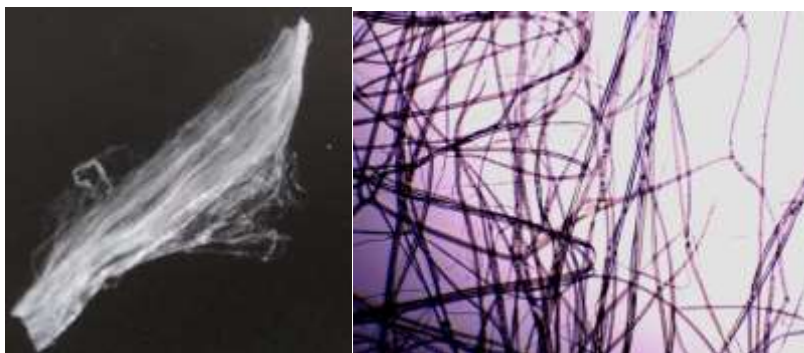


Рисунок 2. Макро и микроизображения матов из поли-L-лактидного волокна

Список литературы

1. M. R. Badrossamay et al. Nano Lett. (2010) 10:2257

Вязкоэластичные свойства мультислойных покрытий на основе привитых сополимеров ПАГ-ПЭГ и ПАГ-Дек

К.С. Ливонович, А.А. Шеремет, Т.Г. Шутова

ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси», Минск, Беларусь

e-mail: konstantin.livonovich@yandex.by

Покрытия на основе гидрофильных привитых сополимеров полиэлектролитов используют для придания поверхностям материалов биоинертных свойств, что связано с особенностями структуры адсорбированных слоев [1].

Привитые сополимеры полиаллиламина гидрохлорида (ПАГ, 50 кДа) с боковыми цепями (БЦ) полиэтиленгликоля (ПЭГ, 5 кДа) и декстрана (Дек, 6 кДа) и заданной степенью замещения (χ) аминогрупп ПАГ получены путем

присоединения концевой группы БЦ к основной цепи ПАГ с использованием сшивающих агентов [1]. Методом кварцевого микровзвешивания с измерением диссипации энергии (QSense E4) исследовали формирование мультислойных пленок на основе сополимеров и полистиролсульфоната натрия (ПСС, 70 кДа) в среде 2 мМ хлорида натрия при pH 5,9±0,1. Обработку результатов проводили с помощью программного обеспечения QTools. Свойства пленок рассчитывали с использованием расширенной модели Фойгта [2].

С увеличением степени замещения χ сополимера средняя толщина бислоя ПАГ-ПЭГ/ПСС увеличивается, в то время как для сополимеров ПАГ-Дек наблюдается ее незначительное уменьшение (рис. а).

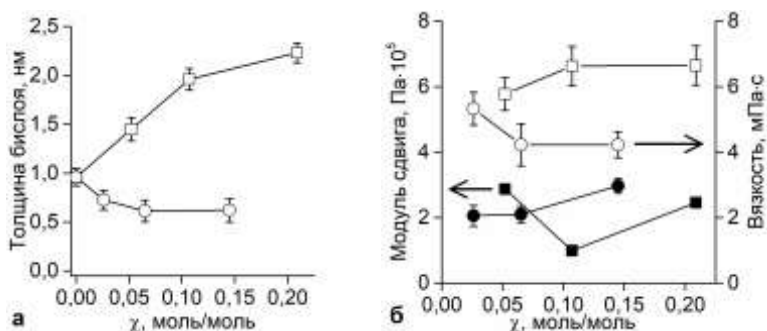


Рисунок – Зависимость толщины бислоя ПАГ-БЦ/ПСС (а) и вязкоэластичных свойства пленок (ПАГ-БЦ/ПСС)₆ (б) от χ : ПЭГ – □, ■; Дек – ○, ●.

Изменение вязкоэластичных свойств мультислойных пленок (ПАГ-БЦ/ПСС)₆ (рис. б) указывает на формирование в случае сополимеров ПАГ-ПЭГ пленок с выраженной двухслойной структурой, состоящих из слоя полиэлектролитных комплексов ПАГ/ПСС и гидрофильного слоя ПЭГ, и ее отсутствие в пленках ПАГ-Дек.

Список литературы

1. T. G. Shutava et. al. Collod.Surf.B (2019) 173:412
2. A. Saftics et. al. Sci.Rep-UK (2018) 8:11840

Синтез и физико-химические свойства высокоэффективных полимерных нанокатализаторов окисления

М.Г. Мухамедиев, Т.Х. Рахимов

Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

e-mail: mmuxamediev@mail.ru

В работе экспериментально выявлены условия самопроизвольного образования наночастиц на полимерных волокнах, включающие следующие стадии: подготовка полимерного волокна окислительной обработкой поверхности; пропитка полимерного (например, активированного углеродного) волокна водным раствором соли палладия; щелочная обработка; сушка и регулируемое восстановление нанесенного палладия. Образование активных полимерных наносистем наблюдается на полимерных волокнах, не имеющих в своем составе активных функциональных групп, способных к комплексообразованию с палладием; кроме того, волокна должны обладать возможно более развитой поверхностью. В наибольшей степени этим требованиям отвечают активированные углеродные волокнистые материалы (УВМ), имеющие высокоразвитую активную поверхность при минимальном содержании функциональных групп; в меньшей степени - волокна из полиолефинов. Нанесение производится полной пропиткой полимерного волокна с подбором соответствующего модуля ванны. Довольно низкие значения оптимального модуля ванны для УВМ, близкие к таковым у полипропиленовых волокон, обусловлены гидрофобностью углеродных волокон, а также тем, что углерод обладает определенной химической инертностью. Это затрудняет осаждение на него соединений металлов. Поэтому для повышения модуля ванны и более равномерного нанесения растворов соединений металлов требуется предварительная окислительная обработка. Применялась мягкая окислительная обработка кислородом воздуха в воздушном термостате при 100-110°C с различной продолжительностью. Окислительная обработка кислородом воздуха повышает сорбционную способность углеродных волокон по отношению к ионам палладия от 0,3 до 1,8 мэкв/г с увеличением продолжительности воздействия до 1 часа. После окислительной обработки значение оптимального модуля ванны заметно меняется. Максимальное значение оптимального модуля ванны достигается при продолжительности обработки «Карбопон-Актив» ~60 мин при 116±4°C. Щелочная обработка применялась с целью повышения каталитической активности полимерных волокон в окислении СО при относительно малом содержании палладия. Наблюдается также повышение стабильности нанокатализаторов. Видимо, образование труднорастворимой гидроокиси палладия затрудняет доступ к

подповерхностным структурам и тем предотвращает полное восстановление палладия до металла; образуются более разнообразные по степени окисления палладия структуры, что создает условия для образования наночастиц с уникальными свойствами высокоэффективных катализаторов.

Сушка является широко используемым приемом при получении наночастиц. Целесообразность применения экспериментально задаваемого комплексного параметра – скорости сушки (далее-сушки) для регулирования размеров наночастиц вытекает из возможности задавать или же измерять параметры сушки экспериментально; высокой степени изученности, формализации и алгоритмизации процессов сушки, и других аргументов. На температурной зависимости выделяют три периода сушки: 1) Температура во всех точках материала увеличивается; влагосодержание несколько уменьшается; 2) температура на поверхности испарения не изменяется и равна температуре мокрого термометра; влагосодержание материала уменьшается линейно - период постоянной скорости t_2 , продолжается до достижения критического влагосодержания $\omega_{кр.}$; 3) температура поверхности материала повышается, в центре начинает возрастать с некоторым опозданием. Внутри материала возникает температурный градиент $dt/dt > 0$, который уменьшается во времени и становится равным нулю, когда температура материала становится равной температуре сушильного агента. В работе использовали показатель t_2 - продолжительность второго периода постоянной температуры сушки, значение которого находится в обратной связи со скоростью сушки. Исследования показали, что активность полимерных нанокатализаторов в значительной степени определяется условиями сушки. Так, если условия заданы так, что продолжительность второго периода оставляет около 10 мин, можно получить нанокатализаторы с высокой активностью. Зависимость средних размеров наночастиц от скорости сушки можно объяснить тем, что испарение воды приводит к повышению концентрации растворов до насыщенных и перенасыщенных концентраций с последующим осаждением твердых частиц. Повышение скорости осаждения должно приводить к формированию золь зародышевых наночастиц, содержащих как несовершенный металлический остов, так и рыхлый поверхностный слой. Если же раствор и осадок находятся в равновесии продолжительное время, происходят процессы освальдовского созревания осадков, хорошо изученных в аналитической химии (гравиметрии).

Для размеров наночастиц важна также роль полимерной подложки, с увеличением гидрофобности которой (капли становятся больше) размер частиц также должен возрастать. Были поставлены эксперименты на различных полимерных волокнах при сопоставимых условиях сушки. Действительно, крупные частицы образуются на полиолефинах, полипропиленовых волокнах; не образуются при сушке частицы на

гигроскопичных катионообменных и анионообменных подложках. Прививка к полипропиленовому волокну звеньев, содержащих ионогенные функциональные группы, приводит к тому, что без восстановления частицы не обнаруживаются.

Восстановление палладия до металла воздействием CO приводит к образованию металлических частиц и в ряде случаев - видимому почернению поверхности волокон.

Таким образом, полученные данные подтвердили также возможность получения наночастиц с заданными размерами регулированием параметров сушки. Из этого вытекает, что создание высокоактивных нанокатализаторов может быть разделено на две задачи:

а) выявление граничных размеров, в пределах которых частицы обладают высокой активностью;

б) подбор таких параметров синтеза регулированием процесса сушки, чтобы содержание наночастиц в пределах граничных размеров было максимальным. Еще одна из наиболее трудных проблем синтеза - после образования наночастиц их необходимо немедленно стабилизировать, чтобы предотвратить агрегацию. Оказалось, если в качестве носителя используется полимерное волокно с развитой поверхностью, для стабилизации нет необходимости в использовании лигандов или водорастворимых полимеров: волокно выполняет роль стабилизатора для достаточно крупных в сравнении с катализаторами гидрирования частиц нанокатализатора. размеров.

Список литературы

1. T. Rakhimov, M. Mukhamediev, D. Gafurova Bulletin of National University of Uzbekistan: Mathematics and Natural Sciences (2019) 3:2
2. Т. Х. Рахимов, М. Г. Мухамедиев Узбекский химический журнал (2016) 4:15
3. Т. Х. Рахимов, М. Г. Мухамедиев Узбекский химический журнал (2016) 3:12
4. Т. Х. Рахимов, М. Г. Мухамедиев Universum: Химия и биология: электронный научный журнал (2016) 7:25
5. T. Kh. Rakhimov, M. G. Mukhamediev J. Chem. Eng. Chem. Res. (2015) 2:663
6. T. Kh. Rakhimov, M. G. Mukhamediev SOJ Materials Science & Engineering (2015) 2:1
7. Т. Х. Рахимов, М. Г. Мухамедиев Экологическая Химия (2015), Т. 24, 2:68
8. Т. Х. Рахимов Computational nanotechnology (2015) 2:20

Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики цилиндрических щеток с полиизопропилоксазолиновыми боковыми цепями и их поведение в водных растворах

С.В. Родченко¹, А.И. Амирова¹, С.А. Миленин², М.П. Курлыкин¹,
А.В. Теньковцев¹, А.П. Филиппов¹

¹Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия,

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, Москва, Россия,
e-mail: srfm.rodchenko@gmail.com

Цель работы – анализ самоорганизации в водных растворах термочувствительных цилиндрических щеток на основе полидиметилсилоксана с боковыми цепями поли-2-изопропил-2-оксазолина (ПДМС-прив-ПИПОЗ). Изучены два образца, различавшихся длиной боковых цепей при одинаковой плотности их прививки $z = 0.6$.

Значения молекулярных масс M и гидродинамических радиусов макромолекул определены методами молекулярной гидродинамики и оптики в растворителях, в которых дифильные ПДМС-прив-ПИПОЗ растворяются молекулярно: $M = 400000$ и 720000 г/моль для образца № 1 и № 2, соответственно. Методами турбидиметрии и светорассеяния определены температуры T_1 начала спада оптического пропускания I^* (рис. 1). Зависимости T_1 от концентрации представлены на рис. 1.

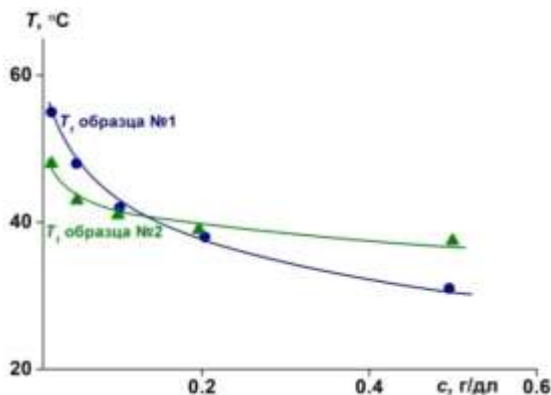


Рисунок 1. Температуры начала фазового расслоения для изученных сополимеров.

Видно, что скорость изменения T_1 с концентрацией больше для образца с меньшей M . Следовательно, НКТР для него ниже, чем для второго образца. Учитывая, что НКТР зависит от M и доли гидрофобного компонента, можно заключить, что значение T_1 определяется в основном гидрофобностью макромолекул.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90104.

Полимерные генно-терапевтические векторы на основе катионных производных хитозана

Ю.А. Скорик^{1,2}, С.В. Раик^{1,2}, В.Д. Бадажкова¹

¹Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия,

²Санкт-Петербургский государственный университет, Россия,
e-mail: yury_skorik@mail.ru

Генная терапия является одним из самых перспективных и активно развивающихся направлений в современной медицине. Применение нуклеиновых кислот (НК) в терапевтических целях основано на их влиянии на экспрессию генов. В частности, плазмидные ДНК могут провоцировать экспрессию белков в клетке-мишени, а малые интерферирующие РНК понижать уровень экспрессии генов из-за РНК-интерференции. Однако для доставки НК в клетку требуется безопасный носитель, обладающий необходимыми параметрами. Среди всех существующих векторов наиболее выгодно выделяются катионные полимеры природного происхождения. Преимущество катионных полимеров заключается в разнообразии их химических структур и возможности химической модификации для придания вектору определенных свойств. К таким полимерам относится хитозан – катионный линейный полисахарид, состоящий из статистически распределенных звеньев N -ацетилглюкозамина и глюкозамина. Основными достоинствами хитозана являются низкая токсичность и биodeградируемость, к недостаткам – низкая растворимость в воде при физиологическом значении рН и относительно низкая эффективность трансфекции. Однако эти недостатки могут быть устранены путем химической модификации хитозана [1].

Поэтому задачами данной работы были: (i) получение и характеристика водорастворимых катионных производных хитозана с повышенной катионной плотностью и буферной емкостью, (ii) изучение физико-химических характеристик полиплексов на основе катионных производных хитозана (размер, устойчивость полиплексов).

Синтез катионных производных хитозана. Синтез, выделение и очистку N-[4-(N,N,N-триметиламмоний)бензил]хитозан хлорида (ТМАБХ), N-[(3-гидрокси-5-(гидроксиметил)-2-метил-4-пиридил)метил]хитозана (ПХ) и N-[4-(N,N,N-триметиламмоний)бензил]-N-[(3-гидрокси-5-(гидроксиметил)-2-метил-4-пиридил)метил]хитозан хлорида (ТМАБПХ) проводили методом восстановительного алкилирования по методике, описанной в работе [2].

Характеризация производных хитозана. Степень замещения триметиламмонийбензильными заместителями рассчитывали из ^1H ЯМР спектров (рис. 1, таблица 1) по формуле $DS_1 = \frac{I(b)}{2} = \frac{I(c)}{2}$. Степень замещения пиридоксильными фрагментами рассчитывали по формуле $DS_2 = I(d) = \frac{I(e)}{3}$. Константы ионизации пиридинового фрагмента ПХ и ТМАБПХ определяли спектрофотометрически (Shimadzu UV-1700, 200-500 нм); pK_a вычисляли, аппроксимируя зависимости светопоглощения от pH сигмоидной функцией (таблица 1).

Таблица 1. Характеристики производных хитозана.

Образец	DS_1	DS_2	pK_a
ТМАБХ	0.25	-	-
ПХ	-	0.31	4.95
ТМАБПХ	0.21	0.21	4.81

Физико-химические характеристики полиплексов. Гидродинамический радиус полиплексов измеряли методом динамического рассеяния света на приборе Photocor Compact-Z, снабженном He-Ne лазером (659.7 нм, 25 мВ, 20°C, угол рассеяния 90°). Из данных динамического светорассеяния (рис. 2) видно, что для всех производных при соотношении выше 5:1 образуются стабильные полиплексы, при дальнейшем добавлении катионного полимера размер полиплексов существенно не меняется. При этом наблюдается экстремальная зависимость гидродинамического радиуса от массового соотношения полимеров. Для ТМАБПХ максимальный размер наблюдается при соотношении 1:1, для ПХ – 2:1; для ТМАБХ в изучаемом диапазоне (0.25:1 – 10:1) наблюдали снижение размера полиплексов. При этом для ПХ и ТМАБХ гидродинамический радиус стабильных полиплексов составлял около 170 нм, в то время как для ТМАБПХ – 115 нм.

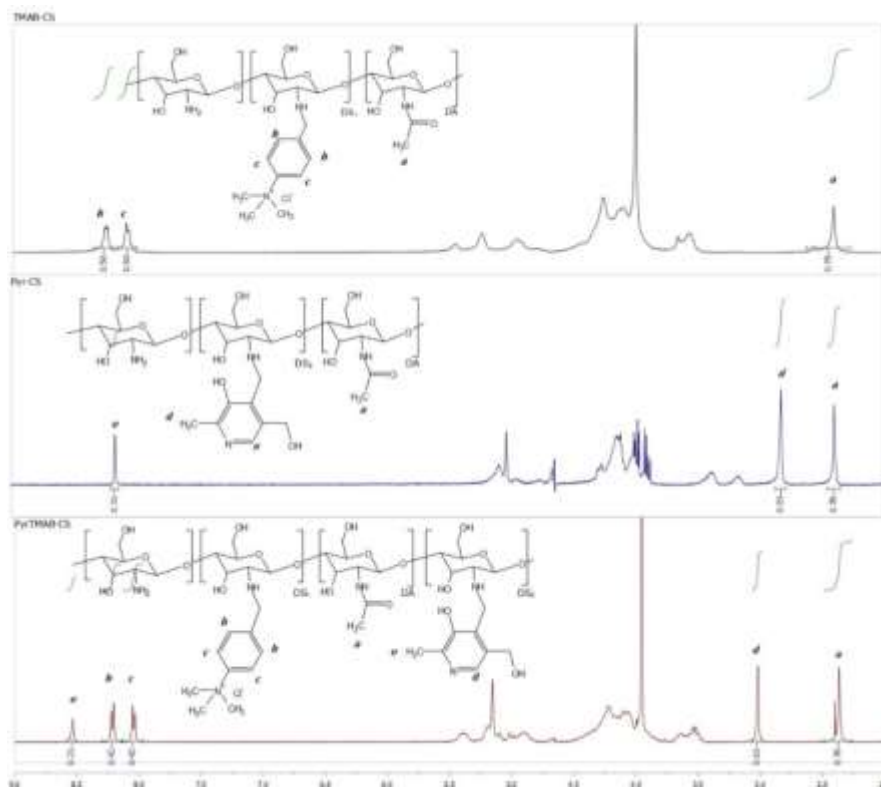


Рис. 1. ¹H ЯМР спектры катионных производных хитозана (Bruker Avance 400 МГц 70 °С, D₂O/CF₃COOH).

Для изучения аффинности производных хитозана к ДНК использовали метод тушения флуоресценции интеркалированного красителя (этидия бромид) на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC ($\lambda_{ex} = 560 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 605 \text{ nm}$). Кривые тушения (рис. 3) представляют собой участок резкого падения интенсивности флуоресценции, связанного с компактизацией ДНК, за которым следует участок неспецифического тушения, связанного с ростом ионной силы. Величина остаточной флуоресценции сформированных полиплексов свидетельствует о прочности комплекса. Так, величина остаточной флуоресценции составляет примерно 80, 60 и 50 % при соотношении 5:1 для ПХ, ТМАБПХ и ТМАБХ соответственно. Из этого следует, что пиридоксильные фрагменты уменьшают прочность полиплексов с ДНК.

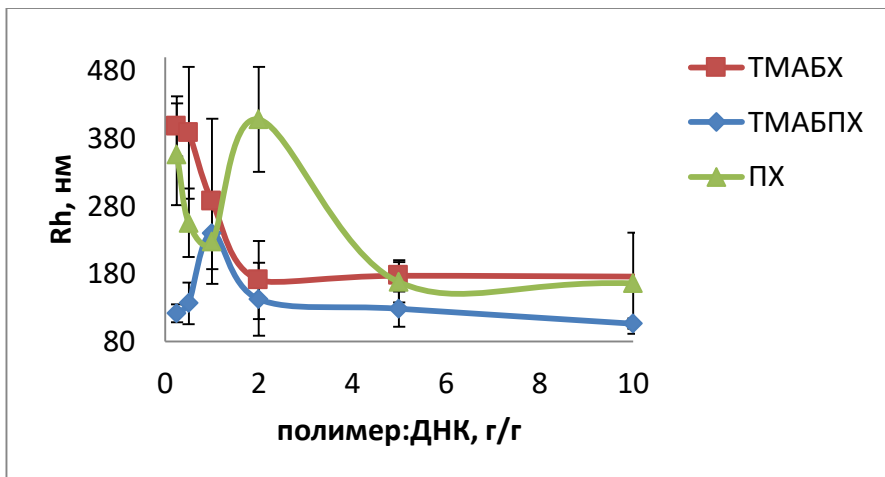


Рис. 2. Зависимость гидродинамического радиуса полиплексов от массового соотношения полимер:ДНК (фосфатный буферный раствор, pH 7.4).

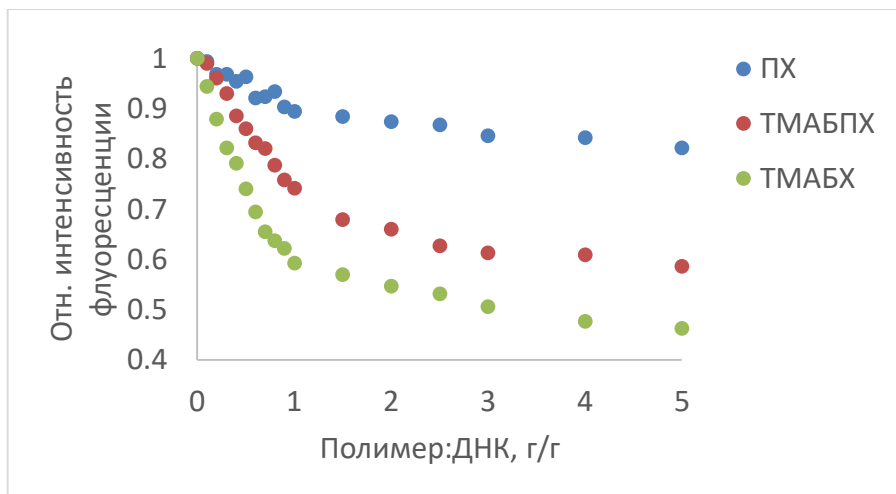


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности флуоресценции этидия бромида.

Заключение. В данной работе получены и охарактеризованы новые катионные производные хитозана, содержащие фрагмент витамина B6. рKa пиридинового атома азота в структуре ПХ и ТМАБПХ составляет 4.8 – 5.0, из

чего следует, что его введение может вызывать эффект осмотической губки при закислении созревающих эндосом при трансфекции. При массовом избытке катионного полимера выше 5:1, образуются стабильные полиплексы с гидродинамическим радиусом 100-200 нм. Введение пиридоксильного фрагмента в структуру катионного полимера ослабляет его аффинность к молекулам ДНК, из чего следует, что варьируя степень замещения можно регулировать прочность полиплексов, которая в свою очередь будет влиять на эффективность трансфекции [3].

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (мегагрант № 14.W03.31.0025).

Список литературы

1. A. S. Kritchenkov, S. Andranovitš, Y. A. Skorik Russian Chemical Reviews (2017) 86(3):231
2. S. V. Raik et al. Carbohydrate Polymers (2018) 181:693
3. S. V Raik et al. Polymers (2018) 10(4):442

Сорбенты на основе углеродных волокон, модифицированные пектиновыми полисахаридами

Д.А. Слободова¹, Р.М. Горшкова², Д.А. Харебина¹, Н.П. Новоселов¹,
Д.Х. Халиков³

¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия,

²Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, г. Санкт-Петербург, Россия

³Институт химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан, г. Душанбе, Таджикистан
e-mail: dar.slobodova@gmail.com

Применение сорбентов в медицине направлено на нейтрализацию негативного воздействия эндо- и экзотоксинов на организм человека. Для достижения эффективности терапии необходимо провести санацию внутренней среды, снизить токсическую нагрузку на органы иммунной системы, вывести из организма токсины. Наиболее эффективными методами являются гемо- и плазмасорбция. Для экстракорпоральной гемокоррекции в комплексной терапии экзогенных отравлений, хирургических,

терапевтических, инфекционных заболеваниях, целесообразно применение углеродных волокон, выполняющих роль сорбента.

Углеродные волокна относятся к неселективным материалам, способным сорбировать широкий спектр веществ. Они перспективны в качестве материалов для создания биоспецифических сорбентов. Избирательная сорбционная активность углеродных волокон достигается путем их модифицирования биологически активными веществами, содержащими функциональные группы. Одними из наиболее перспективных веществ – модификаторов являются пектиновые полисахариды.

Углеродное волокно было модифицировано растворами пектиновых полисахаридов различного происхождения. Образцы пектинов различались по содержанию галактуроновой кислоты, степени этерификации и молекулярной массе. Выявлена зависимость между физико-химическими параметрами пектиновых полисахаридов, концентрацией раствора и сорбционной способностью модифицированного углеродного волокна по отношению к билирубину.

На основе полученных данных были определены оптимальные физико-химические параметры веществ-модификаторов и условия получения модифицированного углеродного волокна, что явилось основой разработки способа получения гемосорбента.

Продемонстрировано, что сорбционная емкость по отношению к билирубину модифицированных образцов значительно превосходит аналогичный показатель образцов до модификации.

Таким образом модифицированные пектиновыми полисахаридами углеродные волокна биоспецифического действия позволяют расширить спектр гемосорбционных материалов, применяемых при терапии заболеваний гепатобилиарной системы.

Термо- и рН-чувствительность привитых блок-сополимеров на основе ароматических полиэфиров и поли-2-алкил-2-оксазолинов

Е.Б. Тарабукина¹, Э.И. Фатуллаев², А.С. Красова¹, М.П. Курлыкин¹,
А.В. Теньковцев¹, А.П. Филиппов¹

¹Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Большой пр., д. 31

²Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: len.ta@mail.ru

Термочувствительность и процессы самоорганизации в водных растворах молекулярных цилиндрических щеток с основными цепями ароматических полиэфиров и термочувствительными боковыми цепями поли-2-алкил-2-оксазолинов (ПАОз) с различной степенью прививки изучены в водных растворах в широком интервале рН.

Ароматические полиэфирные макроинициаторы (АПЭ), различающиеся строением спейсера (рис.1), были использованы для прививки на них боковых цепей поли-2-изопропил-2-оксазолина или поли-2-этил-2-оксазолина. Введение в химическую структуру АПЭ в качестве спейсера алкиленовой цепочки с различным числом $-CH_2-$ звеньев, кислородного мостика или пара-ароматического радикала позволили варьировать равновесную жесткость основной цепи. Плотность прививки боковых цепей изменяли от 0.5 до 0.7.

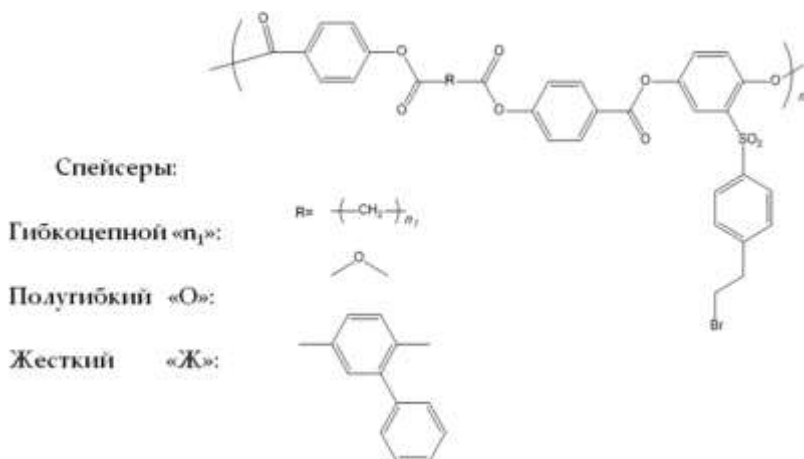
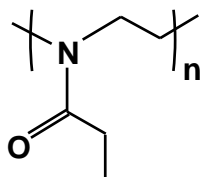
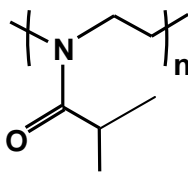


Рис. 1. Структурные формулы макроинициаторов.



(1)



(2)

Рис. 2. Структурные формулы поли-2-этил-2-оксазолина (1) и поли-2-изопропил-2-оксазолина (2).

Методами молекулярной гидродинамики и светорассеяния определены гидродинамические и молекулярно-массовые характеристики макроинициаторов АПЭ и полученных на их основе молекулярных полиаксазолиновых щеток. Проведена оценка длины сегмента Куна их макромолекул с использованием различных теоретических моделей. Установлено влияние химического строения АПЭ и его привитых сополимеров с ПАОз, а также параметров архитектуры сополимеров (молекулярные массы основной и боковых цепей и плотность прививки последних) на равновесную жесткость как АПЭ, так и молекулярных цилиндрических щеток.

Процессы самоорганизации в водных растворах термочувствительных поли-2-алкил-2-оксазолиновых цилиндрических щеток исследованы методами светорассеяния и турбидиметрии. В широком интервале температур, концентраций и рН измерены значения интенсивности рассеянного света I , оптического пропускания I^* , гидродинамических радиусов R_h и доли S_i присутствующих в растворах частиц. Определены значения температур $T_{ph.tr.}$ начала фазового расслоения и установлены их зависимости от концентрации раствора и рН среды.

Показано, что поведение поли-2-алкил-2-оксазолиновых щеток на основе ароматических полиэфиров в водных растворах соответствует поведению, наблюдаемому в растворах их линейных аналогов (поли-2-изопропил-2-оксазолина или поли-2-этил-2-оксазолина), поскольку на уровне функциональных групп процессы, ответственные за изучаемые явления, одинаковы. Установлено влияние химической структуры макромолекул и густоты прививки боковых цепей поли-2-алкил-2-оксазолинов на характер процессов самоорганизации в водных растворах исследуемых молекулярных щеток.

Обнаружена рН-чувствительность молекулярной щетки с основной цепью алкилен-содержащего АПЭ и боковыми цепями поли-2-этил-2-оксазолина при вариации рН водной среды, что является необычным для полиалкилоксазолинов. При изменении рН от 1.8 до 12.5 температуры фазового расслоения растворов щеток с различной густотой прививки боковых цепей понижались более, чем на 10 °С, что значительно превышает погрешность экспериментального определения $T_{ph.tr}$. Природа этого явления не вполне понятна и требует дополнительных исследований.

Благодарности

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

Улучшение прочностных свойств технических резин

Г.З. Турбекова, А.Ж. Дайрабаева, Г.М. Изтлеуов, Г.Ф. Сагитова,
Г.Б. Алпамысова, Г.Ж. Бимбетова
Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауезова,
Шымкент, Республика Казахстан
e-mail: g.ture@mail.ru

В технике и в различных областях промышленности широко используются резинкордные детали и изделия из них. Поэтому большое значение имеют прочностные свойства адгезионных соединений. Образование адгезионного соединения начинается с приведения в контакт его элементов, при этом происходит смачивание и растекание адгезива (полимера) на поверхности субстрата, что способствует образованию межмолекулярных контактов. В зоне контакта между макромолекулами адгезива и субстрата действуют дисперсионные силы с образованием Ван-дер-ваальсовых связей и других молекулярных связей. Вследствие молекулярного контакта под действием тепла при наличии в эластомерной матрице адгезива функциональных групп, способных к реакциям с функциональными группами субстрата, образуются химические связи. Образующееся адгезионное соединение характеризуется определенной прочностью (статической и динамической или усталостной), зависящее от механических и усталостных свойств граничных (переходных) слоев. Для обеспечения высокой адгезионной прочности резинкордных композитов, необходимо, чтобы механические и усталостные свойства переходных слоев приближались к соответствующим характеристикам

монолитной резины. Упруго-жидкостные свойства переходных слоев должны быть промежуточными между соответствующими характеристиками адгезива и субстрата для того, чтобы свести их деформацию до минимума. При этих условиях разрушение композита будет проходить по массиву адгезива или субстрата (когезионный характера разрушения). Если субстрат имеет сильно расчлененную поверхность, как, например, кордная нить, свитая из многих тонких ниточек (стенг) или проволочек, то для достижения высокой прочности композита очень большое значение имеют реологические свойства. Для достижения молекулярного контакта необходимо, чтобы резиновая смесь в короткий промежуток времени при прохождении кордной ткани зазор каландра прошла внутрь кордной нити и вытеснила оттуда воздух и влагу. Снижением поверхностного натяжения резиновой смеси при введении в нее аморфной кремнекислоты некоторые авторы объясняют положительное влияние белых саж на прочность связи резин с текстильным и металлокордом.

Модификаторы, которые замедляют вулканизацию (повышают индукционный период), улучшают, соответственно, текучесть смеси и повышают прочность связи резинокордного композита. По-видимому, способность некоторых ингредиентов увеличивать индукционный период является одной из причин эффективности его влияния на адгезионные свойства резин.

Основной причиной существенного возрастания прочности связи в резинокордных системах с кордом из искусственных и синтетических волокон при введении модификатора является образование химических связей между эластомерной матрицей резиновых смесей и кордом (пропитанным или непропитанным).

Модификатор РУ и низкомолекулярные олигодигидроксибензиламины, образующиеся при его нагреве, легко взаимодействуют с функциональными группами вискозного или полиамидного корда. Интенсивность химического взаимодействия модификатора РУ и продуктов его термохимических превращений с карбоцепными эластомерами (СКИ, СКД, БСК) относительно невелика. После введения в эластомеры функциональных амидных, аминоэфирных или альдегидных групп (например, за счет окисления каучука) прочность связи в резинокордных системах существенно возрастает (таблица 1). Существенное замедление снижения прочности связи в указанных системах при повышении температуры испытания, а также после набухания в парах бензола или утомления подтверждает увеличение концентрации химических связей на границе резины с кордом.

Таблица 1 - Прочность связи резин, содержащих 3,0 масс.ч. модификатора РУ, на основе каучуков разных типов с непропитанным кордом 23 К (вулканизация, 153 °С, 30 мин.)

Каучук	Содержание геля в бинарных смесях каучука с 10 масс.ч. РУ	Прочность связи по Н-методу, Н/м			
		20 °С	150 °С	После набухания в парах бензола	После утомления, $\epsilon=70\%$
СКД	-	4,2	3,0	2,9	-
СКС-30АРК	8	5,0	3,4	3,3	4,0
СКИ-3	22	6,0	5,0	4,0	4,5
СКС-25АЗ-5АРК	28	9,8	5,0	4,8	6,6

Аналогично можно объяснить и некоторое повышение прочности связи в резинордных системах с модификатором РУ при замене СКИ-3 на СКИ-3-01, содержащий концевые нитрозоароматические группы. Низкомолекулярные олигодигидроксибензиламины, образующиеся при распаде РУ, реагируя с аминной группой в молекуле СКИ-3-01 увеличивают концентрацию химических связей на границе резина – корд. Неодинаковой концентрацией химических связей на межфазной границе объясняются различиями в прочности связи при введении в резиновые смеси фенолов и их олигомеров вместе с аминотилирующими соединениями (ГМТА, гексаметиллолмеламин и т.д.). Поэтому корреляцию между содержанием гель-фракции, образующейся при прогреве каучука СКИ-3 с системой фенол – ГМТА, и прочностью связи в резинордной системе с полиамидным кордом также можно объяснить тем, что скорость взаимодействия олигодигидроксибензиламинов с полиамидном или эластомером пропиточного состава идет быстрее, чем с каучуком в обкладочной смеси.

Несколько больший уровень прочности связи в резинордных системах при применении натурального каучука в сравнении с СКИ-3 при модификации РУ и некоторыми другими системами объясняется также увеличением концентрации химических связей в межфазной границе за счет взаимодействия модификаторов с функциональными кислород содержащими группами (карбокислыми, альдегидными).

Таблица 2 - Механические свойства наполненных резин с разными модификаторами.

Показатели	СКИ-3:СКМС-30 АРКМ15 (70:30)		Наирит СР-50	
	РУ	РТ	РУ	РТ
Содержание модификатора, масс.ч.	3	3	1	1
Условная прочность при разрыве, МПа	15,7	16,0	11,7	16,5
Прочность связи с не пропитанным вискозным кордом, кН/м	6,0	9,4	5,5	10,0
Прочность связи с не пропитанным вискозным кордом после старения при 100 °С 72ч., кН/м	3,8	5,7	4,8	5,8

Наибольший эффект повышения прочности связи при введении систем с различными фенолами (и ГТМА) дает резорцин. По видимому, низкомолекулярные олигодигидроксibenзиламины образующиеся при взаимодействии резорцина с продуктами распада ГМТА, относительно стабильны и не переходят так быстро в неактивные трехмерные смолы, как производные одноатомных фенолов (таблица 2). Но резорцин токсичен и вызывает серьезные заболевания почек и печени, поэтому применение его в резинах проблематично. Поэтому возникает проблема по поиску безвредных ингредиентов, повышающих прочностные и адгезионные свойства технических резин. В статье предлагается применение некоторых природных минералов (цеолитов), обладающих высокой поверхностной активностью, позволяющих решать данные технические и экологические проблемы. Цеолит представляет собой алюмосиликатную породу щелочноземельных металлов вулканогенно-осадочного происхождения. Чинканайского месторождения состоит в основном из оксида кремния (74%), что обуславливает химическую активность этого цеолита. Его отличают также высокая поверхностная активность и способность образовывать дополнительные связи, что делает перспективным использование цеолита в резинах ингредиентов полифункционального действия. Технология подготовки цеолита к смешению состояла из следующих стадий: размол цеолита, просеивание через сито и прокаливание. Каркасные резиновые меси готовились в резиносмесителях ЦЗЛ ТОО «Эластополимет».

Таблица 3 - Рецепты каркасных резиновых смесей

Наименование	Масс. ч .на 100 масс. ч. каучука
СКИ-3	100
Сера полимерная	1,3
Сульфенамид М	1,4
Фталевый ангидрид	0,3
Белила цинковые	2,5
Стеариновая кислота	2,0
Ацетонанил Р	1,2
Октофор NN	2,0
Смолы углеводородные	4,0
Масло ПН-6Ш	4,0
Диафен ФП	1,5
Технический углерод П 245	50,0
Цеолит	0-30

Цеолит вводили в резиновую смесь на 1 стадии смешения. Использовались стандартные рецептуры резиновых смесей для обкладки текстильного корда, где цеолитом частично и полностью заменялись токсичные ингредиенты (белая сажа, модификатор РУ, резорцин и др.). Для определения особенности вулканизации смеси в присутствии цеолита исследованы реологические характеристики на реометре R-100 фирмы “Monsanto”. Определение вулканизационных свойств модифицированных, и наполненных цеолитами смесей показало, что технология переработки и вулканизации этих смесей практически не отличаются от стандартной. Смешение проводили в две стадии. Режим смешения: продолжительность 3 мин, температура в конце смешения 130 °С, скорость вращения роторов 40 об\ мин на первой стадии; на второй - продолжительность 2 мин, температура в конце смешения 110 °С, скорость вращения роторов 30 об\ мин. Вулканизация образцов проведена при 155 °С в течении 15 мин. Для определения технологических и физико-механических свойств резиновых смесей и их вулканизатов применяли стандартные методы испытаний. Эффект модифицирования резин цеолитом оценивали путем сопоставления комплекса опытных и эталонных резин (таблица 4).

Результаты испытаний каркасных резиновых смесей показали, что при замене цеолитом некоторых ингредиентов уменьшается экологический ущерб, а также улучшаются физико-механические свойства резин, особенно увеличивается прочность связи резины с текстильным кордом, что в конечном итоге приводит к повышению качества продукции.

Таблица 4 - Физико-механические свойства каркасных резин

Показатели	Содержание серы масс. ч. на 100 масс. ч. каучука				
	эталон	0,3	0,6	1,0	1,3
Напряжение при удлинении 300%, МПа	10,1	9,7	9,8	10,2	10,0
Условная прочность при растяжении, МПа	21,1	20,2	20,6	21,3	21,0
Относительное удлинение при разрыве, %	525	520	521	525	525
Соппротивление раздиру, кН/м	63	60	60	64	62
Соппротивление многократному растяжению при удлинении 200%, тыс. циклов	6,1	5,2	5,5	6,2	5,6
Прочность связи по Н-методу, Н	443	430	431	443	440

Основным преимуществом применения соединений полифункционального действия (цеолит) является уменьшение выделения канцерогенных соединений и производственной пыли при основных технологических процессах (смешение, каландрование, сборка, вулканизация) и тем самым улучшаются условия труда.

Список литературы

1. Г. Ф. Сагитова, Н. О. Джакипбекова, Г. З. Туребекова Снижение техногенной нагрузки при получении изолирующего состава путем применения минеральных наполнителей // III-международной научно-практической конференции «Актуальні проблеми сучасних наук: теорія та практика – 2006», 16-30 червня, Днепропетровск, Том 2, С.69-73
3. Г. З. Туребекова, Г. Ф. Сагитова, С. А. Сакибаева «Технология текстильной промышленности» Известия высших учебных заведений (2016), 363(3):67
4. А. А. Берлин, В. Е. Басин Основы адгезии полимеров. М., Химия, 1999 г.
5. В. Е. Берлин Адгезионная прочность. М., Химия, 1985 г.
6. И. К. Сатаев, С. А. Сакибаева, Г. Ф. Сагитова Наука и образование Южного Казахстана (2002) 28:34
7. Н. О. Джакипбекова, Г. З. Туребекова Наука и образование Южного Казахстана (2006) 52(2):62

8. Ж. У. Мырхальков и др. «Технология текстильной промышленности» Известия высших учебных заведений (2015) 355(1):49
9. Туребекова Г. З., Сакибаева С.А., Пусурманова Г.Ж., Сагитова Г.Ф., Бимбетова Г.Ж. Возможности применения природных минералов в производстве шинных резин// Международная научно-практическая конференция «ИННОВАЦИЯ -2017», Ташкент, 2017 г
10. Г. Ф. Сагитова др. The possibilities of increasing the strength of connecting rubber and textile cord in the carcass of cars// ICITE – 2018 V ежегодная конференция «Производственные технологии и инжиниринг», посвященная 75-летию Южно-Казахстанского государственного университета имени М.Ауэзова и 90-летию академика Султан Таширбаевича Сулейменова, ТЗ, Шымкент 2018 г, С. 126-129
11. Г. Ф. Сагитова др. Possibilities of improving adhesion in a system of “rubber – textile cord”// ICITE – 2018 V ежегодная конференция «Производственные технологии и инжиниринг», посвященная 75-летию Южно-Казахстанского государственного университета имени М.Ауэзова и 90-летию академика Султана Таширбаевича Сулейменова, Т1, Шымкент, 2018 г, С.264-266

Модификация синтетического каучука природными минералами

Г.З. Туребекова, Г.Ж. Пусурманова, С.А. Сакибаева, А.Ж. Суйгенбаева,
Э.К. Бекмурзаева

Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова,
Шымкент, Республика Казахстан
e-mail: g.ture@mail.ru

Важная задача резиновой промышленности Республики Казахстан – вовлечение в производство экологически чистых соединений природного происхождения. Использование минеральных наполнителей в эластомерах позволяет улучшить их эксплуатационные свойства.

Резиновая смесь – многокомпонентная система, включающая каучук и прочие ингредиенты, равномерно распределенные в массе каучука: вулканизирующие вещества, ускорители, активаторы вулканизации, противостарители, пластификаторы и мягчители, наполнители и другие материалы специального назначения [1]. Каждый компонент выполняет

определенные функции. Вещества, составляющие вулканизирующую группу, обеспечивают вулканизацию, т.е. превращение пластичной и вязкоупругой резиновой смеси в высокоэластичную резину в результате образования единой пространственной сетки, соединяющей химическими связями отдельные макромолекулы каучука. Мягчители и пластификаторы обеспечивают необходимые технологические свойства и снижают стоимость резиновых смесей. Противостарители (антирады, антиозонаты, антиоксиданты, термостабилизаторы) улучшают сопротивление резины старению.

Особую роль в производстве резиновых смесей играют наполнители, благодаря которым существует возможность модификации свойств синтетических каучуков [2, 3]. Действие наполнителей определяется множеством факторов: количеством наполнителя, формой и размерами частиц, особенностями взаимодействия с полимером и другими. Введение наполнителей приводит к изменению практически всех свойств полимерных материалов – синтетических каучуков.

Действие наполнителя определяется множеством факторов: формой и размером частиц, особенностями взаимодействия между частицами наполнителя в среде полимера, количеством наполнителя и другими. При введении наполнителей в каучук между ними возможно адсорбционное, а в некоторых случаях и химическое взаимодействие макромолекул полимера и наполнителя на границе двух фаз. Это взаимодействие тем сильнее, чем больше поверхность контакта макромолекул полимера с наполнителем, т.е. чем меньше размер частиц наполнителя и соответственно, больше его суммарная поверхность. Адсорбционное и химическое взаимодействие на границе раздела фаз существенно зависят от природы полимера и наполнителя, от свойств поверхности наполнителя, наличия низкомолекулярных веществ, а также от условий смешения синтетического каучука (эластомера) с наполнителем. Введение наполнителей приводит к изменению практически всех свойств полимерных материалов. Наполнитель может активно (вплоть до образования ковалентных связей) или пассивно взаимодействовать с полимерной матрицей. В первом случае частицы наполнителя играют роль аналогичную кристаллитам в аморфных полимерах и величина энергии взаимодействия изменяется в широких пределах. Наиболее важной особенностью влияния наполнителей на эластомеры является их модифицирующие и усиливающие свойства. Усиление эластомеров обусловлено адсорбционными силами физического характера. В то же время адсорбционное взаимодействие не исключает хемосорбционного. Усиление и модификация синтетических каучуков заключается в том, что при введении тонкодисперсных наполнителей в резиновые смеси происходит существенное увеличение прочности и

улучшение некоторых физико-механических свойств вулканизатов в высокоэластичном состоянии: сопротивление истиранию, раздиру, модулей и т.п. При модификации эластомеров существует оптимум наполнения – такое содержание наполнителя, при котором достигаются максимально прочностные показатели. Оптимум наполнения для различных вулканизатов не одинаков и возрастает с повышением температуры [4].

Важнейшим фактором, определяющим усиливающее действие наполнителей, является их дисперсность, характеризуемая размером частиц или удельной поверхностью.

Взаимодействие эластомера с наполнителем определяется природой наполнителя или характером его поверхности. Чем больше полярность самого наполнителя или его поверхности, тем меньше он взаимодействует с неполярными эластомерами, и наоборот.

Свойства поверхности можно изменять адсорбцией поверхностно-активных веществ или прививкой на его поверхности определенных функциональных групп, чем больше взаимодействие макромолекул эластомера с наполнителем, тем как правило, выше эффект усиления и модификации.

Минеральные наполнители природного происхождения нашли широкое применение в качестве ингредиентов резиновых смесей, с самого начала развития резиновой промышленности. Они улучшали физические свойства вулканизатов, придавая им ряд положительных свойств, но основной целью их применения было снижение стоимости резиновых изделий.

С расширением производства синтетических каучуков возникла необходимость в применении наполнителей, обеспечивающих в результате их модификации высокую термостойкость, стойкость к различным агрессивным средам, негорючесть и другие свойства. Улучшение свойств каучуков заключается в том, что при введении тонкодисперсных наполнителей в резиновые смеси происходит существенное увеличение прочности и улучшение некоторых физико-механических свойств вулканизатов в высокоэластическом состоянии: сопротивления истиранию и раздиру, прочность при удлинении, твердость и т.п. Важнейшим фактором, определяющим модифицирующее действие наполнителей, является их дисперсность, характеризуемая размером частиц или удельной поверхностью. Подобным требованиям отвечают минеральные наполнители, такие как, например, мел и каолин. Резиновые смеси, наполненные мелом, легко каландрируются и шприцуются, имеют ровную поверхность, хорошо заполняют формы. При введении каолина повышаются прочность при удлинении, твердость и сопротивление истиранию вулканизатов. Кроме этого, каолины повышают диэлектрические показатели, масло- и бензостойкость, а также кислотостойкость резин. Положительные стороны применения их в резинах очевидны: природные минералы экологически безопасны, доступны,

недороги и обладают определенной физико-химической активностью, что позволяет улучшить свойства резиновых изделий и самое главное – снизить техногенную нагрузку при переработке эластополимеров и изготовлении резин. По результатам проведенных нами исследований показано, что из многочисленных природных минералов наиболее перспективными для использования в резинах являются цеолиты. Цеолит благодаря своему химическому составу обладает уникальными свойствами; по своей структуре они являются пористыми кристаллами, их алюмосиликатный каркас пронизан регулярными полостями и каналами, в которых находятся катионы натрия, калия, лития кальция магния, бария и др., а также молекулы воды. В состав цеолита входит оксид кремния, но в виде алюмосиликатного каркаса, что и снижает токсичность оксида кремния в цеолитах и позволяет использовать без вреда на производстве [5].

В работе проанализированы свойства резин на основе изопреновых синтетических каучуков, наполненных измельченным минералом цеолитом, представляющим собой каркасный алюмосиликат. Добывают его открытым способом во многих странах мира, в том числе и в Казахстане. В настоящее время широко применяются 3 модификации природных цеолитов: клиноптилолит, шабазит и морденит.

В наших исследованиях использован цеолит Чанканайского месторождения, форма индивидуальных частиц которого приближается к сферической размером 1,6-4 мк. Минеральная форма данного цеолита - клиноптилолит. Химический состав цеолитного сырья, мас. %: SiO_2 60-72; Al_2O_3 0,07-0,7; Fe_2O_3 1,4-5,83; MnO 0,067-0,199; MgO 0-2,12; CaO 0,13-6,40; Na_2O 0,61-5,45; K_2O 0,66-4,03; P_2O_5 0,12-0,173; H_2O 0-4,09. Подобный состав и строение цеолитов указывают на его высокую поверхностную активность, способность образовывать дополнительные связи и открывает широкие возможности для использования их в качестве ингредиентов полифункционального действия. Для определения характера действия цеолита большое значение имеет его дозировка в резиновых смесях. При дозировках менее 10 масс.ч. наблюдается преимущественно модификация эластомерных цепей, в этом случае цеолит будет играть роль модификатора. При больших дозировках в эластомерах возникает гетерофаза гомополимера, химически связанная с каучуком и играющая роль активного наполнителя. При использовании цеолита в качестве наполнителя для бреккерных и протекторных смесей его добавляли в смеси в количестве 10-50 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

Для улучшения технических свойств резин были проведены эксперименты по модифицированию и наполнению их цеолитами. В резиновые смеси цеолиты вводились для частичной или полной замены дефицитного сырья белой сажи (каолина) и технического углерода. Технология подготовки цеолита к смешению состояла из следующих стадий: размол цеолита, просеивание его

через сито и прокаливание. Резиновые смеси готовились в две стадии в резиносмесителях ЦЗЛ ТОО «Эластополимет». Цеолит вводили в резиновую смесь на I стадии смешения. Серу вводили на лабораторных вальцах. Проведенные опыты показали, что технология смешения, переработка резиновых смесей и вулканизация при добавлении цеолита практически не отличается от стандартного режима, указанного в технологическом регламенте.

Технология подготовки цеолита к смешению состояла из следующих стадий: размол целита, просеивание через сито и прокаливание. Использовались стандартные рецептуры брекерных резиновых смесей, где частично и полностью заменялась белая сажа. Для определения особенностей вулканизации смеси в присутствии целита исследованы реологические характеристики на реометре Р-100 Фирмы «Monsanto» Определение вулканизационных свойств исходной резины и модифицированных цеолитами смесей практически не отличаются от стандартной. Вулканизация образцов проведена при 155 °С в течение 15 мин. Испытание образцов на старение проводили в автоклаве при 393 К в среде насыщенного водяного пара при давлении 0,2 МПа в течение 40 ч, а также в аналогичных условиях при постоянном орошении 5%-ным водным раствором NaCl в течение 8 ч.

Для определения технологических и физико-механических свойств резиновых смесей и их вулканизаторов применяли стандартные методы испытаний. Эффект наполнения резин цеолитами оценивали путем сопоставления комплекса свойств опытных и эталонных брекерных резин (таблица 1)

Таблица 1. Результаты физико-механических испытаний

Показатель	Эталон	Содержание цеолита, на 100 масс.ч каучука				
		1	2	3	4	5
Напряжение при удлинении 300% МПа	11,8	12,1	11,9	10,8	12,0	12,2
Условная прочность при разрыве, МПа	21,1	20,3	21,5	23,1	22,8	21,0
Относительное удлинение, %	470	475	480	490	485	480
Остаточное удлинение, %	28	20	21	21	20	21
Прочность связи по Н-методу, Н	205	205	210	223	220	210

Проведенные исследования показали увеличения прочности при разрыве, относительного удлинения, т.е. резина стала более прочной и эластичной. Как видно из данных, представленных в таблице 1, введение цеолитов приводит к

увеличению одного из важнейших показателей для брекерных резин – прочности связи с кордом.

Таким образом, использование цеолита в резиновой промышленности, обеспечивает формирование более совершенной надмолекулярной структуры эластомера в результате модификации природным минералом и, следовательно, это приводит к улучшению прочностных свойств вулканизатов.

Список литературы

1. Г. З. Туребекова и др. Журнал «Поиск» (2013) 2, г. Алматы, РК
2. G. Z. Turebekova, S. A. Sakibayeva Ways of environmental pressure reduction in tread rubber production// Труды 4 интернациональной и практической конференции, Т.1, 10-11 апреля, 2013г., Мюнхен, Германия
3. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1999. 260 с
4. Дж. Краус В сб.: Усиление эластомеров. – М.: Химия, 2008. С. 116-140
5. А. Г. Шварц Научные основы создания резин с улучшенными техническими характеристиками. – М.: Химия, 2004. 88 с

Волокнистые ионообменные сорбенты ФИБАН и их применение

А.А. Шункевич, А.П. Поликарпов, В.И. Грачек, Г.В. Медяк
Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь
e-mail: shunkevich@ifoch.bas-net.by

Волокнистые ионообменные сорбенты ФИБАН – разработка сотрудников НАН Беларуси, начатая в 70-х годах XX века под руководством д.х.н., академика В.С. Солдатова [1, 2]. Волокнистые иониты отличаются от стандартных ионообменных смол на порядок меньшим диаметром сорбента и возможностью получения и применения в виде различных текстильных форм (рисунок 1).



Рисунок 1 – Текстильные формы ионитов ФИБАН.

Эти главные особенности волокнистых ионообменных сорбентов обеспечивают на порядок более высокую скорость процессов сорбции и десорбции, а также возможность рационального использования многообразного оборудования (рисунок 2 и рисунок 3).



Рисунок 2 – Фильтр вентиляционный РИФ.



Рисунок 3 – Ионообменный фильтр на основе нетканого анионообменного полотна ФИБАН.

Это в свою очередь позволяет применять тонкие слои сорбента с низким аэродинамическим и гидравлическим сопротивлением и высокой эффективностью очистки при минимальных временах контакта (доли секунды) сорбента с воздушной или водной средой, развивать высокую производительность созданных на их основе устройств и оборудования. Для получения волокнистых ионитов ФИБАН использовали методы химической модификации выпускаемых промышленностью полипропиленовых (ПП) и полиакрилонитрильных (ПАН) штапельных волокон с длиной резки 65-100 мм. Выбор этих волокон определялся требованием высокой химической стойкости сорбентов, необходимой для их регенерации, которая предполагает использование агрессивных кислотных и щелочных сред, иногда при повышенных температурах. Кроме этого, важно было получить волокнистые ионообменники и сорбенты с балансом ионообменных и механических свойств, необходимых для переработки штапельных ионообменных волокон в нетканые иглопробивные и вязально-прошивные материалы или аппаратную пряжу.

Исторически первые работы по созданию ионообменных волокон ФИБАН были проведены на основе ПП волокон. Известно, что полипропилен является химически инертным полимером, который практически не реально превратить в ионообменный материал методом полимераналогичных превращений. Поэтому для получения ионообменных волокон на основе ПП на первой стадии был использован метод прививочной полимеризации стирола и дивинилбензола (ДВБ). Для инициирования прививочной полимеризации использовали прямой метод облучения ПП волокон, помещенных в раствор стирола и ДВБ в метиловом спирте или в

гетерогенную смесь мономеры - вода. Было показано, что добавка 1-2% ДВБ приводит к тому, что степень конверсии образующегося сополимера составляет более 90%. При этом более 90% сополимера находится на волокне и менее 10% получается в виде несвязанного с волокном сополимера стирола и ДВБ. ПП волокна с привитым сополимером стирола и ДВБ оказались универсальной матрицей для получения разнообразных ионообменных волокон. Так, в результате сульфирования этих волокон получается химически и осмотический стойкий волокнистый сильнокислотный катионит с обменной емкостью 3,0-3,5 ммоль-экв/г сухого ионита, а в результате хлорметилирования и аминирования триметиламином – монофункциональный сильноосновный анионит с обменной емкостью около 3 ммоль-экв/г сухого ионита. Волокнистые иониты обладают умеренным набуханием, механической прочностью и удлинением при разрыве, достаточным для их переработки в нетканые иглопробивные и вязально-прошивные материалы. К настоящему времени создан не только способ, но и технология получения опытно-промышленных партий волокон ПП с привитым сополимером стирола и ДВБ, а также волокнистого сульфокатионита ФИБАН К-1. По договорам с ГП «Смоля» (Днепродзержинск, Украина) был освоен выпуск и опытно-промышленных партий сильноосновного волокна ФИБАН А-1.

Для получения на основе ПП монофункционального карбоксильного катионита ФИБАН К-4 использование прямого метода иницирования прививочной полимеризации из растворов акриловой кислоты неэффективно из-за образования большого количества полиакриловой кислоты. Поэтому был разработан метод прививки с предварительным облучением ПП волокон на воздухе и последующей прививочной полимеризацией акриловой кислоты (АК) из ее водных растворов, содержащих дополнительно для подавления гомополимеризации соли двухвалентного железа.

Для синтеза волокнистых ионитов на основе ПАН волокон использовали метод полимераналогичных превращений выпускаемого в РБ волокна нитрон–Д с доступными на рынке техническими реагентами. Схема получения ряда ионообменных волокон приведена на рисунке 4.



Рисунок 4 – Схема получения волокнистых ионитов на основе ПАИ волокон

Особенности синтеза ионитов на основе ПАИ связаны с необходимостью сшивания макромолекул для обеспечения их оптимального набухания в воде, а особенность их химической структуры заключается в том, что практически невозможно получить монофункциональные катиониты и аниониты. Так, при аминировании ПАИ волокон параллельно идет процесс гидролиза нитрильных групп с образованием слабокислотных карбоксильных групп, а в случае получения карбоксильных катионитов образуются слабоосновные аминогруппы. Более того, при необходимости возможно получение полиамфолитов с примерно одинаковым количеством амино- и карбоксильных групп (ФИБАН АК-22В). Крайне трудно на этой основе получить волокнистые иониты с универсальными сульфокислотными и сильноосновными группами. Большое достоинство ионообменных волокон на основе ПАИ – более простая и безопасная технология их получения, а также в 5-7 раз меньшая себестоимость, чем волокон на основе ПИ. Это определило то, что в настоящее время объемы производства волокон на основе ПАИ на порядок больше. На основе разработок ИФОХ создано два предприятия, выпускающие наиболее простые типы волокон - анионообменные ПАИ волокна – аналоги ФИБАН АК-22 и слабокислотные катионообменные волокна - аналоги ФИБАН К-5.

Основная область применения волокнистых ионитов – санитарная очистка воздуха от токсичных кислотных и основных примесей. На основе волокнистых ионитов выпускаются различные модификации как рамных ионообменных фильтров (рисунок 2), когда поток очищаемого воздуха идет через 1-2 слоя нетканого иглопробивного материала, так и контактных

фильтров, когда поток воздуха движется вдоль пластин с прикрепленным к ним нетканым материалом. Контактные фильтры отличаются меньшим аэродинамическим сопротивлением, что иногда важно для практического применения. Оба типа фильтров выпускаются разной производительности (до 30000 м³/час) и в зависимости от задачи оснащаются слабоосновным анионитом ФИБАН АК-22 или карбоксильным катионитом ФИБАН К-5. Фильтры регенерируются в автоматическом режиме растворами серной кислоты или карбоната натрия. Вторым очень важным вариантом использования волокнистых сорбентов для газоочистки – тонкая очистка воздуха в фильтрах приточной вентиляции от кислотных (например, диоксида серы) и основных (например, аммиака) газов. Эти фильтры выпускаются в странах дальнего зарубежья, не подлежат регенерации и должны быть работоспособны при низкой относительной влажности воздуха (40%). Для очистки от микропримесей диоксида серы в ИФОХ разработаны и производятся в опытно-промышленном масштабе волокнистые аниониты ФИБАН А-5 и А-5(N). Волокнистые иониты используются также для очистки воды, в том числе питьевой, от токсичных катионов цветных и тяжелых металлов, а также двухвалентного железа. Для этой цели используются иониты с карбоксильными группами, например, ФИБАН К-5 (МИОН К-5, ПАНИОН 110) или хелатные иониты ФИБАН Х-1 и Х-2, содержащие иминодиацетатные группы. Новые области использования волокнистых ионообменных сорбентов – очистка воды для нужд энергетики от природных ионогенных соединений и применение ионитов, модифицированных палладием, в качестве катализатора очистки воды от кислорода [3, 4]. В ИФОХ НАН Беларуси создана автоматизированная опытно-промышленная установка очистки воды от органических веществ производительностью 20 м³/час, установленная на Брестской ТЭЦ.

Список литературы

1. В. С. Солдатов Теория и практика ионного обмена: современные аспекты – Минск (2020) :243
2. А. П. Поликарпов и др. ЖРХО (2015) 59 (3):102
3. Г. В. Медяк и др. Материалы V Международного форума «Водные ресурсы и климат», Минск (2017) 2:120
4. Ю. Г. Егизаров и др. Кинетика и катализ (2011) 52(4):1

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Composite polymer materials modified with SHS particles

Y.V. Auchynnikau, A.P. Voznyakovskii, A.A. Voznyakovskii, Y.I. Eisymont

¹Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Belarus,

²Institute of Synthetic Rubber, Saint-Petersburg, Russian Federation,

³Ioffe Institute, Saint-Petersburg, Russian Federation

e-mail: ovchi@grsu.by

Currently, a large amount of plant waste has been accumulated during the existence of the timber industry. Huge reserves of bark, hydrolytic lignin are mainly stored in industrial waste dumps. Storage conditions do not provide safe storage of timber processing waste, and recently enterprises often face the problem of its self-ignition, which poses a real threat of a sharp deterioration in the environmental situation. The presence of such repositories of waste of vegetable raw materials removes vast territories from agricultural circulation, also completely excluding them from any other exploitation.

It should be noted that this issue also affects the utilization of lignin. Interest in lignin is due to the newly emerged interest in obtaining ethanol by the method of acid hydrolysis of wood. Being a product of the processing of renewable raw materials, it is actively proposed as a promising replacement for gasoline. Thus, without solving the fundamental problem of recycling plant waste in quantities that at least restrain the further growth of its accumulation in the waste storage areas of enterprises, it can lead to a serious environmental problem. In this regard, methods for utilizing bark and lignin in order to improve the environmental situation in places of its storage, based on purely highly specialized chemical processes, turn out to be of little success. To solve the fundamental problem of utilization of the bark of coniferous trees, hydrolytic lignin, it is supposed to use the technique of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). It is assumed that the target product of the SHS process will be a carbonized product that, according to its characteristics, belongs to the class of porous carbons. Materials of this class have a wide range of applications (sorbents, biology, polymer materials science, nuclear industry).

Carbon nanodispersed particles were obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) [1] – [8]. This technology for obtaining nanocarbon particles is exothermic due to the occurrence of chemical processes such as combustion. The combustion process is autowave, flowing through a mixture of reagents with the formation of solid carbon end products of various dispersion. An exothermic reaction occurs in the process of supertemperature self-propagating synthesis, and this process is localized in a narrow range. The heating temperature of the initial material for the implementation of structural transformations in the initial mixture can reach 2000–3000 °C, depending on the

initial raw material and combustible materials that make up the mixture for SHS synthesis. As a result, the high-temperature front of SHS synthesis passes from layer to layer of the initial charge. This is an advantage of the technology of self-propagating high-temperature synthesis, which consists in using the heat of chemical reactions released in the heating zone of a substance, instead of volumetric heating of the entire material from an external source. This technological feature of the SHS method makes it possible to successfully compete with the widespread energy-consuming technologies for obtaining nanosized carbon particles.

The studied nanodispersed carbon particles were obtained on the basis of the principle of nanoparticle formation known as "bottom-up". As a result of applying this approach, the structure of the organic material changes with the formation of various carbon structures: graphite, diamond, fullerene, graphene, graphane, nanotubes, etc. The existing alternative technology for creating carbon nanoparticles is the "top-down" technology, the advantage of which is the low cost of the process, relative technological simplicity, and the ability to obtain large volumes of synthesized material. In the course of the research, it was shown that the development of compositions and technologies for obtaining nanocomposites containing solid particles of nanometer dispersion or particles having nanophase inclusions as modifiers is one of the main directions in the development of modern polymer materials science. To create nanocomposite materials on a polymer matrix, cryogenic grinding, detonation synthesis, synthesis from the active phase, and mechanical activation are used. These modern methods provide high values of tribotechnical, physico-mechanical, adhesive parameters.

It is shown that, depending on the methodology for the formation of carbon particles, various structures are formed with characteristic properties inherent only to them. Thus, the formation of diamond-like structures, fullerenes, fullerites, carbon nanotubes, rods, disks, graphenes, etc. is possible. These materials differ significantly in properties from each other. The disadvantage of the considered technologies is, in most cases, the high cost of the obtained particles, as well as the low yield of carbon nanocluster structures. In some cases, environmentally harmful technologies are used. In this connection, the use of the technology of self-propagating high-temperature synthesis will make it possible to obtain carbon nanoparticles of various nomenclature in large quantities. The use of the SHS method will make it possible to obtain nanosized cluster structures not only of carbon, but also of materials consisting of other chemical elements of the periodic system of D.I. Mendeleev. The main advantage of the SHS method is its sufficient simplicity and environmental safety. Using the method of self-propagating high-temperature synthesis, it is possible to obtain low-sized particles with properties different from those of bulk carbon materials. The resulting nanosized particles have a high adsorption activity, large specific surface area. The studies performed

have shown that, depending on the technology for the formation of these particles in the reactor, it is possible to control the morphology and lateral sizes of the particles, which in the future will make it possible to purposefully change the activity of these particles. The activity of nanosized particles obtained by self-propagating high-temperature synthesis is due to the imperfection of the formed nanocrystals. So, for example, if we consider a zero-dimensional, point defect located in a crystal at a distance of no more than 5-7 atomic layers, then a section with mechanical stresses appears on the surface due to violations of atomic mutual configurations. In connection with this, a region with a changed potential appears on the surface of the crystal. The appearance of these surface defects leads to the appearance of surface active centers (SACs). The interaction of PACs with molecules and substances adjacent to them are electromagnetic in nature. It is shown that in the process of self-propagating high-temperature synthesis, the formation of combined particles of the DND-CNT, CNT-CND (carbon nanodiscs) type occurs; in some cases, the formation of structures such as graphene and graphene nanoplates, lonsdaleite is possible.

As objects of research, the dispersion composition of the following carbon particles was studied: carbon agglomerates obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis from cellulose with a percentage of the starting material to the combustible substance of 30:70% wt.; carbon agglomerates obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis from starch with a percentage of the starting material to a combustible substance of 30:70% wt.

To carry out dispersion analysis of nanodispersed carbon particles obtained by SHS synthesis, we used the method of scanning electron microscopy, which makes it possible to obtain images of particles with a resolution in the nanometer region. For image processing, a specialized program "AutoScan", produced by CJSC "Spectroscopic Systems" was used. According to the size of carbon nanoparticles, they were divided into 5 classes: class 1 - from 300 nm to 400 nm, class 2 - from 200 nm to 300 nm, class 3 - from 100 nm to 200 nm, class 4 - from 50 nm to 100 nm, Class 5 - less than 50 nm.

In the course of the conducted studies, it was found that as a result of the use of self-propagating high-temperature synthesis for the processing of organic raw materials, particles of the nanometer range with different dispersion distributions are formed. The dispersity of the studied samples depends on the organic raw materials used.

The use of carbon particles obtained by this technology makes it possible to achieve a significant effect of increasing performance at relatively low degrees of modification of 0.05% wt. – 3% wt. The use of modifiers at such concentrations in polymer matrices makes it possible to preserve the basic technology for processing polymeric materials and equipment in the manufacture of composite materials on a polymer matrix. The main effect that explains the increase in the

physicomechanical characteristics of polymer nanocomposites upon modification with nanosized carbon particles is the formation of a spatial network of labile physical bonds of the adsorption type in the polymer layer, as well as the influence of the modifier on the kinetics of the formation of the polymer layer from the liquid phase with the formation of supramolecular and pseudocrystalline ordered structures. The conducted studies on the study of the structure of particles obtained using the method of self-propagating high-temperature synthesis showed that the formed particles of the structure differ significantly from each other depending on the technological modes of their production, and from the initial semi-finished products used. The conducted studies on the study of the structure of composite materials based on thermoplastic polymers showed that with an increase in the concentration of carbon particles in thermoplastic polymers, a significant change in physical and mechanical characteristics occurs, accompanied by a significant decrease in the values of strength parameters.

References

1. M. Trojanowicz TrAC trends in analytical chemistry (2006) 25(5):480
2. N. K. Mehra, N. K. Section nanostructured drug delivery. Multi volume nanomedicine. (2014) 4: 327.
3. A. Szabo et al. Scientific reports. (2017) 7(1):1
4. T. Mahmoudi, Y. Wang, Y. B. Hahn Nano Energy. (2018). 47:51
5. G. Mittal et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. (2015) 21:11
6. A. Kausar, I. Rafique, B. Muhammad Polymer – Plastics Technology and Engineering. (2016) 55(11):1167
7. W. D. Zhang et al. Macromolecules. (2004) 37(2):256
8. A. Montazeri, M. Chitsazzadeh Materials & Design. (2014) 56:500

Sorption properties sulphocationite based on granular polyvinylchloride

M. Jurayev^{1,2}, S. Khushvaktov¹, N. Kutlimuratov², R. Eshchanov²,
D. Bekchanov^{1,2}, M. Mukhamediev¹

¹National University of Uzbekistan Named After Mirzo Ulugbek, Tashkent, Uzbekistan,

²Chirchik State Pedagogical Institute, Chirchik, Uzbekistan,
e-mail: bekchanov100987@mail.com

In many developing countries of the world, the quality of drinking water is constantly decreasing. The reason for this the wastewater is contaminated with

waste and chemicals as a result of the increase in the number of industrial enterprises, population and their activities. According to the latest reports, provision of usable water for the needs of population and industrial enterprises, especially in many regions of South Asia, the Middle East and Africa, is becoming a pressing problem [1]. To solve this problem, it is necessary to process contaminated water, soften hard water and desalinate natural water used for industrial enterprises.

In the desalination of water used for industrial enterprises, in the separation of rare and expensive metals in hydrometallurgy, the ion exchangers used in the concentration of solutions should be stored in a group with a strong acidity. Currently, as a polymer matrix containing sulfonic group ($-\text{SO}_3\text{H}$) from cation exchange resin used, styrene and divinylbenzene-based copolymers are widely used [2-4]. Such strongly acidic ion exchangers are used in the form of sodium ($-\text{RSO}_3\text{Na}$), since Na^+ ions are and easily exchanged with active and the existing Ca^{2+} and Mg^{2+} ions in water [5]. The research work have been extensively worked on the physicochemical properties and performance of cation exchangers such as KU-2, Amberlite-IR, Lewatit-S, Purolite-C used to soften water, the equilibrium process of ion sorption in solutions and the equilibrium process thermodynamics and Kinetics.

In the work presents the results of some research on the synthesis of new sulfonic cation exchange resin based on PVC plastic. The effect of various factors on the processes of ions Ca^{2+} and Mg^{2+} sorption from artificial solutions with synthesized new PVC-based ion exchange resin has been shown.

Sorption of metals from artificial solutions to sulphocationite was studied at intervals of up to 12 hours, the concentrations of Ca^{2+} ions using CaCl_2 were from 1; 2; 3;4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and the concentrations of Mg^{2+} ions using $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were studied in artificial solutions containing from 0,6; 1,2; 1,8; 2,4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ at 293, 303 and 313 K temperature. To do this, the dry ion exchange, prepared for sorption in a sodium form with a static exchange capacity of $3.85 \text{ mg}\cdot\text{equiv}\cdot\text{g}^{-1}$, was measured from 0,3 g and the volume was put in conical tubes of 250 ml and poured over it from 100 ml of solutions. Initial and post-sorption solution concentrations were determined by the EDTA method.

In Table, all the calculated results of the sorption isotherm by the Langmuir and Freundlich equations are presented. According to the values of the Freundlich parameters, respectively, the ions Ca^{2+} and Mg^{2+} are equal to $n=5,68$ and $2,44$ which indicates that the sorption of ions of metals to sulphocationite is at a non-existent level. Correlation coefficients R^2 values are equal to $0,980$ for Ca^{2+} , $0,972$ for Mg^{2+} and the change in concentration indicates that the adsorption process is subject to the theory of monomolecular adsorption of Langmuir.

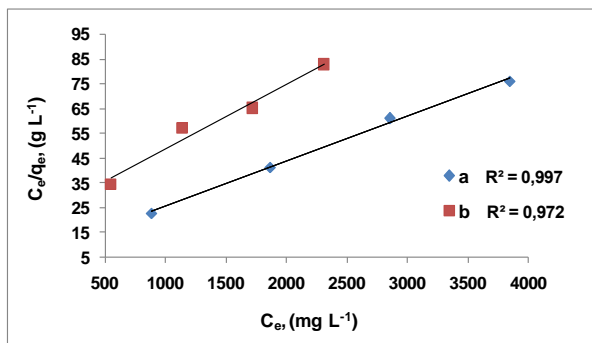


Figure 1: Langmuir adsorption isotherm, (a) Ca²⁺ and (b) Mg²⁺ (T=313 K)

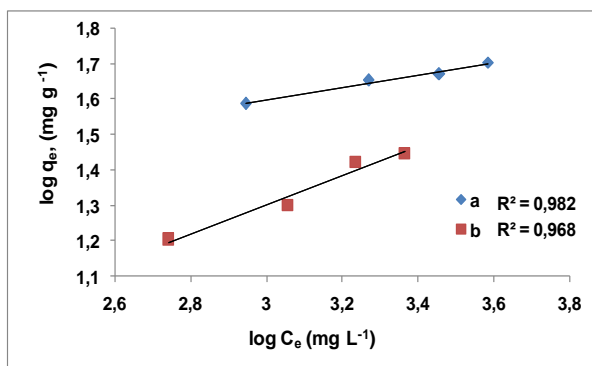


Figure 2: Freundlich, adsorption isotherm, (a) Ca²⁺ and (b) Mg²⁺ (T=313 K)

Table: Coefficients of five different sorption isotherm models for Ca(II) and Mg(II) into PVC-based sulfocationite and their correlation coefficient (R²)

Isotherm Parameters	Sulfocationite	
	Ca(II)	Mg(II)
Langmuir		
q_{\max} (mg/g)	55,5	38,5
K_L	0,00085	0,00074
R_L	0,225	0,359
R^2	0,997	0,972
Freundlich		
n	5,68	2,44
K_F	11,72	1,18
R^2	0,982	0,968

In this research work, a new sorbent containing sulfonic group preservative on the basis of plastic PVC is synthesized. The study of sorption in artificial solutions containing calcium (II) and magnesium (II) ions to the resulting sulphocationite at different initial concentrations and temperatures indicates that this process is subject to The Theory of Langmuir monomolecular adsorption of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions into sulphocationite on the basis of the laws. These results suggest that sulphocationite, derived from plasticized polyvinyl chloride, can be used as an effective ion exchange resin adsorbing calcium (II) and magnesium (II) ions, causing water hardness.

References

1. M. Mohsin et al. International Journal of Humanities and Social science (2013) 15:114
2. G. M. Ayoub et al. Journal of Environmental Engineering (2001) 127:196
3. D. J. Bekchanov, N. J. Sagdiev, M. G. Mukhamediev American Journal of Polymer Science (2016) 6(2):46
4. R. Rostamian et al. Advances in Environmental Biology (2014) 8: 202
5. M. K. Rustamov Russian Journal of General Chemistry (2013) 13:2545

Cationic polymerization of 3,6-di-*tert*-butyl-9-(2-vinyloxy)ethyl)carbazole

G.K. Belousov^{1,2}, A.A. Vaitusionak^{1,2}, I.V. Vasilenko², J.V. Grazulevicius³, S.V. Kostjuk^{1,2,4}

¹Department of Chemistry, Belarusian State University, Minsk, Belarus,

²Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus,

³Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania,

⁴Institute for Regenerative Medicine, Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia,
e-mail: vaitusionak@bsu.by

Carbazole-containing polymers are promising materials to be used in a number of various applications due to their unique properties, including fluorescence and high hole transport ability. An extensive research in this field has been leading to versatile employment of such materials, for instance for constructing light emitting devices [1]. Though a number of studies on this subject were published in recent years, involving different types of polymerization [2, 3], some of problems are yet

to overcome, like short lifetime of blue OLEDs or their construction, which still has a space for improvement. This fact determines relevance of this topic and importance of a given research.

Herein we report a cationic polymerization of 3,6-di-*tert*-butyl-9-(2-(vinylloxy)ethyl)carbazole (BVEC) using 1-isobutoxyethyl acetate (IBEA) as an initiator, $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ as a catalyst and dioxane (DO) as an electron-donor additive in CH_2Cl_2 at 0°C .

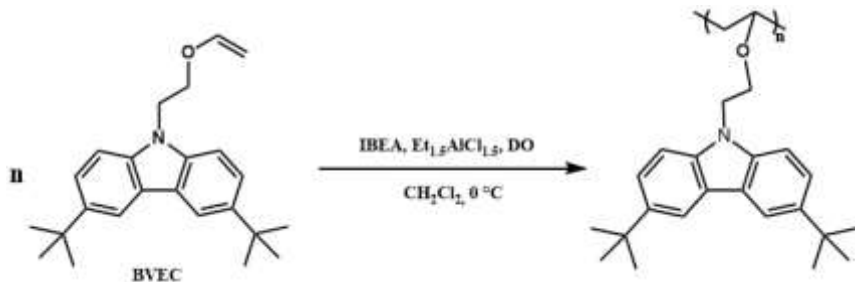


Fig. 1. Scheme of cationic polymerization of BVEC.

We demonstrated that protection of 3 and 6 positions of carbazole moiety allows the cationic polymerization of BVEC to proceed without chain transfer to polymer, leading to chain-growth mechanism of polymerization, thus providing polymers with monomodal narrow molecular-weight distribution (1.11-1.22) but with low molecular weights (1280-2270 g/mol). Also we investigated how concentration of monomer, initiator and electron-donor additive influence on polymerization process and molecular-weight characteristics of the resulting polymers. The microstructure of the obtained polymers was analyzed by ^1H NMR spectroscopy and it was observed that acetale group is the main end-group of the polymer chains.

Acknowledgements

This work was supported by European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 823720 and in part by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project X21KOPF-004).

References

1. J. V. Grazulevicius et al. Prog. Polym. Sci. (2003) 28:1297
2. C. J. Hu et al. J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett. (1988) 26:441
3. V. Andruleviciute et al. J. Photochem. Photobiol. A (2002) 147:63

Synthesis of highly reactive polyisobutylene in the presence of acidic imidazole based ionic liquids as catalysts

I.A. Bereziianko^{1,2}, I.V. Vasilenko¹, S.V. Kostjuk^{1,2}

¹Research Institute for Physical and Chemical Problems of the Belarussian State University, Minsk, Belarus,

²Department of Chemistry, Belarussian State University, Minsk, Belarus,
e-mail: bereziiankoivan@bsu.by

Low molecular weight polyisobutylene ($M_n \sim 500\text{--}5000$ g/mol) with the content of *exo*-olefin end groups $\geq 75\%$ (so-called highly reactive polyisobutylene or HR PIB) is of a great importance in the manufacturing of motor oil and ashless fuel additives. Polyisobutylenesuccineimides, which are produced mainly from HR PIB, are used as these materials. HR PIB is commercially produced by a single step process via cationic polymerization of isobutylene (IB) in hydrocarbons using BF_3 complexes with either alcohols and/or ethers as co-initiators [1]. However, considering high volatilities and corrosiveness of BF_3 , during the last decades a lot of alternative techniques for HR PIB producing have been suggested [2]. Against these and other numerous developed recently methods of HR PIB synthesis a special place occupies a cationic polymerization of IB co-initiated by acidic imidazole based ionic liquids (ILs) [3].

In this work, we present an approach for the synthesis of HR PIB using as a catalysts ILs based on 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (emimCl) and MCl_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$) in combination with diisopropyl ether in *n*-hexane at 0°C and high monomer concentration ($[\text{IB}] = 5.2$ M). This method allows obtaining PIB with high *exo*-olefin end group content ($\geq 80\%$) and relatively narrow MWD ($M_w/M_n \leq 2.5$) [4]. However, it turned out that it's very important to keep a definite *i*-Pr₂O/IL ratio for each catalytic system to preserve high functionality and fast polymerization rate at the same time. This ratio varies from 0.40 (AlCl_3 based catalytic system) to 0.25 (FeCl_3 and GaCl_3 based ones). These numbers suggest that FeCl_3 and GaCl_3 based catalysts are less sensitive towards the change of ether concentration in the polymerization system. Thus, emimCl- FeCl_3 and emimCl- GaCl_3 in conjunction with 0.25 equivalents of *i*-Pr₂O at $[\text{IL}] = 44$ mM are efficient catalysts for the cationic polymerization of IB in *n*-hexane which allows to synthesize low molecular weight HR PIB ($M_n < 2500$ g/mol) in quantitative yield in 30 minutes.

References

1. H. Mach and P. Rath *Lubrication Science* (1999) 11-2:175
2. S. V. Kostjuk *RSC Advances* (2015) 5:13125
3. I. V. Vasilenko et al. *Polymer Chemistry* (2015) 7:5615
4. I. A. Bereziianko et al. *Polymer* (2018) 145:382

Synthesis of highly reactive polyisobutylene via FeCl₃-co-initiated controlled cationic polymerization

N.S. Bohdan^{1,2}, D.I. Shiman², L.V. Gaponik², S.V. Kostjuk^{1,2,3}

¹Department of Chemistry, Belarusian State University, Minsk, Belarus,

²Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus,

³Institute for Regenerative Medicine, Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia,

e-mail: bogdan.nikolaj59583@gmail.com

Highly reactive polyisobutylene (HR-PIB) is a polymer with M_n from 500 to 5000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ and high content of *exo*-olefin terminal groups (more than 80%). HR-PIBs are intermediates in synthesis of polyisobutylene succinimide, which have found application as additive for fuels and lubricants. Commercial low molecular weight HR-PIBs with more than 80 mol % of *exo*-olefin end groups are produced by a single-step process via cationic polymerization of IB in hexane with complexes of BF₃ with secondary aliphatic alcohol and/or tertiary ether as co-initiators at low temperature.

In recent years a great interest has been displayed in FeCl₃-based initiating systems. The main idea of FeCl₃ application is to use electron donor (such as ethers, alcohols, etc.) in a couple with this Lewis acid to retard the chain growth and enhance *exo*-olefin terminal groups content [1].

In this work two initiating systems: (2-chloro-2-propyl) benzene (DCC)/FeCl₃×1.4ⁱPrOH and DCC/TiCl₄ were investigated in different solvents systems: 1-chlorobutane/*n*-hexane (BuCl/Hex) and methylcyclohexane/toluene (MCH/Tol). These solvent systems are used in industry to produce difunctional PIB and its modifications [2]. According to the obtained results, the concentration of TiCl₄ (15 mM) in Kaneka's patent [2] was incorrect and does not allow to obtain PIB with a high conversion and a molar mass near 12000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. However, increase of Lewis acid's concentration by 10 times (150 mM, entries 5-6, Table 1), PIB with close molecular weight characteristics was obtained in BuCl/Hex solvent system (entry 5, Table 1). At the same time, DCC/FeCl₃×1.4ⁱPrOH - initiating system allowed to obtain HR-PIB with a high conversion (70-98%), high content of *exo*-olefin terminal groups (around 80%), narrow MWD (around 1,2) and low M_n (4700-8500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) (entries 8-10, Table 1) with [FeCl₃×1.4ⁱPrOH] = 50 mM. Thereby, FeCl₃-based catalytic system seems more perspective for HR-PIB synthesis than TiCl₄.

It should be noted, that in the presence of (DCC)/FeCl₃×1.4ⁱPrOH initiating system the monomer concentration in a range of 1-4 M doesn't influence molar mass and functionality (Table 2). Good correlation between theoretical M_n and experimental

M_n and narrow molecular-weight distribution indicates that polymerization proceeds in a controlled fashion. Loss of control in the synthesis of difunctional PIB is observed at $[IB] = 4.7$ M, but for this experiment higher concentration of catalyst was used.

Table 1. Polymerization of IB with $TiCl_4$ -based and $FeCl_3$ -based initiating systems.

	Entry	Time (min)	Solv.	LA mM	Conv. (%)	M_n (SEC) (g/mol)	M_w/M_n (RI)	End group distribution (%)			$F_n(\alpha)^a$
								exo	endo+tri	PIBCl	
$TiCl_4$	1 ^b	– ^c	BuCl/Hex	15	>99	12000	1.23	– ^c	– ^c	– ^c	– ^c
	2 ^b	– ^c	MCH/Tol	15	>99	12000	1.41	– ^c	– ^c	– ^c	– ^c
	3 ^b	20	BuCl/Hex	15	33	2730	1.88	1	0	99	99
	4 ^b	60	BuCl/Hex	15	41	4440	1.60	2	0	98	100
	5	20	BuCl/Hex	150	100	11600	1.41	0	0	100	97
	6	10	MCH/Tol	150	32	4000	8.82	8	0	92	72
	7	20	MCH/Tol	50	46	5700	6.81	0	0	100	72
$FeCl_3$	8 ^d	10	MCH/Tol	50	98	4700	2.00	79	21	<1	81
	9 ^d	10	BuCl/Hex	50	86	8500	1.16	75	18	5	79
	10	30	MCH/Tol	50	70	8000	1.23	79	21	0	97

Conditions: $[IB] = 4.0$ M; $T = -70$ °C; $[DiCumCl] = 20$ mM; butylchloride/n-hexane 90:10 v/v methylcyclohexane/toluene 26:74 v/v; all experiments carried out with addition of proton trap, such as lutidine (Lu) or trimethylamine, $[Lu] = 4.8$ mM. ^a Fraction of difunctional PIB calculated from ¹H NMR spectroscopy. ^b Experiment conducted in same conditions in ref. [2]. ^c Not specified in patent. ^dNo proton trap.

Using of proton traps allows to synthesize polymers with narrow molecular weight distribution and controlled molar mass. The influence of proton trap lutidine (Lu) in presence of $FeCl_3$ -based initiating system on the polymerization of isobutylene was studied.

The addition of proton trap resulted in significant retardation of the polymerization (Table 3), while the content of difunctional chains was higher in case of using of proton trap. The proton trap does not influence the functionality, but better correlation between M_n (exp.) and M_n (theor.) and slightly lower polydispersity was observed for PIB obtained in the presence of proton trap.

Table 2. The influence of monomer concentration on polymerization of isobutylene.

Entry	IB, M	Conv. (%)	M _n (theor.)	M _n (RI) (g/mol)	M _w /M _n (RI)	End group distribution (%)				F _n (α) ^a
						exo	endo+tri	Coupl	PIBCl	
1	1	36	4000	4100	1.30	66	23	0	11	100
2	2	56	6200	5600	1.26	76	18	0	6	98
3	3	75	8300	7100	1.25	61	14	0	25	99
4	4	58	6400	5900	1.23	63	37	0	0	94
5 ^b	4	100	11000	8100	1.26	80	16	0	1	88
6 ^c	4.7	100	11000	6100	1.97	69	19	12	0	28

Conditions: T = -70 °C; MCH/toluene 26:74 v/v; time = 10 min; [FeCl₃×1.4ⁱPrOH] = 41 mM; [DiCumCl] = 20.6 mM. ^a Fraction of difunctional PIB calculated from ¹H NMR spectroscopy. ^b time = 30 min. ^c [FeCl₃×1.4ⁱPrOH] = 48 mM.

Table 3. Influence of proton trap on polymerization of isobutylene

Entry	Lu (mM)	Time (min)	Conv. (%)	M _n (theor.)	M _n (RI) (g/mol)	M _w /M _n (RI)	End group distribution (%)			F _n (α) ^a
							exo	endo+tri	coupl.	
1	0	5	27	3000	3100	1.40	44	43	12	94
2 ^b	4.67	5	8	880	1050	2.18	25	38	0	100
3	4.67	20	30	3300	3300	1.57	53	46	1	96
4	0	30	100	11100	8100	1.26	80	16	0	88
5	4.67	30	70	7800	7950	1.23	79	21	0	97

Conditions: T = -70 °C; MCH/toluene 26:74 v/v; [IB] = 4.0 M; [FeCl₃×1.4ⁱPrOH] = 41 mM; [DiCumCl] = 20.6 mM. ^a Fraction of difunctional PIB calculated from ¹H NMR spectroscopy; ^b [tetra] = 37%.

To summarize, DCC/FeCl₃/1.4ⁱPrOH-initiating system allows to realize the controlled polymerization of isobutylene. HR-PIBs with narrow M_w/M_n (around 1.25) and low M_n (3000-8000 g·mol⁻¹) can be produced with near 100% conversion.

References

1. Q. Liu et al. *Macromolecules* (2011) 44:1866
2. Patent WO2013/047314

Obtaining magnetic granules based on polyvinyl alcohol and iron

N.A. Kolpinskaya, P.A. Yudaev, E.M. Chistyakov

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow,
Russian Federation,

e-mail: kelpik96@mail.ru

Heavy metal pollution of industrial wastewater from rapid industrialization poses a serious threat to the ecosystem and humans. For this reason, the development of cheap and effective methods for the extraction of heavy metals is an important area of research. There are many methods for removing heavy metals from wastewater, but their use is limited by high operating costs, energy costs, and the formation of toxic waste [1].

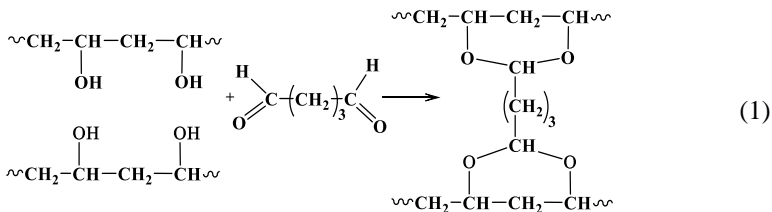
At present, magnetic solid phase extraction based on magnetic adsorbents is used to extract heavy metals from large volumes of wastewater. Magnetic solid phase extraction is a simple, highly efficient, cheap, fast and environmentally friendly method of extraction and separation of heavy metals [2].

Magnetic particles have excellent ferromagnetic properties. Directed modification of magnetic particles by cross-linked polymers allows increasing the aggregation stability of magnetic particles and giving them specified sorption properties [3]. Compared to traditional sorbents (silica gel, activated carbon, etc.), magnetic composites have a high sorption capacity, selectivity for heavy metal ions, high mechanical strength, chemical and thermal stability, high productivity, and also have the ability to regenerate [4].

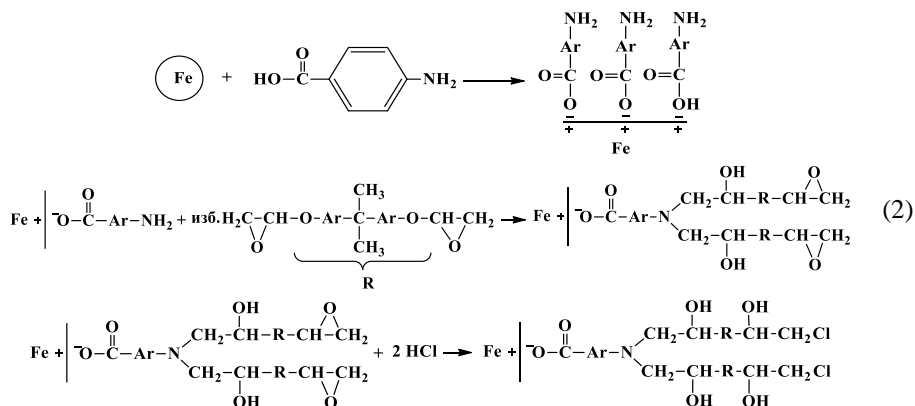
The hydrophilic nature of hydrogel adsorbents promotes the formation of a flexible polymer network into which metal ions quickly penetrate with the formation of stable complexes with functional groups of the polymer matrix.

The literature describes magnetic composites "core-shell" based on magnetite and crosslinked polymers - chitosan, polystyrene, polyvinyl alcohol, poly (N-vinylimidazole), as well as copolymers of N-vinyl-2-pyrrolidone, styrene, acrylic acid [5]. The greatest interest among these polymers is polyvinyl alcohol, as it is cheap, available, non-toxic, chemically stable and contains surface-active hydrophilic hydroxyl groups. Magnetic particles can be easily introduced into its composition during intermolecular crosslinking [6].

The present study is devoted to obtaining magnetic polymeric granules of polyvinyl alcohol with dispersed magnetic iron powder (300 μm particle size) in the polymer matrix. Glutar aldehyde was used as a cross-linking agent (1). The obtained gels were studied by ^{13}C solid-state NMR spectroscopy.



Since the reaction of intermolecular cross-linking of polyvinyl alcohol takes place in an acidic aqueous medium (pH=1), the reaction of encapsulation of iron particles to prevent their dissolution under the action of acid was previously carried out. The process was performed using p-aminobenzoic acid and epoxy resin ED-20. As a result, an organic shell was formed on the surface of the iron, which prevents the acid medium from affecting the iron powder (2). The presence of the polymer shell was established by means of an optical microscope.



The magnetic polymeric granules of polyvinyl alcohol obtained during the study are supposed to be used as carriers for metal extractants.

References

1. Q. Chen et al. J. Environ. Anal. Toxicol. (2012) 2:2161
2. G. Giakisikli et al. Anal. Chim. Acta (2013) 789:30
3. F. Ge et al. J. Hazard. Mater. (2012) 211:366
4. X. Li et al. J. Clean. Prod. (2020) 253:119915
5. A. V. Pastukhov et al. J. Polym. Res. (2014) 21:406
6. R. Weeber et al. J. Phys.: Condens. Matter (2018) 30:063002

Succinyl cholesterol-chitosan self-assembled particles for delivery of dexamethasone

N. Dubashynskaya¹, A. Bokaty^{1,2}, Yu. Skorik^{1,3}

¹Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

²St. Petersburg State Chemical-Pharmaceutical University, St. Petersburg, Russia

³Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry, St. Petersburg, Russia
e-mail: dubashinskaya@gmail.com

Introduction. The topical administration of ophthalmic drugs is a convenient and safe mode of drug administration. However, the bioavailability is low for topical drugs (eye drops, gels) due to eye barriers (mucosa) and the rapid removal of the drug from the conjunctival surface by the tear fluid [1]. The conjunctiva consists of a multi-layered cylindrical epithelium that produces macromolecular glycoproteins containing acidic polysaccharides (mucins). The use of polymeric carriers that could "stick" to these mucosal mucins could improve topical drug retention in the eye. One promising material that can interact in this way with mucins is chitosan (CS) [1]. Therefore, the residence time of a drug could be increased by administration using carriers based on CS and its derivatives [2].

Amphiphilic polymers having both hydrophilic and hydrophobic parts can form self-assembled particles, or micelles, in aqueous solutions. The resulting structure is a hydrophobic core surrounded by a hydrophilic shell. The core can incorporate water-insoluble drug molecules, while the hydrophilic shell provides water solubility and ensures micelle stability in an aqueous medium [3].

The purpose of our study was to obtain dexamethasone-loaded amphiphilic self-assembled particles based on a conjugate of succinyl cholesterol with chitosan (SC-CS) for potential use in ophthalmology. We hypothesized that the inclusion of hydrophobic dexamethasone (Dex) in SC-CS self-assembled particles would provide a prolonged and controlled release of the drug from the hydrophobic core, while the hydrophilic shell would provide water-solubility and enhance the drug bioavailability.

Materials and methods. In this study, we used chitosan (CS) from crab shell (Bioprogress, Russia) with an average molecular weight of 3.7×10^4 (determined by viscometry) and a degree of acetylation (DA) of 26% (determined by elemental analysis and ¹H NMR spectroscopy).

The ¹H NMR spectra were recorded at 400 MHz on a Bruker Avance 400 spectrometer (Bruker, USA) in CDCl₃, and the elemental analysis was performed on a Hewlett Packard 185B Carbon Hydrogen Nitrogen Analyzer CHN analyzer Vario EL (Elementar, Germany).

Succinyl cholesterol (SC) was prepared by the following method: Cholesterol (3.0 g) was dissolved in chloroform (18 mL), then pyridine (1.6 mL) and succinic anhydride (2.33 g) were added, and the reaction mixture was heated under reflux at 60°C for 5 h. Chloroform was removed on a rotary evaporator at room temperature (20±2)°C, and the resulting precipitate was washed with water, filtered, and dried at 60°C for 10 h.

Synthesis of succinyl cholesterol-chitosan conjugate (SC-CS): CS (0.1 g) was dissolved in 0.1 M hydrochloric acid (5 mL), and SC (0.03, 0.05, 0.1, and 0.2 equiv.) dissolved in tetrahydrofuran (1 mL) was added. The equimolar amounts of N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC) and N-hydroxysuccinimide (NHS) were then added and the reaction mixture was stirred for 72 h at room temperature. The resulting product was precipitated with acetone, washed twice with chloroform and acetone, filtered, dissolved in distilled water, dialyzed against distilled water for 5 days, and then freeze-dried.

Preparation of SC-CS self-assembled particles (SC-CSP): SC-CSP were prepared by dissolving the polymer in water (0.5 mg/mL) by magnetic stirring for 24 h followed by sonication at 20 W for 5 min (Bandelin Sonopuls mini 20, Bandelin electronic, Germany). The resulting suspension was later used for the characterization of SC-CSP and Dex loading.

Preparation of Dex-loaded SC-CS (SC-CSP-Dex): SC-CSP-Dex was prepared by combining 1 mL of Dex ethanol solution (1 mg/mL) and 9 mL of SC-CSP suspension, followed by sonication at 20 W for 30–40 s. The resulting SC-CSP-Dex suspension was concentrated by ultrafiltration at 4500 rpm through a 5000 MWCO ultrafiltration polyethersulfone membrane (Vivaspin® Turbo 4 centrifugal concentrator, Sartorius) using an MPW-308R centrifuge (MPW Med. Instruments, Poland) and freeze-dried.

Characterization of SC-CSP and SC-CSP-Dex: The SC-CSP and SC-CSP-Dex were characterized by their size and ζ -potential, encapsulation efficiency (EE), loading efficiency (LE). The hydrodynamic diameter and particle size distribution were determined by dynamic light scattering (DLS) and electrophoretic light scattering (ELS) using a Photocor Compact-Z instrument (Russia).

In vitro release of Dex from SC-CS-Dex: 1 mg sample of SC-CSP-Dex was dissolved in PBS (5 mL, pH 7.4) and incubated at 32±2°C. At regular intervals, 2 mL of medium was ultracentrifuged at 4500 rpm using a 5000 MWCO ultrafiltration polyethersulfone membrane (Vivaspin® Turbo 4 centrifugal concentrator, Sartorius). The released Dex amount was determined spectrophotometrically in the supernatant at a wavelength of 242 nm using a calibration curve (10 mm quartz cuvette, Shimadzu UV-1700 Pharma Spec spectrophotometer, Japan).

Results and discussion. *Synthesis and characterization of SC-CS:* CS was modified with succinyl cholesterol (SC) using the carbodiimide method. SC was synthesized using a triple molar excess of succinic anhydride to cholesterol at 60°C for 5 h. Under these conditions, the degree of conversion was about 85% (¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ=0.67 (s, 3H, -CH₃), 0.80 - 1.66 (m, 33H, -CH-, -CH₂-, -CH₃), 1.75 - 2.07 (m, 5H, -CH-, -CH₂-), 2.31 (d, J=7.7 Hz, 2H, -C=C-CH₂-), 2.54 - 2.74 (m, 3.2H, -(C=O)-CH₂-CH₂-(C=O)-), 3.52 (m, 0.2H, HO-CH-), 4.63 (m, 0.8H, -(C=O)-O-CH-), 5.37 (d, J=4.8 Hz, 1H, -C=C-H) ppm).

The SC carboxylic acid group was then activated by EDC in the presence of NHS. These experiments showed that the interaction of SC with CS at various molar ratios (0.03, 0.05, 0.1, and 0.2) in the presence of EDC and NHS, leads to the formation of water-insoluble polymers with different degrees of substitution (DS 1.1, 2.0, 3.2, and 5.8%). However, the SC-CS-20 sample (DS 5.8%) showed poor redispersion in water, so it was excluded from further experiments.

Preparation and characterization of SC-CSP and SC-CSP-Dex: The amphiphilic polymers (SC-CS-3, SC-CS-5, and SC-CS-10) were used to obtain self-assembled particles by ultrasound sonication. Dex was loaded into the SC-CSP by adding 1 mg dissolved Dex to 5 mg suspended SC-CSP. The fraction of loaded Dex (LE) was determined by the Dex concentration in the supernatant. The amount of encapsulated Dex was used to calculate the Dex amount in µg per 1 mg SC-CSP (EE). The characteristics of loaded and unloaded SC-CSP are presented in Table 1. In the studied DS range, the properties of the SC-CSP differed only slightly. Both unloaded and Dex-loaded particles had a positive ζ-potential and a hydrodynamic diameter of 700–900 nm. The Dex content in the lyophilized particles was 137–145 µg/mg.

Table 1. Physical characteristics of SC-CSP and SC-CSP-Dex (mean ± standard deviation, n = 3).

Sample	SC-CSP		SC-CSP-Dex		EE (%)	LE (µg/mg)
	2Rh, nm	ζ-potential, mV	2Rh, nm	ζ-potential, mV		
SC-CS-3	707±61	30.1±0.9	822±72	31.7±0.9	76±5	145±8
SC-CS-5	861±45	37.1±0.5	821±73	33.7±1.3	71±8	137±13
SC-CS-10	778±38	20.9±0.2	781±80	24.8±0.7	76±8	145±12

In vitro release of Dex from SC-CSP-Dex: The highest Dex amount (about 50%) was released in the first 2 h. By 10 h, the Dex release was almost complete (Fig. 1). An increase in the DS from 1 to 3% somewhat slowed down the Dex release. This can be explained by an increase in the content of a hydrophobic fragment in the polymer molecule, which would bind and retain hydrophobic Dex. The cationic particles based on the CS derivative released Dex relatively quickly. Therefore, they can be used for anti-inflammatory therapy of the conjunctiva and cornea of

the eye, since they can be applied periodically in the form of drops and will not be rapidly eliminated by tear fluid. The results showed that SC-CSP-Dex has substantial promise as a prolonged Dex delivery system for topical drug delivery (eye drops).

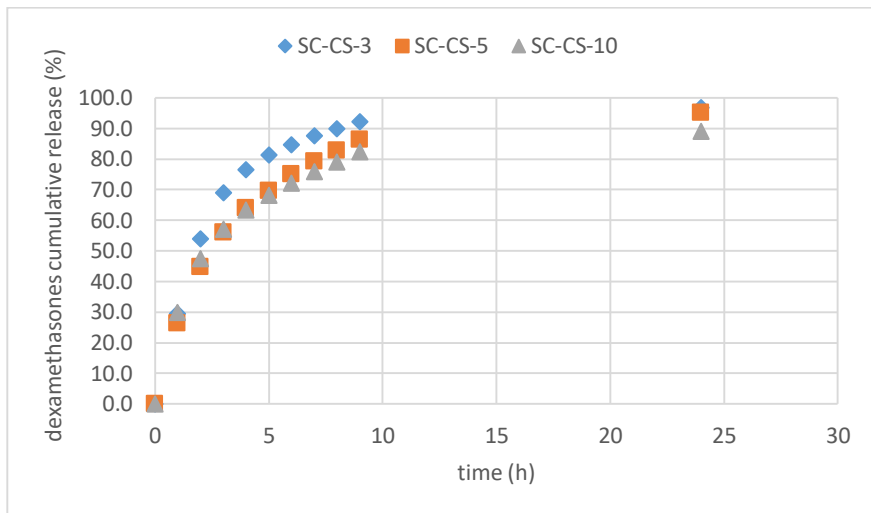


Figure 1. Dex release kinetics from SC-CSP-Dex at 32°C in PBS. The relative standard deviation for all points was below 5%.

Conclusion. Our experiments showed that CS conjugated with SC in the DS range of 1–3% could self-organize in solution to form positively charged submicron-sized particles. These particles can encapsulate 137–145 µg/mg Dex, and they prolong the release of Dex. The developed amphiphilic polymers of SC-CS can, therefore, be used to provide prolonged Dex delivery to the eye in an eye drop form.

Acknowledgments

This study was financially supported by the Russian Ministry of Education and Science within State Contract № 14.W03.31.0025 (mega-grant).

References

1. I. Bravo-Osuna et al. *Pharmaceutical Research* (2012) 29(8):2329
2. E. M. A. Hejjaji et al. *International Journal of Biological Macromolecules* (2018) 120:1610
3. X.Z. Wang et al. *Drug Delivery* (2016) 23(8): 2897

Aqueous cationic (co)polymerization of β -myrcene

M.I. Hulnik^{1,2}, I.V. Vasilenko¹, S.V. Kostjuk^{1,2,3}, F. Ganachaud⁴

¹Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus,

²Department of Chemistry, Belarusian State University, Minsk, Belarus,

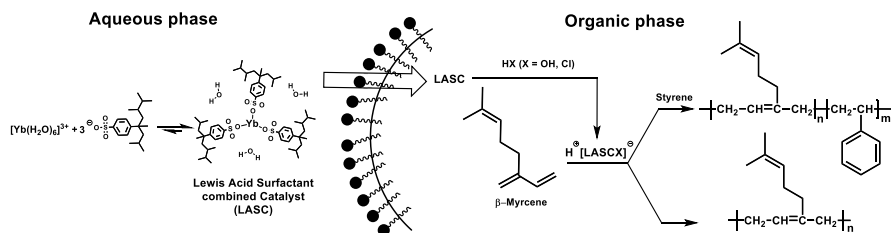
³Institute for Regenerative Medicine, Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia,

⁴INSA-Lyon, IMP, CNRS, UMR5223, 20 Boulevard Einstein, F-69621 Villeurbanne, France,

e-mail: maksim.gulnik@gmail.com

Owing to the expected exhaustion of fossil oil reserves and environmental concerns, synthetic polymers from bio-derived compounds seem to be promising alternative materials to replace widely used polymeric materials obtained from petrochemicals. In the last decades, a lot of attention in polymer chemistry was focused on the polymerization of naturally occurring monoterpene, β -myrcene [1-4]. β -Myrcene is abundantly produced in plants, such as hops, bay, ylang-ylang, and can be extracted from their essential oils [5]. Nevertheless, nowadays due to the complexity of extraction process of the given monoterpene most of commercial β -myrcene is produced by the pyrolysis of β -pinene, a one of main components of turpentine [5]. β -Myrcene is known to be polymerized by anionic [2], radical [3], coordinative [1] and cationic mechanisms [6]. However, in comparison with the other types of polymerization cationic polymerization of β -myrcene is almost not studied.

This work is devoted to the investigation of the cationic homo- and copolymerization of β -myrcene (Myr) with styrene (St) in aqueous emulsion using water-dispersed Lewis acid surfactant combined catalyst (LASC) [7] based on hyperbranched sodium dodecyl benzene sulphonate (hd-NaDBS) combined with ytterbium chloride (YbCl_3) (Scheme 1).



Scheme 1. Cationic homo- and copolymerization of β -myrcene with styrene in the presence of LASC catalyst based on hb-DBSNa and YbCl_3

It was shown that cationic homopolymerization of β -myrcene occurs in aqueous emulsion at 40 °C after induction period (about 14 h.) affording polymers with high molecular weight up to 170 kg mol⁻¹ and relatively broad molecular-weight distribution ($M_w/M_n = 2.3 - 4.0$). In order to vary the molecular weight of the synthesized polymyrcenes, two additives, 1-(4-methoxyphenyl)ethanol (p-MOS-OH) and pentachlorophenol (C₆Cl₅OH), were investigated in the emulsion cationic polymerization of β -myrcene. It was found that C₆Cl₅OH acts as initiator in the polymerization and leads to significant decreasing M_n down to 40 kg mol⁻¹ and increasing polydispersity index ($M_w/M_n = 3.9 - 5.4$). In the presence of p-MOS-OH molecular weight of polymyrcenes also decreases, but not so significantly, down to 100 kg mol⁻¹ at [Myr]:[p-MOS-OH] = 16.5. It was shown using the methods of ¹H, ¹³C and ¹H-¹H COSY NMR spectroscopy that the synthesized poly(β -myrcene)s consist of sequences of *trans*-1,4 (50%) and *cis*-1,4 (44%) units with minor 3,4 defects (6%). Detailed analysis of aliphatic part of ¹³C NMR spectra of poly(β -myrcene)s also allowed to identify signals of carbon atoms corresponding to different types of dyads with both regular head-to-tail and inverse head-to-head and tail-to-tail enchainments. Determined by DSC analysis a glass transition temperature (T_g) of poly(β -myrcene)s synthesized via emulsion cationic polymerization ranges from -61 °C to -64 °C and is close to the value of industrially produced polyisoprene ($\langle T_g \rangle = -70$ °C).

The copolymerization of β -myrcene with styrene was investigated at different β -myrcene:styrene molar ratios (Myr:St from 75:25 to 25:75). It was found that induction period decreases to 12 h. in the case of copolymerization and does not depend on the initial comonomer composition. However, strong effect of Myr:St ratios was observed on the kinetics of copolymerization and molecular weight of the synthesized poly(myrcene-co-styrene)s. So increasing St concentration in initial feed results in decrease of copolymerization rate and decreasing M_n of the synthesized copolymers from 150 kg mol⁻¹ to 50 kg mol⁻¹ with varying Myr:St ratios from 75:25 to 25:75. The microstructure of the synthesized poly(β -myrcene-co-styrene)s was investigated by means of ¹H и ¹³C NMR spectroscopy. It was shown that copolymers comprise more myrcene units than styrene ones in comparison with initial comonomer feed. In ¹³C NMR spectra of the cationic poly(β -myrcene-co-styrene)s signals of carbon atoms corresponding to myrcene-styrene sequences were found as well. Using microstructure data obtained from NMR analysis the reactivity ratios of Myr and St in LASC-catalyzed emulsion cationic copolymerization were also determined by classical linear methods such as Fineman–Ross (FR) and Kelen–Tudos (KT) approaches. The determined values $r_{Myr} = 1.14$ and $r_{St} = 0.76$ via the FR method and $r_{Myr} = 1.11$ and $r_{St} = 0.73$ via KT method suggest that β -myrcene is more reactive than styrene toward both types of propagating species. The synthesized poly(myrcene-co-styrene)s are characterized by single value of glass transition temperature that indicates the formation of

random copolymer. Glass transition temperatures determined by DSC range from -44 °C to 72 °C and are close to the theoretical values calculated from Fox's equation.

In present work, the possibility to recover and re-use ytterbium salt was also demonstrated. A simple procedure was developed and tested to recover the catalyst from the reaction mixture. It was shown that after five successive cycles of re-use ytterbium salt retains its high activity as the component of LASC in the emulsion cationic polymerization of β -myrcene.

In summary, polymer and copolymers with different molecular weight were synthesized from bio-derived β -myrcene in environmentally friendly conditions using LASC-initiated cationic polymerization technique. The obtained poly(β -myrcene)s and poly(myrcene-co-styrene)s are characterized by high molecular weight and suitable thermal properties to be considered as alternatives to industrially produced elastomers such as polyisoprene and butadiene-styrene rubber in future.

References

1. S. Georges et al. *Macromolecules* (2014) 47:4538
2. J. M. Bolton et al. *ACS Macro Letters* (2014) 3:717
3. P. Sarkar, A. K. Bhowmick *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* (2016) 4:5462
4. A. Metafiot et al. *Macromolecules* (2017) 25:3101
5. A. Behr, L. Johnen *ChemSusChem* (2009) 2:1072
6. C. S. Marvel, C. C. L. Hwa *Journal of Polymer Science* (1960) XLV:25
7. I. V Vasilenko et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2015) 54:12728

Potential raw sources of chitosan and approaches to its production

G.A. Ixtiyarova¹, D. Xazratova², A.S. Mengliyev¹, N. Muyinova²

¹Tashkent state technical university, Tashkent, Uzbekistan,

²Bukhara state university, Tashkent, Uzbekistan,

e-mail: gulnora74@mail.ru

In the conditions of acute shortage of natural resources and exacerbation of environmental problems the special value is acquired by research, allow mastering and introducing new technologies for obtaining biopolymers from renewable natural sources of raw materials. A special place among biopolymers is occupied by chitin and its very common modification, chitosan. Biopolymer chitin generates

a linear aminopolysaccharide consisting of N-acetyl-2-amino-2-deoxy-O-glycopyranose units.

According to the chemical structure, it is close to cellulose and only inferior to its prevalence in nature [1]. The structure of chitin is a crystal lattice, and therefore the degrees of solubility and swelling of chitin in various media are rather low. Chitosan is a product of chitin deacetylation and is the most studied of its water-soluble derivative (fig.1). In prevalence, it is second only to cellulose and is reproduced in nature from completely renewable natural raw materials [1].

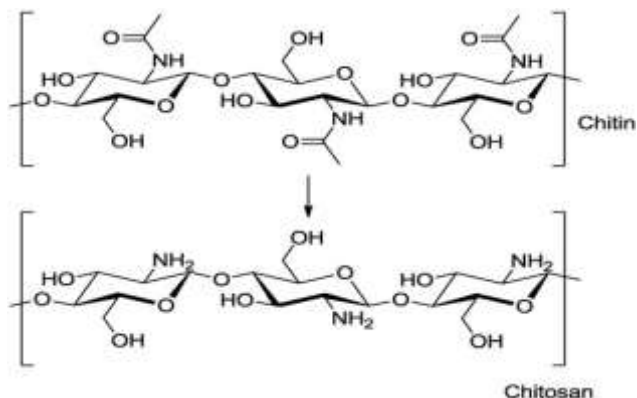


Figure 1. Structure of chitin and chitosan

Increasing interest in chitosan is due to the expansion of its practical application as a specific sorbent, biologically active compound, etc. Chitosan is able to enter into reactions of both intermolecular interaction with polyelectrolytes, forming interpolymer complexes as well the complexation with metal ions [2].

A special kind of chitosan is “*Apis mellifera* bee”, more potent biologically active substance than crustaceans chitosan. A significant reserve of raw materials for the production of chitosan is the sub-population of bees *Apis Mellifera*.



Figure 2. *Apis Mellifera* Honey bees (bringing honey)

In this connection, it is quite reasonable to obtain reproducible biopolymers of chitin and chitosan from beeswax *Apis mellifera*. (*Apis mellifera*) Honeybees, mainly failed during the wintering period and falling to the bottom of the shelter. In summer, the death of bees is much more significant than in winter, but less noticeable, as they usually die outside the shelter. Apisan is obtained from beeswax, or as it is called scientifically low-molecular chitosan-melanin complex [3].

In the summer during the active harvest and in the spring after wintering, the bee family is renewed by almost 60-80%. The strength of the bee family (the mass of worker bees in the bee family, measured in kg) is, on average, 7.5-8 kg. This makes it possible to treat bee shavers as a new promising source of chitin and chitosan along with traditional types of raw materials [4].

We used dry bee-picking, collected during the spring renovation of the bee family and containing a significant amount of chitin. Raw material is a black-brown mass with a specific smell. On a detailed examination, whole undeveloped bees and various parts of bees (head, chest, legs, abdomen, wings, etc.) are seen. Beespine contains the minimum amount of mineral substances, since the cuticle of insects is practically not mineralized. The mass of the undercoat was dried at a temperature of about 35°C, with a thin layer. The dried raw material mass of 30 g was crushed and demineralized (DM), followed by deproteination (DP) according to the following scheme [5].



Figure 3. Outline scheme for the production of chitin and chitosan

Demineralization (DM) was carried out according to the Hackman method by treating bees with 2M hydrochloric acid for 5 hours at room temperature.

Deproteinization was carried out by treating the ground raw material with 1N sodium hydroxide solution for 1 hour at 80°C.

The mass was filtered and dried at room temperature. Each process was followed by washing the raw material to neutral reaction of the wash water (pH = 7).

Thus, biopolymers of chitin and chitosan were obtained and characterized on the basis of a new advancing source - dry *Apis mellifera* honeybee . Taking into account the natural origin of *Apis mellifera* Honeybees and its degree of renewability, it can be concluded that this raw material is of great importance as a raw material for the production of polyelectrolytes with a set of unique properties.

References

1. T. Chandy, C. Sharma *Biomater. Artif. Cells Artif. Organs* (1990) 18:1
2. M. N. Kumar, R. A. Muzarelli *Chem. Rev.* (2004) 104:6017
3. A. Domard, M. Domard *Chitosan: Structure-properties relationship and biomedical application*, Polymeric biomaterials edited by New York 2003
4. G. A. Ikhtiyarova *Extraction of chitin and chitosan from died honey bee. Materials of international scientific conference. Kazakistan. 2018. P.135-140.*
5. X. Haydarova, G. Ikhtiyarova *Journal of Chemistry Kazakistan* (2019) 2:69

Development of thermoplastic cellulose esters

I.L. Krasnou, E.V. Tarasova, V.V. Gudkova, A. Krumme

Department of Materials and Environmental Technology, Tallinn University of Technology, Tallinn, Estonia

e-mail: illia.krasnou@taltech.ee

Long-chain aliphatic acid esters of cellulose “fatty acid cellulose esters” (FACE) have been considered as potential biodegradable thermoplastics [1]. Agricultural leftovers like straw or husk finishing, wood sawdust, even cotton textile post-consumer waste (old jeans and t-shirts) [2] could be used as raw materials for FACE production [3]. Developed materials contain enzymatically labile ester bonds and the natural origin of both cellulose and fatty acids which allows microorganisms to decompose them into non-harmful substances.

The second aspect is processing unlike pure cellulose FACE is soluble and meltable. Thus, these materials could be processed by the industrial facilities developed and widely used in fossil-based plastic materials, like polyethylene or polypropylene. As well, FACE serves well as a coupling agent between natural and synthetic plastics [4].

Homogeneous esterification of cellulose dissolved in ionic liquid solutions has a strong advantage, as the process does not use harmful substances and ionic liquids could be regenerated. This approach is following the green chemistry concepts and perspective for application in an industry under circular economy regulations.

References

1. I. Krasnou et al. Intern. Polymer Processing (2015) 2:210
2. G. Yuan et al. Carbohydrate Polymers (2016) 149(60):67
3. T. Liebert, ACS Symposium Series, ACS, Washington DC, (2010) 3:54S
4. P. Willberg-Keyriläinen, Materials (2018) 11(12):2358

Copolymers of N-isopropylacrylamide with (meth)acrylate-terminated oligo(D,L-lactide) and oligo(ϵ -caprolactone): the influence of composition of copolymers on their lower critical solution temperature

E.A. Ksendzov^{1,2}, P.A. Nikishau^{1,2}, S.V. Kostjuk^{1,2,3}

¹Chemistry department of Belarusian state university, Minsk, Belarus,

²Research institute for physical chemical problems of the Belarusian state university, Minsk, Belarus,

³Institute for Regenerative Medicine, Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia,
e-mail: zheniy-98@tut.by

Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) and its copolymers are known for their thermosensitivity in water solutions. Such solutions tend to have a lower critical solution temperature (LCST). This property and the accompanying factor of non-toxicity make this polymer useful for cell monolayer preparation and for drug delivery [1]. LCST of NIPAM homopolymer, which is 32–34°C, can be varied by adding of other monomer units to polymer structure. Hydrophobic comonomers decrease the LCST of copolymer, and hydrophilic ones increase it. In this work graft-copolymers of NIPAM and D,L-lactide or ϵ -caprolactone were studied to supplement PNIPAM with partial degradability and greater affinity for cells.

Graft-copolymers were obtained by macromonomer approach. A number of macromonomers with different molecular weights (M_n) (500 – 1300 g mol⁻¹), based on lactide or caprolactone, were prepared. They also differ in terminate groups: butyl or hydroxyl groups at one end of oligomeric chain and acrylate or methacrylate or p-vinylphenyl groups at another end. Target copolymers were gained via RAFT-polymerization of this macromonomers with NIPAM in

1,4-dioxane using AIBN as initiator in presence of RAFT-agent dodecyl(thiocarboithio)ethylpropanoic acid.

Kinetics study of copolymerization was conducted according to data of ^1H NMR spectra and it showed the following: methacrylate-terminated macromonomers are more reactive than NIPAM that leads to gradient copolymer formation; polymerization rate for acrylate-terminated macromonomers is almost equal for NIPAM therefore random copolymers were obtained.

Copolymer composition was also determined by proton magnetic resonance spectra of pure copolymers according to intensities of signals of intrachain protons of PNIPAM and polylactide or polycaprolactone. Molecular weights ($25\text{-}30\text{ kg mol}^{-1}$ and polydispersity indexes (1.1-1.2 for RI detection and 1.02 – 1.06 for triple detection) of copolymers were determined by size exclusion chromatography.

Then thermosensitivity studies were carried out by visual comparing of sample with standards. Comparing of LCSTs for different copolymers, the following can be concluded: the decrease of M_n of macromonomer leads to greater decrease in LCST, that can be explained by larger amount of macromonomers units. Comparing butyl- and OH-terminated macromonomers the last one reduce the LCST value in a lesser degree. Lactide- and caprolactone-based macromonomers influence the LCST similarly except the cases of high amount of macromonomer in copolymer composition.

Acknowledgements

This work was supported in part by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project X21PM-117).

References

1. A. J. Convertine et al. *Biomacromolecules* (2004) 5:1177

Cationic polymerization of β -pinene in the presence of alkylaluminum chlorides

O.V. Kuharenko^{1,2}, M.I. Hulnik^{1,2}, I.V. Vasilenko¹, S.V. Kosjuk^{1,2,3}

¹Research Institute for Physical and Chemical Problems of the Belarussian State University, Minsk, Belarus,

²Department of Chemistry, Belarussian State University, Minsk, Belarus,

³Institute for Regenerative Medicine, Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia,

e-mail: kuharenko.olgav@gmail.com

The possibility of using renewable biomass resources to replace petrochemical raw materials has been attracting great attention for the last decade due to the depletion of fossil oil reserves. Among the various natural chemicals, terpenes make up the majority of commonly used in polymer chemistry, since they are active in polymerization processes and widely occurs in nature. β -Pinene is alicyclic monomer, the main constituent of pine tree oil or turpentine, that readily undergoes cationic isomerization/polymerization via both conventional [1] and living mechanisms [2] giving polymers with alternating sequences of isobutylene and cyclohexene units. Among Lewis acids investigated, derivatives of $AlCl_3$, alkylaluminum halides, were the most effective and therefore commonly used in the commercial production of poly(β -pinene)s [3].

Herein we report cationic polymerization of β -pinene in methylene chloride/methylcyclohexane (1/1 vol.) mixture at $-78^\circ C$ in the presence of $(i-Bu)_3Al_2Cl_3$ and $Me_3Al_2Cl_3$. We investigated the effect of electron donor additives and initiator nature (3-chloroisopropylbenzene, $CumCl$, and 1-chloro-2,2,4,4-tetramethylpentane, $TMPCl$) on polymerization process.

It was shown that cationic polymerization of β -pinene using $CumCl/(i-Bu)_3Al_2Cl_3$ initiating system proceeds with a high rate (< 1 min.) to full monomer conversion and gives polymer with relatively high molecular weight ($M_n = 7500$ g/mol.) and moderately wide molecular weight distribution ($M_w/M_n = 1.65$). The polymerization was also investigated in the presence of $TMPCl$, an effective initiator in controlled cationic polymerization of isobutylene. The use of $TMPCl/(i-Bu)_3Al_2Cl_3$ initiating system leads to a significant decrease in molecular weight of the synthesized polypinene ($M_n = 3500$ g/mol.) and broadening MWD ($M_w/M_n = 2.37$). However, this initiator is very promising for the preparation of *block*-(co)polymers with isobutylene; therefore, the effect of the electron donor (Et_2O , Ph_2O and 2,6-lutidine) on polymerization process in order to improve molecular-weight characteristics of obtained polymers was studied. $TMPCl/2,6$ -lutidine/ $(i-Bu)_3Al_2Cl_3$ initiating system allows to obtain polymers with

molecular weights up to 6200 g/mol in a good correlation with theoretically calculated and relatively low MWD ($M_w/M_n = 1.55-1.57$).

Polypinene with a high molecular weight ($M_n = 7300$ g/mol.) and a moderately wide MWD ($M_w/M_n = 1.73$) was obtained using $\text{TMPCl}/2,6\text{-lutidine}/\text{Me}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ catalytic system. The synthesized polymers were analyzed using SEC, ^1H NMR spectroscopy methods.

References

1. W. J. Roberts et al. *J. Am. Chem. Soc.* (1950) 72:1226
2. J. Lu et al. *Macromolecules* (1997) 30:22
3. J. P. Kennedy. Wiley-Interscience (1975)

Controlled cationic polymerization of isobutylene catalyzed by alkylaluminum chlorides

M.I. Makarevich^{1,2}, I.A. Berezianko^{1,2}, P.A. Nikishau^{1,2}, S.V. Kostjuk^{1,2,3}

¹Research Institute for Physical and Chemical Problems of the Belarussian State University, Minsk, Belarus,

²Department of Chemistry, Belarusian State University, Minsk, Belarus,

³Institute for Regenerative Medicine, Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia,
e-mail: miraslau98@gmail.com

Alkylaluminum chlorides are promising catalysts for controlled and living isobutylene cationic polymerization and preparation of block-copolymers on its basis. Most of these catalysts much more active Lewis acids compared to widely used titanium tetrachloride and therefore only small amount of catalyst is required for polymerization. In addition, using alkylaluminum chlorides as catalysts reduces and, in some cases, prevent the proton initiation and thereby eliminate the necessity of using proton traps. However the only synthesis of monofunctional polyisobutylene with using these catalysts are known and this process proceeds under extremely anhydrous conditions employing glove box [1, 2].

This work is devoted to synthesis of mono- and bifunctional polyisobutylene with narrow molecular-weight distribution in the presence of alkylaluminum chlorides applying controlled cationic polymerization using conventional laboratory technique in particular Schlenk line. Polymerization was carried out in methylcyclohexane/dichloromethane (60/40 v/v) mixture at -80°C . 1,4-Bis(2-chloro-2-propyl)benzene was used as bifunctional initiator and 2-chloro-2,4,4-trimethylpentane as monofunctional one. We investigated the effect

of using of different alkylaluminum chlorides (Me_2AlCl , Et_2AlCl , $\text{Me}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$, $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$), proton trap (2,6-dimethylpyridine) addition and reagents injection sequence on the controllability of polymerization in order to find optimal conditions for obtaining polyisobutylene with the excellent functionality and narrower molecular weight distribution. It should be noted that we choose 2,6-dimethylpyridine as cheaper but still effective proton trap for suppressing of proton initiation compared to widely used but more expensive 2,6-di-*tert*-butylpyridine for our research.

As a result of this work we successfully synthesized monofunctional polyisobutylene with narrow molecular weight distribution (<1.1) and functionality near to 1 using $\text{Me}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ as catalyst with the addition of 2,6-dimethylpyridine as proton trap. However, in this case, only 55% of monomer conversion in 2 minutes was reached and M_n for obtained polymer did not exceed 16000 g/mol. The same functionality but slightly worse control ($\text{MWD} < 1.2$, $M_n=18000$ g/mol) was observed in case of using Me_2AlCl . This polymerization proceeds with 90% of isobutylene conversion in 30 minutes without addition of any proton trap. In both cases, the mixture of 2-chloro-2,4,4-trimethylpentane and isobutylene was added as the last component and obtained M_n values were correspond to theoretical calculated. With regard to using of bifunctional initiator (1,4-Bis(2-chloro-2-propyl)benzene) in the presence of such catalysts as Et_2AlCl , $\text{Me}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ and $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ no significant control was reached by us currently ($\text{MWD} > 1.8$).

Acknowledgements

Authors grateful to State Program for Scientific Research of Belarus “Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry” (project 2.1.01.03) and, partially, Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project X21PM-115).

References

1. M. Bahadur et al. *Macromolecules* (2000) 33:9548
2. R. Hadjikyriacou et al. *Macromolecules* (2004) 37:7543

Study of photo stabilization of PVC by new photo stabilizers

N.I. Nazarov¹, H.S. Beknazarov²

¹Bukhara State University, Bukhara, Uzbekistan,

²Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan,

e-mail: hasan74@mail.ru

Thermal destruction of polyvinyl chloride occurs by sequential removal of hydrogen chloride (HCl), which is called dehydrochlorination, with the formation of long polyenes, which as a result cause color change, deterioration of mechanical properties and a decrease in chemical resistance.

We have synthesized photostabilizers based on derivatives of crotonic aldehyde and the corresponding d-metals, which are used as PVC photostabilizer. The stabilization of stabilized PVC samples was studied with UV radiation over time.

The change in the properties of samples from time to time was studied by the IR spectroscopic method. In the IR spectrum of the presented samples, a noticeable change in the region of 3435 cm^{-1} occurs during aging; in this connection, the band grows to 1730 cm^{-1} and the intensity of the bands decreases in the region of 1632 , 1125 , 1077 , 967 cm^{-1} , and a number of others. A wide band of stretching vibrations in the region of $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ proves the appearance of hydroxyl-OH groups, and also corresponds to various bonded types of hydrogen bond, and a peak in the region of 1735 cm^{-1} corresponds to deformation vibrations of carbonyl $\text{C}=\text{O}$ groups, which forms in the process various functional groups, which are usually also associated with a hydrogen bond.

Thus, the studied data confirmed that within 3000 hours during the aging process, structural changes are observed (a decrease in the concentration of C-O-C groups, an increase in the content of CO and OH groups, as well as the formation and opening of $\text{C}=\text{C}$ bonds with the formation of cross-links) leads to a slight increase in strength characteristics, proves the crosslinking process during radiation (tensile strength and elastic modulus) and the stiffness of the material, a decrease in its elasticity (relative elongation at break), and deterioration of decorative characteristisk (reduced - contact angle, transmittance increases discoloration and gloss).

The kinetics of the mass loss of PVC from the heating temperature in the temperature range $290\text{--}770\text{ }^{\circ}\text{C}$ under consideration is associated with various processes: the removal of hydrogen chloride, decomposition with the participation of oxygen, the release of volatile substances, etc. The mass loss in the TGA curve with increasing temperature is due to the continuation of the destruction of PVC. This part of the process is accompanied by an exothermic effect.

Thus, on the basis of the obtained experimental data, it can be concluded from the kinetics of thermooxidative degradation of PVC in the temperature range $290\text{--}770\text{ }^{\circ}\text{C}$ that, firstly, the removal of hydrogen chloride in the initial sample occurs in the range $300\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$, and for stabilized samples - in the range of $500\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Epoxy composites loaded with carbon based nanofillers: electrical and mechanical properties

E. Ovodok¹, H. Maltanova¹, S. Poznyak¹, M. Ivanovskaya¹, T. Gaevskaya¹,
V. Kurilo², G. Monastyreckis³, D. Zeleniakienė³, M. Micusik⁴, A. Aniskevich⁵
¹Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
Minsk, Belarus,
²Belarusian State University, Minsk, Belarus,
³Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania,
⁴Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia
⁵Latvijas Universitate, Riga, Latvia,
e-mail: ovodok@bsu.by

Introduction

Addition of conducting nanoparticles (NPs) to polymers can improve thermal, mechanical, electrical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness (EMI SE) of the composites [1, 2]. Good compatibility to polymer matrix, low weight, acceptable electrical properties determine the advantages of carbon-based additives [3]. The present work has focused on the preparation of epoxy-based composites loaded with various amounts of multiwall carbon nanotubes (MCNTs), graphene particles (GNPs), MCNTs/GNPs mixtures, and the study of their electrical, mechanical properties and EMI SE in the X-band frequency range.

Experimental

Epoxy resin Biresin CR122 and hardener CH122-5 were provided by SIKA. Multiwall carbon nanotubes NC7000™ having an average diameter of 9.5 nm and an average length of 1.5 μm were supplied by Nanocyl S.A. (Belgium). Elicarb® graphene epoxy dispersion was produced by Thomas Swan. The concentration of graphene nanoparticles in the dispersion was 15 wt.%. The MCNTs or GNPs were preliminarily dispersed in hexane by sonication. Then, the obtained dispersion was mixed with epoxy resin and the nanoparticles were spontaneously transferred from hexane phase into the epoxy resin. For preparation of MCNTs/GNPs/polymer composites after removing the residual hexane under vacuum, the prepared carbon-based NPs/epoxy dispersion was mixed with Elicarb® Graphene Epoxy Dispersion to get a composition with required concentration of MCNTs and GNPs. A hardener was added to the epoxy dispersion during mechanical stirring, and the composite was cured further at room temperature overnight. The electrical conductivity of the epoxy-based composites was measured on cylindrical samples by standard two-point contact method. The EMI shielding efficiency was measured with an Agilent 8722ET transmission/reflection network analyzer in the frequency range from 9 to

11 GHz. A Tinius Olsen H25KT machine equipped with a video extensometer PoE 1 was used for strain measurements.

Results and discussion

The epoxy-based composites of good quality were prepared according to the above described method. Optical microscopy studies showed that the MCNTs or GNPs are uniformly distributed in the composites. Separated MCNTs and GNPs fill the entire volume of the composite and create a conductive network. The conductivity of free epoxy is very low ($< 10^{-9}$ S/m). Addition of the MCNTs to the epoxy matrix leads to an increase in the composite conductivity (Fig. 1a). The conductivity rises up to 4 S/m with increasing the amount of MCNTs up to 2 wt.%. A significant increase in the composite conductivity is observed in the range of MCNTs concentrations from 0.06 to 0.1 wt.%. The percolation threshold for the composites filled with MCNTs is found to be 0.013 wt.% (Fig. 2b). In comparison with MCNTs, introduction of GNPs into the polymer up to 10 wt.% does not change appreciably the conductivity of the epoxy matrix. The conductivity of the composites filled with MCNTs/GNPs mixtures is close to that of the composites with the corresponding amount of MCNTs, indicating that GNPs do not create an extra pathway in a conducting network.

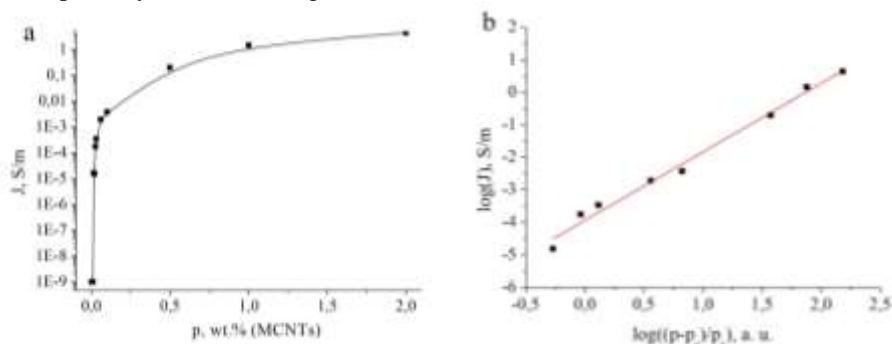


Figure 1. – Logarithm of electrical conductivity (J) vs mass fraction of MCNTs in the composites (a); log–log plot for J vs $(p - p_c)/p_c$ for the same composites (b).

EMI shielding efficiency measurements showed that thick film composite samples with split MCNTs absorb electromagnetic waves in the range from 9 to 11 GHz when the MCNTs loading is higher than 0.05 wt.% (Figure 2). A rise of the MCNTs content in the composite leads to an increase in the shielding efficiency by absorption and reflection (EMI SE). The value of EMI SE grows up to 13 dB when 2 wt.% of MCNTs is loaded in the composite. An increase in the MCNTs content also results in enhancing the shielding efficiency by only reflection (SE_R). The SE_R changes from 20 dB for the free epoxy to 6.9 dB for the composite loaded by

0.5 wt.% of MCNTs. Thus, the composite with 0.5 wt.% of MCNTs reflects near 25 % of radio waves.

As compared with MCNTs, GNPs in the composites cause only slight increase in EMI SE. At the same time, addition of GNPs to the MCNTs/epoxy composites leads to an appreciable improvement of the EMI SE ability of the composites (Figure 2b). MCNTs create a conductive network in the polymer matrix and provide a high conductivity of the composite. Graphene nanoparticles can be organized together with MCNTs to form local clusters. Such clusters do not influence the total conductivity, but they improve EMI shielding effectiveness of the composites.

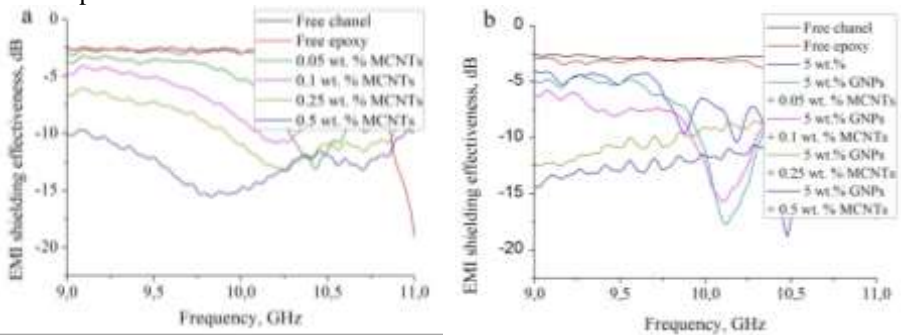


Figure 2. – EMI shielding effectiveness of the composites loaded with different amount of MCNTs (a) and loaded with different amount of MCNTs + 5 wt.% GNPs (b) in the range from 9 to 11 GHz.

Tensile strength of the free epoxy composite is 70÷80 MPa. Its value appreciably decreases with increasing the MCNTs amount (Fig. 3). Carbon nanotube in the epoxy matrix creates a local microstress, which causes mechanical destruction of the composite under applied force.

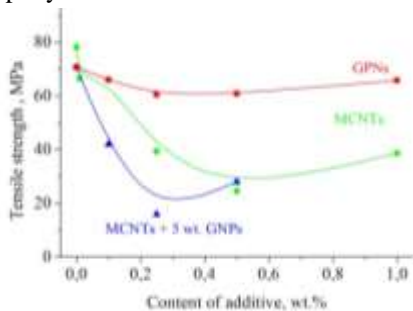


Figure 3. – Dependence of the tensile strength vs. concentration of additives for the epoxy based composites filled by different amount of MCNTs, GNPs, and MCNTs/GNPs

The amount of the local microstresses grows with increasing the MCNTs content. Introduction of the graphene nanoparticles up to 5 wt.% does not influence noticeably the tensile strength of the epoxy-based composites (Fig. 3). The mechanical properties of the MCNTs + GNPs composites were similar to that of the MCNTs-loaded composites without GNPs (Fig. 3).

Conclusions

The epoxy-based composites with different loading of MCNTs, GNPs, and MCNTs + GNPs mixtures have been prepared. The conductivity of the prepared composites is determined by the MCNTs concentration. An addition of graphene nanoparticles to the MCNTs-loaded composites almost does not influence the conductivity of the composites, but improves their EMI shielding effectiveness in X-band frequency range. The MCNTs loading is found to result in the degradation of mechanical properties of the composites, while the addition of GNPs only slightly weakens the tensile strength.

Acknowledgment

This work has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement № 777810 and grant № APVVSK-BY-RD-19-0011.

References

1. G. Lubineau et. al. Carbon (2012) 50:2377
2. W. Bauhofer et. al. Compos Sci Technol (2009) 69:1486
3. M. dos Santos et. al. (2017). Carbon-Based Materials: Recent Advances, Challenges, and Perspectives

Controlled synthesis of star-shaped homo- and copolymers of cyclic esters in the presence of organic catalysts

Yu.A. Piskun¹, E.A. Ksendzov^{1,2}, P.A. Nikishau^{1,2}, S.V. Kostjuk^{1,2,3}

¹Research institute for physical chemical problems of the Belarusian state university, Minsk, Belarus,

²Chemistry department of Belarusian state university, Minsk, Belarus,

³Institute for Regenerative Medicine, Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia,
e-mail: piskunyu@gmail.com

Polyesters like poly(ϵ -caprolactone), polylactide and their copolymers have a great importance because of their biodegradability and good compatibility with many other polymers. They are widely used in medicine, pharmacology and in the production of environment friendly polymeric materials etc. Recently, the synthesis of biodegradable (co)polyesters with functional groups at the chain ends (hydroxyl, halogen, amino and especially double bond) has attracted significant attention due to the possibility of their use as the building blocks/macromonomers

for constructing the advanced structures such as terpolymers, graft, comb-like, brush-like, star-shaped copolymers.

This work is devoted to the synthesis and characterization of star-shaped poly(ϵ -caprolactone)s and poly(D,L-lactide)s and their copolymers with hydroxyl functional groups at the chain ends in the presence of nonmetallic organic compounds like 4-dimethylaminopyridine (DMAP), triphenylphosphine (PPh_3), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD), methanesulfonic acid (MsOH) as catalysts and multifunctional alcohols like glycerol, pentaerythritol, dipentaerythritol and D-glucose as initiators. The influence of catalysts/initiators structures and polymerization conditions (temperature, concentration) on molecular weight, molecular weight distribution, and number average functionality have been studied in details. Biodegradable star-shaped (co)polyesters containing different number of hydroxyl functional end groups (3, 4 and 6) have been synthesized in bulk at 130°C and in solution at room temperature. The synthesized star-shaped hydroxyl functionalized (co)polyester were subjected to size exclusion chromatography and ^1H NMR spectroscopy analysis in order to determine molecular weight and number average functionality. It has been found that DBU exhibited high activity in D,L-lactide polymerization affording polyesters with controlled molecular weight ($M_n \leq 12000$ g/mol), quantitative functionality ($F_n \sim 100\%$) and narrow molecular weight distribution ($M_w/M_n < 1.2$). Also it has been found that MsOH was the most effective catalyst for ϵ -caprolactone polymerization. Synthesized poly(ϵ -caprolactone)s are characterized by quantitative content of hydroxyl end groups ($F_n \sim 100\%$), controlled molecular weight ($M_n \leq 10000$ g/mol) and narrow molecular weight distribution ($M_w/M_n \leq 1.4$). The synthesized polyesters are currently investigated as starting materials for generating of 3D-microstructured biodegradable networks.

Acknowledgements

This work was supported in part by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project X19PM-034).

Stabilization of polyvinyl chloride with phthalaminic acid salts

E.M. Togaev¹, H.S. Beknazarov²

¹Karshi Engineering and Technology Institute, Karshi, Uzbekistan,

²Tashkent Research Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan,

e-mail: hasan74@inbox.ru

The aim of this work is to study the thermostabilizing effect of phthalaminic acid salts (FAAS) on polyvinyl chloride (PVC) in order to increase the heat resistance of PVC, which is currently being launched in the city of Navoi.

The studies used polyvinyl chloride, grade SG-3 (China). Phthalaminic acid salts were prepared using the appropriate procedure [1]. Thermal destruction of PVC was carried out in the presence of phthalaminic acid salts in the temperature range from 170 to 190 °C in a nitrogen atmosphere.

A study on the heat resistance of PVC was carried out in a nitrogen atmosphere at 190 °C in the presence of 3 wt.% Salts of phthalaminic acid (FAAS). In the absence of additives, the values of t_{deg} and C_{deg} for the decomposition of PVC increase with temperature in the range of 170-190 °C. At 190 °C, t_{deg} and C_{deg} are 34 min and $3.0 \times 10^{-2}\% \text{ min}^{-1}$, respectively. In the presence of 3 wt.% Zn-FAA, the decomposition of PVC at 180 and 190 °C is intensified at values of t_{deg} and C_{deg} 16 minutes and $16.0 \times 10^{-2}\% \text{ min}^{-1}$, respectively, at the last temperature.

Thus, the rate of decomposition of PVC at 190 °C in the presence of Zn-FAA is slightly higher than the corresponding salts of FAA. This reports the stabilizing effect of Zn-FAA on PVC at this temperature. As for other soaps, namely Cd-FAA, Pb-FAA, Ba-FAA and Ca-FAA, a noticeable stabilizing effect on the decomposition of PVC under nitrogen conditions is observed. We have established the pattern of action of stabilizers on PVC in the following order:

$\text{Pb-FAA} > \text{Ba-FAA} > \text{Ca-FAA} > \text{Cd-FAA}$.

It is generally believed that the mechanism for stabilizing PVC with metal-containing organic salts is to replace labile chlorine atoms with thermostable carboxylate groups.

Thus, for SFAA thermostabilizers, the PVC stabilization mechanism is a composite consisting of HCl capture reactions and the replacement of labile chlorine atoms with carboxylate groups.

References

1. O. M. Folarin, E. R. Sadiku Int. J. Phys. Sci. (2011) 6:4323.
2. Kh. S. Beknazarov, A. T. Dzhaliilov The Synthesis of Oligomeric Derivatives of Gossypol and the Study of their Antioxidative Properties // International Polymer Science and Technology/ September 4, 2018.

Features of the interaction of cationic pyridylphenylene dendrimer with oppositely charged liposomes

K. Trosheva¹, A. Efimova¹, S. Sorokina², Z. Shifrina², A. Yaroslavov¹

¹Polymer Department, Faculty of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia,

²A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,

e-mail: ksyu.trosheva@gmail.com

Dendrimers are three-dimensional branched macromolecules of regular structure. The unique properties of dendrimers, such as functionality combined with a compact controlled structure and the presence of internal space, open up promising opportunities for their biomedical application. Dendrimers are studied as contrast agents for magnetic resonance imaging and means of drug delivery. After introduction into the bloodstream, biologically active substances meet physiological barriers in the form of different types of membranes. Therefore, it is important to predict and describe the interaction of dendrimers with biological membranes that can be modeled using liposomes. Liposomes are spherical bilayer lipid vesicles. They are convenient model systems for studying the physicochemical aspects of the interaction of polymers with cell membranes.

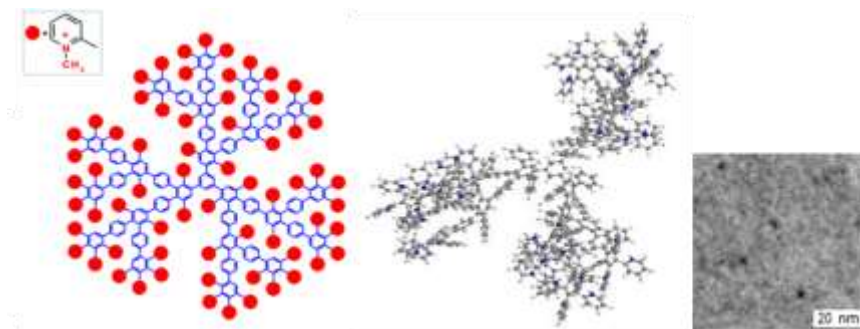


Figure 1. Dendrimer D_3^{50+} structure.

The purpose of this work is to characterize the interaction of water-soluble cationic pyridylphenylene dendrimer of the third generation D_3^{50+} with anionic liposomes. The dendrimer is monodisperse nanoscale individual macromolecules with a molecular weight of 14500 (Figure 1). Different types of liposomes were used in the work. Two-component liquid liposomes were obtained from electroneutral phosphatidylcholine and negatively charged cardiolipin. Three-component liquid

liposomes additionally contained cholesterol, its mass fraction ranged from 5 to 30 %. For solid two- and three-component liposomes electroneutral lipid is replaced by dipalmitoylphosphatidylcholine.

The influence of the membrane phase state and composition on the nature of the interaction of liposomes with the dendrimer has been studied. It was shown that dendrimer forms complexes with all types of liposomes. The interaction is followed by the neutralization of the surface charge of liposomes, increase in particles size and quenching of the fluorescence of a label embedded into the lipid bilayer. From experimental data, it was calculated that 80 dendrimer macromolecules are required to neutralize the charge of one liposome. The interaction of the dendrimer with two-component liposomes and three-component liquid liposomes is reversible: the polycation can be removed from the liposomal surface by adding sodium chloride. It was found that complexes between dendrimer and cholesterol-containing liquid liposomes can also be formed in water-salt environment with a physiological salt concentration. Dendrimer adsorption on the surface of liposomes is not accompanied by the formation of additional defects in the lipid membrane. The nature of the interaction of the cationic pyridylphenylene dendrimer of the first generation D_1^{6+} is also compared with the dendrimer of the third generation D_3^{50+} .

The obtained results are promising for the development of biomedical systems based on dendrimers.

Research by IR-spectroscopic method of modified road bitumen with element sulfur

F.T. Turaev¹, H.S. Beknazarov²

¹Karshi Engineering and Technology Institute, Karshi, Uzbekistan,

²Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan,

e-mail: hasan74@mail.ru

The decrease in oil reserves and rising oil prices leads to the production of alternative asphalt binder from non-traditional sources and this area is becoming more profitable. Over the past decades, the availability of sulfur as a by-product has significantly increased in the world, mainly due to the introduction of strict environmental restrictions on natural gas processing processes, which limit the maximum amount of sulfur present in natural gas.

The experiment used elemental sulfur produced by Mubarekneftegaz LLC, a 99.9% by-product, the pyrolysis distillate of the Ustyurt gas-chemical complex,

gossypol resin, cotton oil processing waste and bitumen asphalt road BND 40/60 from the Ferghana oil refinery.

Samples were prepared using coarse and fine fillers, sand and filler, such as 23, 33, 40 and 4 wt.%, Respectively. Various batches of asphalt mixtures were prepared with a mass percentage of sulfur of 0%, 20%, 30%, 40% and 50% using GOST 12801-84.

When gossypol resin and pyrolysis distillate are added to sulfur, chemical reactions with sulfur binding are accompanied, the type of which depends on the composition of gossypol resin and pyrolysis distillate, on the heating temperature and reaction time. At a heating temperature of less than 140 °C, elemental sulfur forms polysulfide compounds, which initiate chemical reactions with the formation of various sulfide compounds. Such structures differ significantly in chemical and thermal stability from unmodified sulfur.

The composition and structure of the modified sulfur was studied using the IR spectrum shown in Fig. 1 and 2, for gossypol resin and modified sulfur, respectively. In the IR spectrum of modified sulfur, the peak of the C – S bond decreases at 1650 cm^{-1} , associated with gossypol resin and with unsaturated bonds of the pyrolysis distillate, and a new bond is formed at 694 cm^{-1} , which is consistent with the C – S bond.

Replacing an asphalt binder with 20% modified sulfur gives almost the same stability properties as a conventional asphalt binder, with the closest percentages of optimal binder content, and this phenomenon is based on the concept of the solubility of sulfur in an asphalt binder. The solubility of sulfur in asphalt is about 18–20% at the mixing temperature.

Synthesis of linear and star-shaped copolymers based on carbazole containing styrene derivatives by controlled radical polymerization

A.A. Vaitusionak^{1,2}, G.K. Belousov^{1,2}, I.V. Vasilenko², G. Sych³,
J.V. Grazulevicius³, S.V. Kostjuk^{1,2,4}

¹Department of Chemistry, Belarusian State University, Minsk, Belarus,

²Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus,

³Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania,

⁴Institute for Regenerative Medicine, Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia,

e-mail: vaitusionak@bsu.by

Thermally activated delayed fluorescent (TADF) polymers are promising emitting materials to realize highly efficient, large-scale, and low-cost organic light-emitting diodes (OLEDs) since they are capable of harvesting both triplet and singlet excitons without heavy metals through enhanced reverse intersystem crossing process from the lowest triplet state (T1) to singlet state (S1), providing 100% theoretical internal quantum efficiency, and they also have such an advantage as ease of large-area fabrication through solution process [1]. TADF research has focused mainly on small molecules that rely on high-cost vacuum-evaporation technologies [2], while TADF polymers are less developed [3].

Herein we report the atom transfer radical copolymerization of 9-(4-vinylphenyl)carbazole (M1, Figure 1) and 9-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-vinylphenyl)carbazole (M2, Figure 1) initiated by CuCl/N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA)/ethyl 2-bromo-isobutyrate (EBiB) and CuCl/PMDETA/pentaerythritol tetrakis(2-bromoisobutyrate) (PETBiB) systems in cyclohexanone at 90 °C as model process towards obtaining of copolymers with controlled molecular-weight characteristics bearing both donor and acceptor moieties in its structure.

Copolymerization of monomers proceeds smoothly in a controlled fashion to afford complete comonomers conversion in 40 and 60 min for CuCl/PMDETA/EBiB and CuCl/PMDETA/PETBiB initiating systems, respectively. The first-order plots are linear for copolymerizations. The synthesized copolymers are characterized by relatively narrow molecular weight distribution ($M_w/M_n \leq 1.40$) and molecular weights of them increase linearly with comonomer conversion.

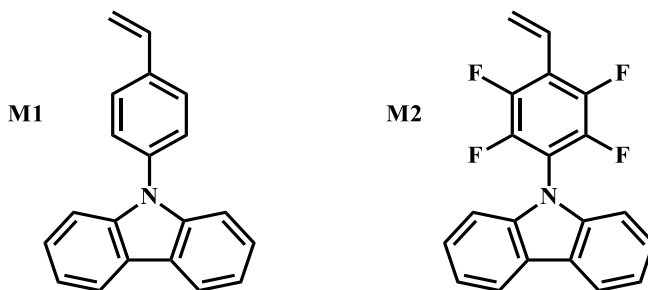


Figure 1. Structures of monomers investigated in this work.

The obtained linear and star-shaped copolymers were characterized via ^1H NMR spectroscopy, size exclusion chromatography, differential scanning calorimetry, UV and fluorescence spectroscopies.

Acknowledgements

This work was supported by European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 823720 and in part by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project X21KOPT-004).

References

1. Z. Yang et al. Chem. Soc. Rev. (2017) 46:915
2. Q. Wei et al. Adv. Opt. Mater. (2018) 6: 1800512
3. S. Shao et al. J. Am. Chem. Soc. (2017) 139: 17739

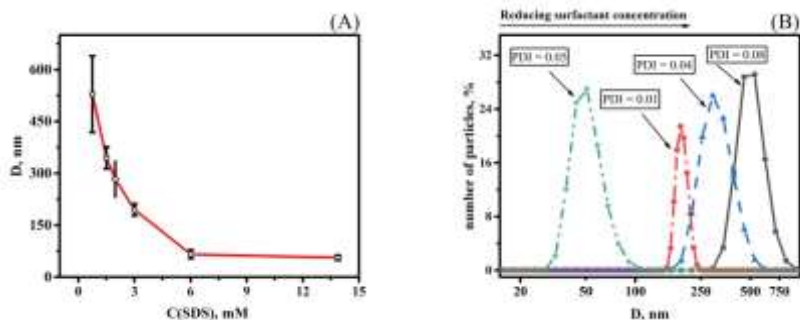
Influence of stirring rate during emulsion polymerization on monodispersity of polystyrene nanolatexes

M.A. Yesayeu, D.I. Shiman, L.V. Gaponik

Research institute for physical chemical problems of the Belarusian state university, Minsk, Belarus
e-mail: misha.yesaev@gmail.com

Polystyrene nanolatexes with narrow size distribution are used in such fields as optics, biology, diagnostics, catalysis, microelectronics and so on. For the synthesis of monodisperse latexes with a particle size of 60-500 nm emulsion polymerization is used.

In this work, the influence of surfactant concentration on emulsion polymerization of styrene in water at 80 °C and different stirring rates has been studied. We showed exponential decay of particle size with increasing emulsifier concentration and broadening of particle size distribution with decreasing surfactant concentration at the stirring rate most commonly used in the literature of 400 rpm (Figure 1). However, under these conditions, there is a significant broadening of the particle size distribution at too high and low concentrations of the emulsifier (Figure 1).



Polymerization conditions: [St] = 0.71 M; [KPS] = 1 mM; water: 50 ml; temperature = 80 °C; stirring rate = 400 rpm; reaction time = 24 hours.

Figure 1. Influence of the surfactant concentration on diameter (A) and particle size distribution (B) of polystyrene latexes.

According to literature [2] a higher amount of surfactant generates a higher number of particles with a smaller diameter. The obtained experimental data are in good agreement with the theoretical concepts of the effect of surfactants on the course of the process [2], which was also confirmed by our experiment.

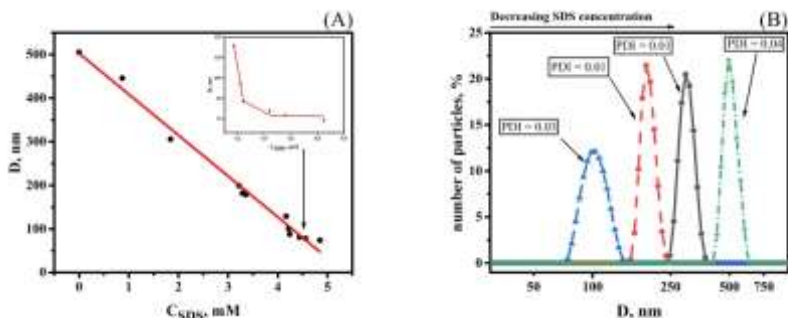
During the investigation, it was found that an increase in the stirring speed can significantly narrow the size distribution and at the same time there was a slight increase in the size of the resulting particles. (Table 1).

Table 1. Effect of stirring rate on particle size and particle size distribution^a

Run	Stirring rate (rpm)	D (nm)	σ (nm)	PDI
1	400	272	39	0.066
2	600	295	28	0.006
3	800	306	26	0.023

^a Polymerization conditions: [St] = 0.71 M; [KPS] = 1 mM; [SDS] = 1.84 mM; water: 50 ml; temperature = 80 °C; reaction time = 24 hours.

The increase in the average particle size can be associated with a decrease in the number of small size fractions due to the higher rate of delivery of the monomer to the growing particle. It was shown that an increase in the stirring speed also affects the nature of the dependence of the particle diameter on the surfactant concentration (Figure 2).



Polymerization conditions: [St] = 0.71 M; [KPS] = 1 mM; water: 50 ml; temperature = 80 °C; stirring rate = 800 rpm; reaction time = 24 hours.

Figure 2. Influence of the surfactant concentration on diameter (A) and particle size distribution (B) of polystyrene latexes.

This dependence at 800 rpm is linear. Thus, at a surfactant concentration in the range of 0 - 4.2 mM, the dependence has a linear form, however, in the range of 4.2 - 5 mM, the dependence becomes exponential. It should be noted that at a given stirring rate, the surfactant concentration has an insignificant effect on the width of the size distribution (Figure 2). An increase in the stirring speed made it possible to obtain monodisperse polystyrene latexes of specified sizes in the range of 70-500 nm. Experimentally obtained dependence allowed us to obtain monodisperse polystyrene nanolatexes with diameter 100 ± 2 , 200 ± 1 , 299 ± 2 , 498 ± 8 nm (Figure 3). Thus, as a result of the study, it has been shown that an increase in the stirring rate makes it possible to narrow the particle size distribution, and the stirring rate has a significant effect on the nature of the dependence of the diameter of the resulting particles on the concentration of the surfactant. At a stirring speed of 800 rpm, monodisperse latexes with a diameter of 100 ± 2 , 200 ± 1 , 299 ± 2 , 498 ± 8 nm were synthesized.

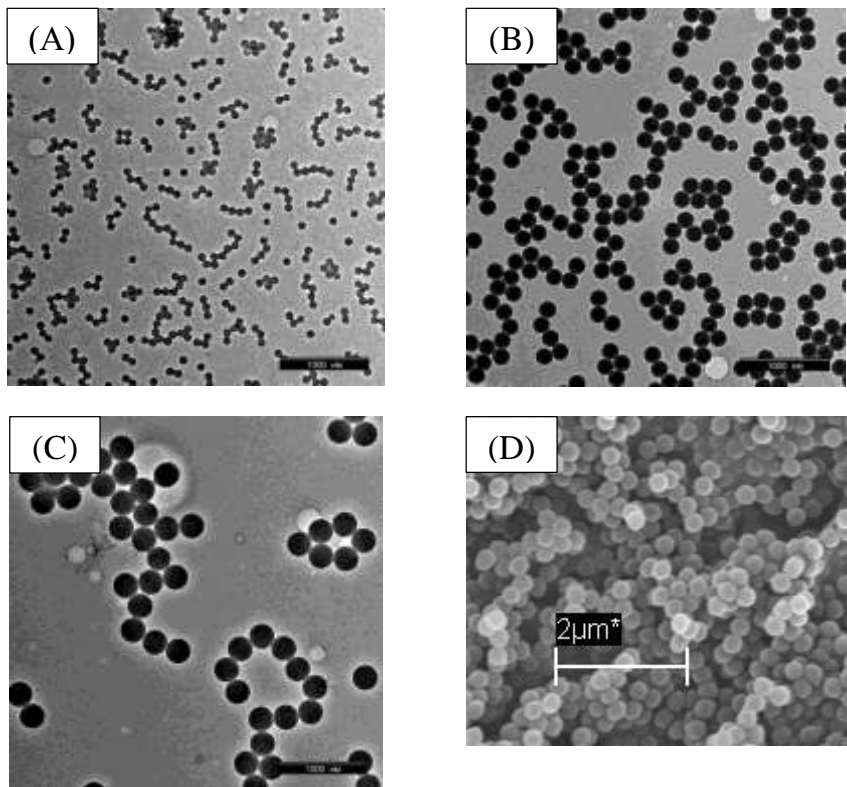


Figure 3. TEM (A-C) and SEM (D) photographs: (A) – 100 nm, (B) – 200 nm, (C) – 300 nm, (D) – 500 nm

Acknowledgements

Authors grateful to State Program for Scientific Research of Belarus "Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry" (project 2.1.01.03).

References

1. E.B. Mock et al. *Langmuir*. (2006) 22(9):4037
2. H. Wutzel, W. M. *Chemical Monthly*. (2007) 138(4):357

Sorbents based on polyvinyl alcohol and phosphazene-containing extractant

P.A. Yudaev, V.V. Maslennikova, E.M. Chistyakov

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow,
Russian Federation

e-mail: yudaevpavel5@gmail.com

Solid-phase extraction is a process occurring in a solid (sorbent)-liquid (often an aqueous solution of metal salts) system. The advantages of solid-phase extraction over liquid extraction are the ease of separation of the sorbent from the extraction medium, the absence of a third phase and the need to use toxic, flammable organic solvents such as toluene, hexane, cyclohexane, benzene, kerosene and others.

The literature describes the use of sorbents based on chitosan [1], polystyrene [2], and polyvinyl alcohol [3] in solid phase extraction. These sorbents are functionalized with various metal-coordinating compounds. Multidentate chelate compounds are the most important for metal extraction due to their high efficiency and selectivity [4]. In particular, compounds containing several phosphoryl groups and amino groups form stable complexes with precious metals [5]. Such phosphorus-containing compounds as organocyclophosphazenes are promising compounds in the field of extraction due to their multifunctionality and low environmental toxicity.

In the present study, polyvinyl alcohol cross-linked with glutaraldehyde served as the sorbent polymer matrix. Polyvinyl alcohol was chosen to produce the sorbent because it is a cheaper and more readily available water-soluble polymer than, for example, chitosan. The sorbent was impregnated with 12.5 wt. % (by weight of polyvinyl alcohol) aryloxycyclophosphazene containing six α -aminophosphonate groups.

The sorbents obtained in this work have a sorption capacity and water absorption sufficient for use in the process of solid-phase extraction of metals. Having carried out the extraction of palladium (II) from a hydrochloric acid solution, it was possible to extract 15.6 % of palladium (II) with the help of a sorbent.

References

1. M. Hamza et al. *Molecules* (2021) 26:1920
2. M. Sayin et al. *J. Chem. Eng.* (2021) 66:1132
3. J. Sun et al. *Chemosphere* (2021) 282:131032
4. E. Kim et al. *Chemosphere* (2016) 152:274
5. R. Cherkasov et al. *Phosphorus Sulphur Silicon Relat. Elem.* (2002) 177:2131

Современный подход к синтезу неорганических полимеров с учетом перспектив применения и оптимизация методов их гравиметрического определения

М.А. Авалиани¹, Е.В. Шапакидзе², В.А Чагелишвили¹, Н.В. Барнови¹,
В.М. Квеселава¹, Г. А. Тодрадзе², Н.А. Эсакиа³

¹Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили,
Институт Неорганической Химии и Электрохимии им. Р. Агладзе, Тбилиси,
Грузия

²Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили,
Кавказский Институт Минерального сырья Ал. Твалчрелидзе, Тбилиси,
Грузия,

³Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили,
Институт Точных и Естественных наук, Тбилиси, Грузия,
e-mail: avaliani21@hotmail.com

Всё возрастающий интерес к синтезу новых неорганических полимеров с учетом возможностей их применения в различных сферах новейшей техники по сути предопределен бурным развитием различных областей химии за последние десятилетия, интересом к поиску новых соединений и возможностям их применения в различных сферах. В этом суть расширения ареала исследований в области химии конденсированных фосфатов, в частности химии так называемых неорганических полимеров моно- и многовалентных металлов [1-3]. Это в первую очередь обусловлено уникальными свойствами тех или иных используемых элементов и соответствующих им соединений. Новые неорганические полимеры нашли применение в микроэлектронике, ракетостроении, высокотемпературной керамике, в квантово-механических усилителях, лазерах, люминофорах, известна их аппликация в эмиссионных материалах, также в качестве катализаторов, и что немаловажно - в каждодневной жизни. Неорганические полимерные материалы обладают весьма ценными качествами, такими как коррозионная устойчивость, высокая температурная резистентность, повышенная прочность, адсорбционные и связывающие свойства, а также применение полифосфатов в качестве антипирена полимерного материала (полиамид, стеклонаполненный полиамид, поликарбонат, эпоксидная смола [1, 2]. В связи с этим в рамках открытия неизвестных ранее соединений, имеющих каталитические и адсорбционные свойства, или другие, полезные для применения качества, перспективным и многообещающим является

синтез двойных конденсированных фосфатов, т.н. неорганических полимеров, с предсказуемыми свойствами, обладающих а priori адсорбционными и связующими или другими полезными свойствами.

В ходе экспериментов обычно использовалась разработанная нами ранее (хотя и несколько модифицированная), хорошо апробированная методика синтеза из растворов-расплавов полифосфорных кислот в открытых стеклоуглеродных тиглях при повышенных температурах. Исследовались многокомпонентные системы $M_2^I O - M_2^{III} O_3 - P_2 O_5 - H_2 O$ в интервале температур 200-500 °С, где M^I – это некоторые щелочные, а M^{III} – несколько трехвалентных металлов. Как показали последующие эксперименты, широко видоизменяя соотношения исходных компонентов $P_2 O_5 : M_2^I O : M_2^{III} O_3 = 15.0 : 2.5 : 1.0; 15.0 : 5.0 : 1.0; 15.0 : 7.5 : 1.0; 15.0 : 10.0 : 1.0, 15.0 : 3.5 : 1.5; 15.0 : 5.0 : 1.5; 15.0 : 6.0 : 1.5; 15.0 : 7.5 : 1.5; 15.0 : 8.5 : 1.5; 15.0 : 12 : 1.5$, и т.д., а также исходное содержание фосфорной кислоты, разнообразив время проведения опытов – меняя продолжительность от двух дней до одного месяца, и ещё более расширив температурный интервал – от 120 °С до 600 °С возможно целенаправленно получать неорганические полимеры с предопределённым строением (отметим, что указанные выше $M_2^I O$ - это оксиды всех щелочных металлов, а также монооксид серебра, $M_2^{III} O_3$ - оксиды Ga, In, Sc и Al.)

Благодаря тому, что некоторые из синтезированных нами соединений характеризуются каталитической активностью, они следовательно, а posteriori, могут использоваться в различных новых технологиях, включая микроэлектронику. Доказано, что синтезированные в ходе экспериментов соединения применимы в качестве ионообменных агентов, а также как неорганические катализаторы, весьма полезные в органическом синтезе. Анализируя условия кристаллизации и свойства полученных нами более чем 85 новых неорганических полимеров/конденсированных фосфатов, можно синтезировать новые неорганические материалы с целевыми свойствами и определять режимы образования монокристаллов. Некоторые из двойных соединений серебра с галлием и индием, а также со скандием, являются наночастицами, возможность применения которых находится в стадии изучения. Интерес иностранных исследователей к нашим продуктам, реферирование наших работ в зарубежных научных/энергетических базах данных и многочисленные ссылки на них в монографиях по фосфатам являются безусловным доказательством этого.

В представленной работе также рассмотрена возможность применения усовершенствованного нами гравиметрического оксинолинового метода определения многовалентных металлов, а именно - галлия, индия, скандия и

алюминия, адаптированного именно для образцов двойных конденсированных фосфатов, полученных при изучении многокомпонентных систем $M_2^I O - M_2^{III} O_3 - P_2 O_5 - H_2 O$ в интервале температур 120-550 °С. Рассмотрены и различные вариации указанного метода. Изучено влияние различных факторов (температуры, количества буферных растворов и реактива-осадителя, начального рН раствора и др.) на точность и воспроизводимость результатов, а также сопоставлены данные наших экспериментов с литературными данными [2-8]. Синтезированные двойные конденсированные фосфаты трехвалентных металлов Ga, In и Sc, а также Al - это кристаллические вещества, нерастворимые в воде и по большей части – в кислотах [2, 6-7, 9-10]. Для гравиметрического определения металлов осаждение производят из растворов, содержащих ионы скандия, галлия и индия. Для получения растворимой формы необходимо выделенную твердую фазу сплавить со щелочью, затем кипятить с концентрированной соляной кислотой для гидролиза конденсированных фосфатных анионов и раствор разбавить до 100 мл. Из этого объема отбираются две аликвотные части по 15 мл, добавляется по 100 мл дистиллированной воды и 4-7 мл приготовленного заранее 5%-ного раствора 8-оксихинолина в 2*N* уксусной кислоте. Установлено, что для наших условий данное количество реактива является оптимальным. Анализируемый раствор нагревается до 80-90 °С и добавляется буфер, состоящий из 15 мл 2*N* NH₄OH и 30 мл 2*N* CH₃COONH₄. По прешествии 30-60 с появляется хлопьевидный лимонно-желтый осадок. Буфер подобран таким образом, чтобы рН после осаждения был в пределах от 6,5 до 8,2-8,5 (обычно раствор с осадком выдерживали в течение 15-30 минут и отфильтровывали во взвешенных заранее пористых тиглях (G-3 или G-4). На точность анализа и воспроизводимость результатов оказывают влияния следующие факторы: количество навески (массу навески конденсированного фосфора варьировали в пределах от 0.02 до 0.3 г), количество буфера, количество реактива-осадителя, температура осаждения, рН до начала и после осаждения, присутствие мешающих ионов. Наряду с гравиметрическим определением Ga, In, Sc и Al в полученных образцах, мы определяли эти металлы также с помощью комплексонометрии, спектрофотометрии, рентгеноспектрального анализа (в последнем случае исследование проводилось электронным сканирующим микроскопом JSM-6510LV фирмы JEOL с энергодисперсным микрорентгеноспектральным анализатором X-MaxN20. Можно констатировать, что гравиметрическое определение данных трехвалентных металлов вполне оправдано и применимо с учетом всего вышесказанного.

Даны методические рекомендации по осаждению трехвалентных металлов из образцов конденсированных фосфатов с применением оптимизированного оксинолинового метода. По нашему мнению, ценны не только новые, широко

используемые методы анализа определения металлов в указанных фосфатах, но не лишено смысла также усовершенствование надежных, хорошо апробированных методов для оптимизации определения Ga, In, Sc и Al, даже в малых концентрациях в олигомерных и/или полимерных образцах, содержащих щелочные металлы или серебро. Вполне логично при возможности производить оптимизацию таких методов анализа, как гравиметрия, комплексонометрия, спектрофотометрия, основанных на особенностях комплексообразования скандия, галлия, индия и алюминия, входящих в состав неорганических полимеров и неметаллических композитов, сравнение полученных результатов с имеющимися литературными данными и изучение влияния различных факторов. В заключение необходимо подчеркнуть, весьма многообещающим является применение некоторых из синтезированных нами соединений в производстве специальных цементов [10]. В целом, углубление фундаментальных исследований позволит восполнить базу данных по неорганическим полимерам (этому есть многочисленные прецеденты). Данные наших исследования также позволяют усовершенствовать методы получения целевых продуктов с определенными свойствами.

Список литературы

1. A. I. Balabanovich, A. I. Lesnikovich, A. F. Selevich. Flame retardant for polymeric material. 02.28. 2017 ; Patent: BY 20800
2. M. Avaliani et al. J. Eur. Chem. Bull. (2019) 8(5):164
3. A. F. Selevich, A. S. Lyakhov, A. I. Leshnikovich. ChemInform (2010) 26(28)
4. D. C. Harris. Quantitative Chemical Analysis 9th Ed., publ. W. H. Freeman; (2015) 1:792
5. Л. Н. Комиссарова. Неорганическая и аналитическая химия скандия, М; Эдиториал УРСС (2006) 1:512
6. M. Avaliani. J. Nano Studies/Eur. Chem. Bull. (2019) 19:273
7. M. A. Avaliani et al. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, Taylor & Francis online; (2009) 51(1-4):453
8. Р. Берг Применение о-оксихинолина в аналитической химии. М, ОНТИ, (1937) 34
9. M. Avaliani et al. J. Chem. Chem. Eng. (2017) 11:60
10. E. Shapakidze J. Eur. Chem. Bull. (2019) 8(1):31

Гидрогели на основе катионных производных целлюлозы

С.М. Бутрим, Т.Д. Бильдюкевич, Н.С. Бутрим, Т.Л. Юркштович
Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск, Беларусь
e-mail: butryms@bsu.by

Наличие большого количества реакционноспособных гидроксильных групп в полисахаридах позволяет проводить их функционализацию, используя широкий набор химических реакций (окисление, образование простых и сложных эфиров) [1-3]. Физические и химические свойства полученных производных зависят не только от молекулярной массы, надмолекулярной структуры, но и от того, какие заместители, в каком количестве и где расположены вдоль полимерной цепи. Эти выводы и повышенное внимание к поиску новых материалов привели к растущему интересу к контролируемым модификациям, подходящим для полисахаридов.

При получении гидрогелей на основе целлюлозы и ее производных, как следует из литературных данных [4, 5], в качестве исходного сырья могут использоваться различные виды целлюлозы: хлопковая, древесная, бактериальная, микрокристаллическая, целлюлоза рами и однолетних растений и др. Однако, как показывают исследования, выполненные многими специалистами, гидрогели на основе нативной целлюлозы имеют водопоглощение, не превышающее 20 - 25 г/г (2000 - 2500 %), что не всегда является эффективным, в то время как гидрогели на основе производных целлюлозы способны поглощать гораздо большие количества воды (50 - 500 г/г и более), сохраняя при этом необходимую прочность геля и скорость поглощения водного раствора, что позволяет относить такие гидрогели к суперабсорбентам. Перспективным в этом направлении может являться разработка способа получения суперабсорбентов на основе сшитых производных катионной целлюлозы, содержащих в своем составе четвертичные аммониевые группы, повышающие гидрофильность полимерной матрицы и способствующие высокому поглощению воды, а также придающие им антимикробные свойства. В качестве исходных объектов для модификации были использованы два образца целлюлозы: древесная сульфитная и хлопковая. С нашей точки зрения, и как показало изучение литературных источников, данные объекты, отличаясь в некоторой степени по свойствам, являются наиболее пригодными для получения новых гидрогелей, так как это самые распространенные виды целлюлоз, на основе которых уже удалось синтезировать целую серию эффективных суперабсорбентов, содержащих различные функциональные группы

(анионные, катионные и нейтральные), чувствительных к изменению pH, ионной силы раствора, температуры и нашедших широкое применение в различных областях медицины, биотехнологии и т.д.

Катионизация является важным методом получения коммерческих производных полисахаридов, которые применяют в качестве добавок при производстве бумаги и картона (низкозамещенные катионные крахмалы), адсорбентов загрязняющих веществ, антибактериальных средств в медицине, кондиционирующих добавок в косметологии (катионные гидроксизтилцеллюлозы) [6-8]. Предпочтительным методом промышленной кватернизации полисахаридов является введение в состав их макромолекул четвертичных аммониевых групп с использованием одного из двух наиболее распространенных подходов: получение простого эфира реакцией Вильямсона путем взаимодействия алкоксида полисахарида с алкилгалогенидами или реакция с раскрытием цикла эпоксида с активированными щелочью гидроксильными группами полисахарида.

Катионизация хлопковой и древесной целлюлоз (Таблица 1) была проведена в предварительно подобранных условиях и позволила получить при однократной обработке катионным реагентом 3-хлор-2-гидроксипропилтриметиламмоний хлоридом (ХГПТМАХ) модифицированную целлюлозу с $S_{кат.} = 0,11 - 0,33$.

Таблица 1 – Условия получения и физико-химические свойства катионных хлопковых и древесных целлюлоз ($t_{кат.} = 24$ ч)

Вид целлюлозы	Мольное соотношение АГЗ _{цел.} : NaOH : ХГПТМАХ	Гидро-модуль (г : мл)	Т. °С	C _N , %	S _{кат.}	RE, %	Выход (кат. цел.), %
Древесная сульфитная	1 : 7,8 : 6,0	1 : 10	60	1,84	0,26	4,40	123,8
	1 : 15 : 3,0	1 : 40	60	0,89	0,11	3,80	104,8
	1 : 15 : 6,0	1 : 40	60	1,33	0,18	2,99	104,8
	1 : 15 : 9,0	1 : 40	60	2,19	0,33	3,68	133,3
Катионная древесная (S _{кат.} = 0,26)	1 : 10,1 : 6,0	1 : 13	20	4,07	0,84	9,63	205,2
Хлопковая	1 : 7,8 : 6,0	1 : 10	60	1,68	0,24	3,97	125,2
Катионная хлопковая (S _{кат.} = 0,24)	1 : 10,1 : 3,0	1 : 13	20	2,45	0,39	4,96	128,6
	1 : 10,1 : 6,0	1 : 13	20	3,06	0,53	4,87	171,4
	1 : 10,1 : 6,0	1 : 26	20	3,65	0,70	7,69	165,5
	1 : 10,1 : 6,0	1 : 26	40	3,86	0,77	8,81	155,8
	1 : 10,1 : 6,0	1 : 26	60	3,41	0,63	6,47	128,6

Повторная катионизация данных образцов позволила синтезировать водорастворимые катионные эфиры целлюлозы с $\Sigma Z_{\text{кат}}$ от 0,39 до 0,84 в зависимости от вида исходной целлюлозы и температурных условий реакции. Как видно из приведенных данных (Таблица 1), хлопковая целлюлоза катионируется несколько хуже, по сравнению с древесной сульфитной целлюлозой, что связано с ее более высокой степенью кристалличности и, как следствие, меньшей доступностью гидроксильных групп, связанных прочными водородными связями, для реакции с ХГПТМАХ при одинаковых условиях проведения процесса. Проведение катионизации хлопковой целлюлозы при увеличении температуры реакции от 20 до 60 °С приводит к значительному снижению выхода конечного продукта, что связано с более сильным протеканием деструкции целлюлозы в щелочной среде при повышенной температуре, при этом максимальное содержание катионного азота достигается при $T = 40$ °С. Следующим этапом была проведена сшивка катионной хлопковой целлюлозы в присутствии эпихлоргидрина, которая позволила получить гидрогели с высоким водопоглощением (до 618 г/г), позволяющим отнести их к суперабсорбентам. Общая схема реакций последовательной катионизации и сшивки целлюлозы представлена на рисунке 1, фотографии синтезированных гидрогелей – на рисунке 2.

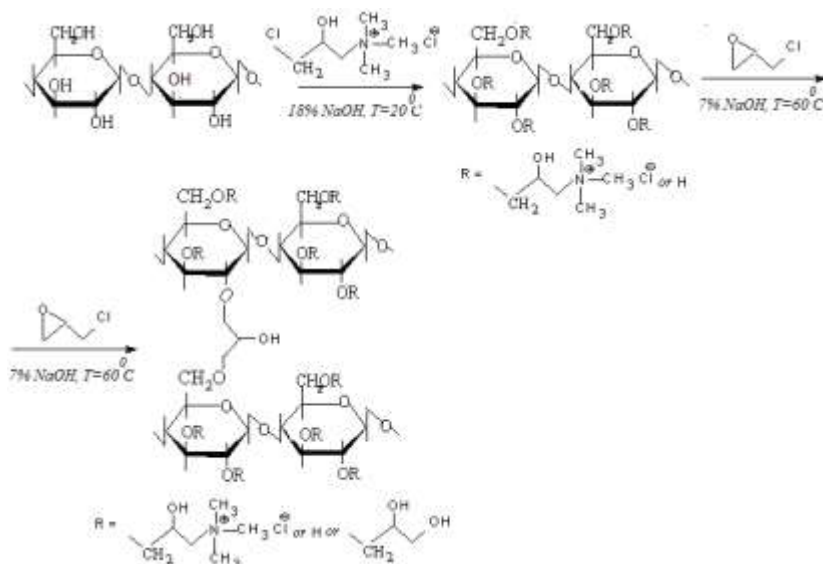


Рисунок 1 – Схема получения гидрогелей на основе катионной целлюлозы, сшитой эпихлоргидрином

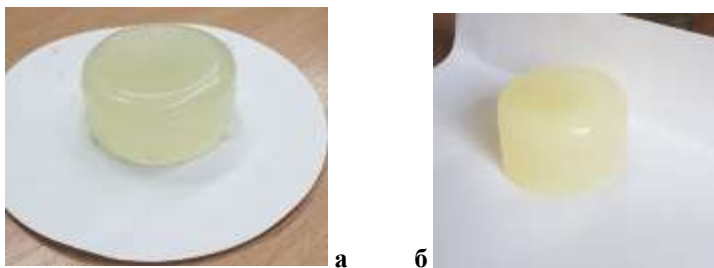


Рисунок 2 – Фотографии синтезированных образцов гидрогелей на основе сшитой (10 мас. % эпихлоргидрина) катионной хлопковой целлюлозы ($SZ_{кат.} = 0,24$), полученных при различных концентрациях катионной целлюлозы в растворе на стадии шивки: (а) – 5 мас. %; (б) - 3,5 мас. %

Образование катионных эфиров древесной сульфитной и хлопковой целлюлоз подтверждено результатами элементного и ИК-спектроскопического анализов. Как видно из представленных данных (рисунок 3), в ИК-Фурье спектрах катионных целлюлоз наблюдается появление полосы валентных колебаний связи $\nu(C-N)$ при $1473-1477\text{ см}^{-1}$, интенсивность которой возрастает при увеличении степени замещения по катионным группам (рисунок 3 б - г).

При проведении катионизации целлюлозы под действием ХГПТМАХ в щелочной среде могут происходить изменения надмолекулярной структуры полисахарида, прежде всего обусловленные предварительной мерсеризацией нативной целлюлозы 18%-ным раствором гидроксида натрия при пониженной температуре, при которой наблюдается полиморфное превращение: переход *целлюлозы I* в *целлюлозу II*. Дифрактограммы, представленные на рисунке 4, свидетельствуют не только о таком переходе, но и о существенном уменьшении степени кристалличности для обоих видов целлюлоз после их катионизации. Видно, что основные рефлексы, характерные для *целлюлозы I* ($2\theta = 22.5, 15.1, 16.2^\circ$), отсутствуют на дифрактограммах всех образцов их катионных производных, при этом появляются широкие рефлексы при $2\theta = 12.2$ и 20.6° , характерные для аморфной *целлюлозы II*. Из представленных дифрактограмм также видно, что очень сильно уменьшается пиковая интенсивность дифракционных максимумов, при этом их положение и ширина изменяются, что говорит об общем значительном уменьшении доли кристаллических областей в катионной целлюлозе при изменении параметров самой кристаллической ячейки (образуется *целлюлоза II*) и сильном уменьшении размеров кристаллитов. При этом наблюдаемые изменения усиливаются при увеличении содержания катионных групп в целлюлозе, что говорит о дальнейшей более глубокой аморфизации образца.

Приведенные на рисунке 5 диаграммы показывают, что набухание (свободная абсорбционная емкость {САЕ} и удержание {S}) сшитой катионной хлопковой целлюлозы в воде увеличивается, а в 1%-ном водном растворе хлорида натрия остается практически неизменным с уменьшением концентрации катионной целлюлозы, используемой на стадии сшивки, при этом водопоглощение в дистиллированной воде в 3,2 – 5,8 раза выше, чем в 1 %-ном водном растворе NaCl. Такая разница поведения в воде и водно-солевом растворе модифицированного целлюлозного гидрогеля, содержащего в своем составе ионизированные четвертичные аммониевые группы, обусловлена тем, что при переходе из воды в водно-солевой раствор конформационное поведение полужестких макромолекул целлюлозы будет изменяться от вытянутой, что обусловлено отталкиванием одноименных положительно заряженных групп, к клубкообразной, связанной с экранированием ионами хлорида натрия ионногенных групп полиэлектролита, как следствие, приводящей к коллапсированию такого гидрогеля в водно-солевом растворе и значимому снижению его степени набухания. Увеличение содержания гидрофильных ионогенных групп $\{-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-N}^+(\text{CH}_3)\text{Cl}^-\}$ в гидрогеле, а также изменение степени сшивки может повлиять на характер его поведения в воде и водно-солевом растворе, результаты этих исследований приведены на Рисунке 5 в, г. Видно, что увеличение количества катионных групп в макромолекуле целлюлозы приводит к очень сильному возрастанию водопоглощения в воде (в среднем в 5 раз), при этом в солевом растворе степень набухания тоже увеличивается, но только в 2 раза.

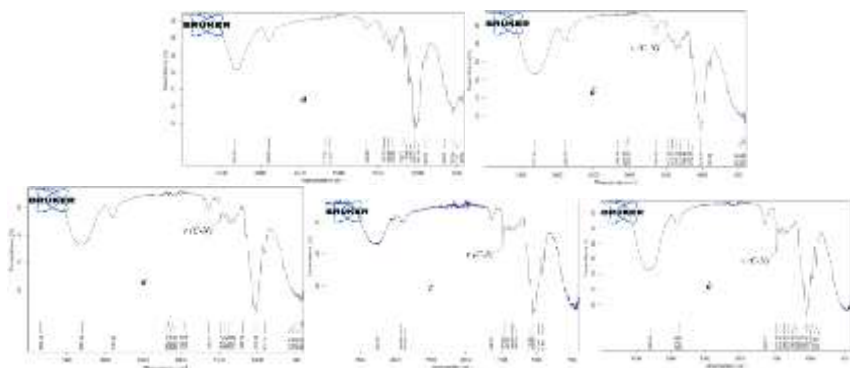


Рисунок 3 – Фурье-ИК спектры древесной сульфитной целлюлозы (а) и полученных из нее катионных целлюлоз (б – г) с различным содержанием катионных групп: $\text{CZ}_{\text{кат.}} = 0,11$ (б), $\text{CZ}_{\text{кат.}} = 0,33$ (в), $\text{CZ}_{\text{кат.}} = 0,84$ (г), катионной хлопковой целлюлозы $\text{CZ}_{\text{кат.}} = 0,77$ (д)

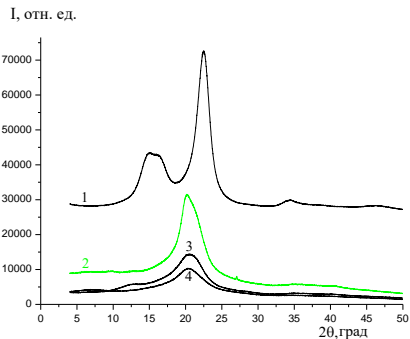
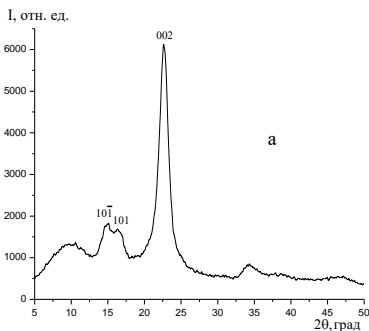


Рисунок 4 – Дифрактограммы хлопковой целлюлозы (а), древесной сульфитной целлюлозы (1), катионной хлопковой целлюлозы $CЗ_{кат.} = 0,24$ (2), катионных древесных целлюлоз: $CЗ_{кат.} = 0,11$ (3), $CЗ_{кат.} = 0,33$ (4)

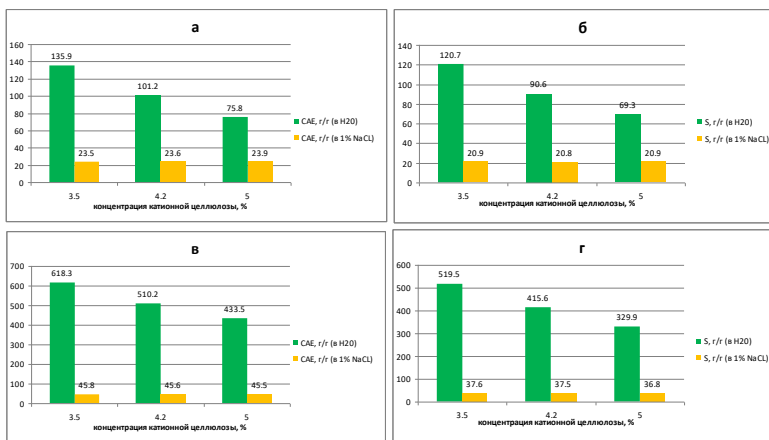


Рисунок 5 – Зависимость свободной абсорбционной емкости (а, в) и удержания (б, г) гидрогелей на основе шитой (10 % эпихлоргидрина) катионной хлопковой целлюлозы с различным содержанием катионных групп: ($CЗ_{кат.} = 0,24$) (а, б) и ($CЗ_{кат.} = 0,63$) (в, г) в дистиллированной воде и 1%-ном растворе NaCl ($T = 20^0$ C) при различных концентрациях катионной целлюлозы на стадии шивки

При этом сохраняется характер поведения гидрогелей в зависимости от исходной концентрации катионной целлюлозы в растворе: увеличение степени шивки за счет повышения концентрации катионной целлюлозы

приводит к снижению набухания в воде, при этом в солевом растворе - остается неизменным. Таким образом, синтезированные гидрогели на основе сшитых катионных эфиров целлюлозы можно отнести к суперабсорбентам, чувствительным к изменению ионной силы раствора.

Список литературы

1. С. М. Бутрим и др. Химия природных соединений (2011) 47:172
2. С. М. Бутрим и др. ЖПХ (2001) 74:2046
3. D. M. Suflet et al. Cellul. Chem. Technol. (2017) 51:23
4. X. Shen et al. Green Chem. (2016) 18:53
5. H. Kono et al. Carbohydr. Polym. (2012) 87:2582
6. С. М. Бутрим и др. Коллоидный журнал (2016) 78:298
7. D. B. Solarek Cationic starches, in Modified starches: Properties and uses (Eds. O.V. Wurzburg), CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida. (1986) P. 113–129
8. L. Yan et al. Clean (2009) 37:392

Светорассеяние разбавленных дисперсий полиэлектrolитных комплексов гиалуроновой кислоты с диэтиламиноэтилхитозаном

Е.Р. Гасилова, С.В. Раик, Н.В. Дубашинская, Ю.А. Скорик
Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Katja.Gasilova@gmail.com

Основные закономерности образования полиэлектролитных комплексов (ПЭК) установлены для синтетических полиэлектролитов регулярного строения [1]. Например, в случае комплементарности зарядов компонентов ПЭК образуются жесткие вытянутые лестничные структуры комплексов. Для ПЭК, образованных парами полианион-поликатион с некомплементарными зарядами, характерны неупорядоченные “scrambled egg” структуры. Однако ПЭК на основе природных полимеров, обладающих, как правило, структурной и химической гетерогенностью, изучены в значительно меньшей степени. Вместе с тем, ПЭК на основе полисахаридов интересны для биомедицинского применения в виде носителей лекарственных средств и генетического материала, раневых покрытий и скаффолдов для тканевой инженерии ввиду их низкой токсичности, биodeградируемости и биосовместимости. В настоящей работе исследованы водные дисперсии ПЭК

гиалуроновой кислоты (ГК) и водорастворимого катионного производного хитозана – диэтиламиноэтилхитозана (ДЭАЭ-ХЗ).

ДЭАЭ-ХЗ получали реакцией хитозана (37 КДа, степень дезацетилирования 74%) с N-(2-хлорэтил)-N,N-диэтиламином (рис. 1) по методикам, описанным в работах [2, 3]. Степень замещения хитозана диэтиламиноэтильными группами варьировали от 26 до 113 % [3].

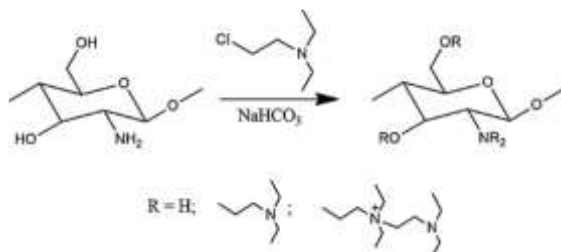


Рис. 1 Схема синтеза ДЭАЭ-ХЗ.

Молекулярная масса ГК кислоты (970 КДа) была много выше молекулярной массы исходного хитозана (37 КДа). Различие молекулярных масс полианион-поликатионной пары – существенное условие для создания водорастворимых ПЭК, как было установлено для ПЭК синтетических полиэлектролитов.

Методом электрофоретического рассеяния света определили электростатический поверхностный ζ -потенциал исходных полимеров (положительный для поликатиона ДЭАЭ-ХЗ и отрицательный для полианиона ГК). Плавное изменение инкремента показателя преломления водных растворов ДЭАЭ-ХЗ со степенью замещения контрастировало с экстремум ζ -потенциала (рис. 2). Принимая во внимание данные ЯМР спектроскопии, указывающей на то, что с ростом степени замещения ДЭАЭ-ХЗ возрастает доля кватернизованных аминогрупп от 2 до 24% [3], экстремум ζ -потенциала ДЭАЭ-ХЗ указывает на то, что кватернизованные аминогруппы не вносят вклад в ζ -потенциал в связи с образованием ионных пар с хлорид-ионами. Поэтому кватернизованные аминогруппы ДЭАЭ-ХЗ могут быть менее способны к комплексообразованию, чем третичные и вторичные аминогруппы. Меньшую эффективность кватернизованных аминогрупп в комплексообразовании наблюдали ранее при сравнении комплексообразования полиметакриловой кислоты с поликатионами, один из которых содержал только кватернизованные амины, а другой – только первичные амины [4].

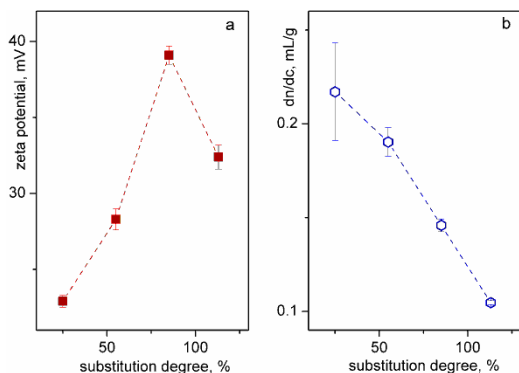


Рис. 2. Влияние степени замещения на ζ -потенциал и инкремент показателя преломления водных растворов исходного поликатиона ДЭАЭ-ХЗ.

Динамическое (ДРС) и статическое (СРС) рассеяние света исследовали с помощью прибора Photocor-FC в диапазоне углов рассеяния $40^\circ \leq \theta \leq 130^\circ$. Автокорреляционные функции интенсивности рассеянного света в ДРС анализировали с помощью программы DynaLS. Определены гидродинамический радиус (R_h) и радиус инерции (R_g), а также молекулярная масса (M_w) и плотность (d) ПЭК.

При смешении разбавленных растворов ГК и ДЭАЭ-ХЗ образуются коллоидные наночастицы (НЧ), размер и ζ -потенциал которых в широких пределах регулируются соотношением компонентов, степенью замещения ДЭАЭ-ХЗ и очередностью смешения компонентов. Сравнение величины структурно-чувствительного отношения ПЭК $R_g/R_h \approx 1.0$ с величинами R_g/R_h , рассчитанными для различных полимерных моделей [5], указывает на сферически-симметричную форму НЧ. Размеры и молекулярная масса коллоидных НЧ намного превышала таковые для исходных компонентов, свидетельствуя о том, что эти НЧ образованы агрегатами первоначальных ПЭК. Следуя выводам работы [6], мы полагаем, что формированию коллоидных НЧ из первоначальных ПЭК способствовала некомплементарность зарядов данной пары поликатион-полианион, при которой не вошедшие в первоначальные ПЭК заряды связывали первичные ПЭК внутри коллоидных НЧ.

Угловая зависимость интенсивности рассеянного света НЧ соответствовала уравнению Debye-Bueche [7], описывающему гетерогенные 3D-структуры наногелей [8]. Это свидетельствовало о гетерогенности структуры НЧ. Размеры и плотность НЧ проходят через максимум при приближении к стехиометрическому отношению компонентов (рис. 3). При увеличении

содержания катионного компонента в комплексе ζ -потенциал меняет свой знак с отрицательного на положительный.

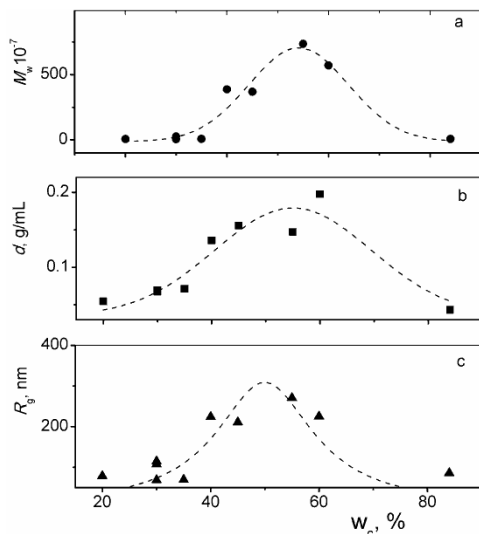


Рис. 3. Зависимость молекулярной массы (а), плотности (b) и радиуса инерции (с) НЧ ПЭК от массовой доли ДЭАЭ-ХЗ в смесях с ГК, полученных при добавлении минорного к мажорному компоненту (minor-to-major).

На размер и плотность наночастиц ПЭК ГК/ДЭАЭ-ХЗ влияет очередность смешения компонентов: когда компонент в избытке покапельно прибавляется к компоненту в недостатке [major-to-minor], то получаются НЧ больших размеров и большей плотности, чем при обратном порядке смешения [minor-to-major]. Более высокая плотность major-to-minor НЧ объясняется тем, что при покапельном введении мажорного компонента отношение компонентов в какой-то момент становится стехиометрическим, приводящим к ПЭК наибольшей плотности. Влияние очередности смешения компонентов на размер и плотность ПЭК указывает на метастабильный характер их образования [1].

Таким образом, исследованные ПЭК на основе полисахаридов являются метастабильными гетерогенными сферическими коллоидными НЧ, структурой, размером и поверхностными потенциалом которых можно управлять в широких пределах. Гетерогенность структуры НЧ, образованных крайне некомплементарной парой поликатион-полианион (как в отношении молекулярных масс полианиона и поликатиона, так и в отношении комплементарности положительных и отрицательных зарядов), может быть

использована для разработки эффективных носителей лекарственных средств и генетического материала.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-73-20157).

Список литературы

1. M. Müller in: M. Müller (Ed.) *Polyelectrolyte Complexes in the Dispersed and Solid State II: Application Aspects*, Springer Berlin Heidelberg, 2014, pp. 197-260
2. S. V Raik et al. *Polymers* (2018) 10(4):442
3. S. Raik et al. *International Journal of Biological Macromolecules* (2020), 146:1161
4. S. A. Sukhishvili, E. Kharlampieva, V. Izumrudov *Macromolecules* (2006) 39:8873
5. W. Burchard, in: J. Roovers (Ed.) *Branched Polymers II*, Springer Berlin Heidelberg, 1999, pp. 113-194
6. C. Schatz et al. *Langmuir* (2004) 20:7766
7. P. Debye, A. M. Bueche *Journal of Applied Physics* (1949) 20:518
8. J. Bastide, S. Candau, *Structure of Gels as Investigated by Means of Static Scattering Techniques*, in: J.P.C. Addad (Ed.) *Physical Properties of Polymeric Gels*, Wiley, New York, 1996, pp. 143-308

Композиционные материалы на основе компонентов крови и гидроксиапатита с различным зарядом поверхности частиц

И.Е. Глазов¹, П.О. Малаховский², Р.А. Власов³, В.К. Крутько¹, О.Н. Мусская¹,
А.И. Кулак¹

¹Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,

²Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
Минск, Беларусь,

³Центральная поликлиника Департамента финансов и тыла Министерства
внутренних дел Республики Беларусь, Минск, Беларусь
e-mail: che.glazov@mail.ru

Кровь представляет собой источник уникальных биополимеров и материалов клеточной природы, активно применяющихся в регенеративной медицине

[1]. Методики выделения компонентов крови основаны на коагуляции плазмы крови – сложном каскадном процессе, в ходе которого происходит превращение фибриногена в фибрин под действием тромбина. С начала XX века в клинической практике используются фибриновые клеи [2], основой действия которых является процесс, аналогичный коагуляции плазмы крови. Наборы фибринового клея, как правило, содержат фибриноген и обогащенный ионами Ca^{2+} тромбин, которые при контакте образуют фибриновый сгусток в течение нескольких секунд [3]. Присутствие ионов Ca^{2+} является необходимым условием протекания процесса коагуляции плазмы [4]. По этой причине, одним из способов стабилизации плазмы является введение хелатирующих антикоагулянтов, таких как цитрат натрия. Полученная таким образом цитратная плазма (ЦП) используется для выделения концентратов тромбоцитов [5], например, при анализе крови [6]. Материалы на основе компонентов крови (фибрин, ЦП) широко используются в костной пластике как в индивидуальной форме, так и в составе композитов, поскольку способны стимулировать заживление и ремоделирование костной ткани [7]. Аутогенная природа таких материалов обеспечивает их высокую биосовместимость и иммунную безопасность. Композиты на основе компонентов крови и синтетического гидроксиапатита (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ исследованы в ряде работ [8–10], в которых доказана возможность их применения в стоматологии, ринопластике и других областях медицины.

Целью данной работы являлся синтез и исследование физико-химических характеристик композиционных материалов на основе компонентов крови (ЦП, фибрин) и ГА с различным зарядом поверхности.

Синтез ГА осуществляли по известной методике [11]. Частицы ГА с положительным значением ζ -потенциала (GA^+) получали смешиванием геля ГА с 0,22 М раствором глюконата кальция в объемном отношении 1:2. Выделение ЦП и фибрина осуществляли по стандартной методике [12]; фибрин использовали как образец сравнения. Композиты получали смешиванием ЦП с гелем ГА либо GA^+ в объемном отношении 1:1, которые предварительно подвергали ультразвуковой обработке при 35 кГц в течение 2 мин [13]. Композиты отделяли центрифугированием при 4000 об/мин в течение 5 мин. Измерения ζ -потенциалов частиц осуществляли методом динамического рассеяния света на приборе Nano-ZS (Malvern, Великобритания) в различных средах: дистиллированная вода ($\text{pH} \approx 6$), трис / уксусная кислота ($\text{pH} 7,46$), модельный раствор SBF (Simulated Body Fluid [14], $\text{pH} 7,4$), фосфатный буфер ($\text{pH} 7,0$). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) при $\text{Cu}_{\text{K}\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$ (с использованием баз данных ICDD PDF-2).

Согласно результатам измерений, величины ζ -потенциалов ЦП и фибрина практически не зависели от среды и принимали значения от -11 до -16,5 мВ (табл.). В случае ГА, ζ -потенциалы частиц в различных средах имели значения от -27 мВ (фосфатный буфер) до +8 мВ (SBF). В дистиллированной воде, как и в среде трис / уксусная кислота, значения ζ -потенциалов близки к нулю, что свидетельствует об отсутствии ярко выраженного взаимодействия между частицами ГА и окружающими их ионами. Отличные от нуля значения потенциалов частиц ГА в фосфатном буфере и растворе SBF могут быть связаны с адсорбцией ионов среды – HPO_4^{2-} в фосфатном буфере либо Ca^{2+} , Mg^{2+} в SBF – на поверхности частиц ГА. Положительная величина ζ -потенциала в среде трис / уксусная кислота наблюдается у GA^+ . Композиты ЦП / ГА и ЦП / GA^+ имели значения ζ -потенциалов в индифферентной среде - 11,5 и -23 мВ, соответственно.

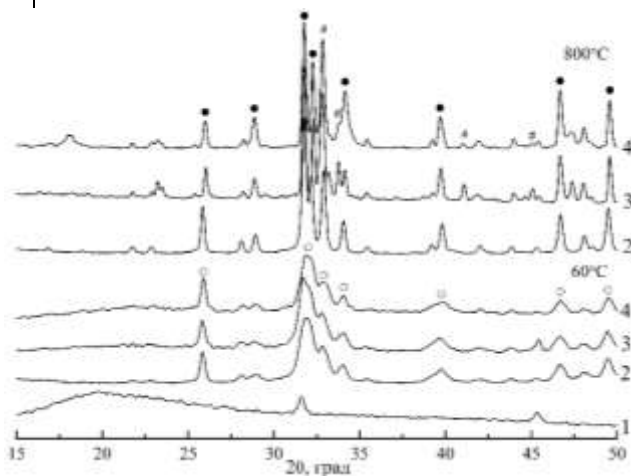
Установлено, что заряд поверхности частиц геля ГА в значительной степени определяет фазовую устойчивость и характеристики композита. В случае композита ГА / ЦП, между компонентами отсутствует какое-либо явное взаимодействие, о чем свидетельствует значение ζ -потенциала близкое к таковому у ЦП. Отсутствие взаимодействия обуславливает фазовую неустойчивость, и композит расслаивается с течением времени. Смешивание ЦП и геля GA^+ сопровождается коагуляцией плазмы под действием избытка ионов Ca^{2+} , композит при этом теряет текучесть, аналогично схватыванию фибринового клея. Частицы ГА с адсорбированными на поверхности ионами Ca^{2+} встраиваются в образовавшуюся фибриновую сетку. Центрифугирование позволяет выделить фибриновый сгусток с инкорпорированными частицами ГА.

На дифрактограмме высушенного образца ЦП (рис., кривая 1) наблюдается гало аморфной фазы, а также рефлексы кристаллических областей биополимера. Дифрактограммы образцов 2–4 (рис., кривые 2–4) практически не отличаются друг от друга и свидетельствуют о наличии аморфизированного апатита с размером кристаллитов 14–15 нм. Для идентификации апатитных фаз образцы прогревали при 800°C в течение 5 ч [12]. После прогрева на дифрактограммах образцов 2–4 наблюдаются разрешенные характеристические рефлексы фазы ГА с размером кристаллитов 38–40 нм. В составе прогретых композитов также присутствует до 23 масс. % ренанита $\beta\text{-NaCaPO}_4$ [15].

По данным РФА установлено, что ЦП и глюконат кальция не оказывают значительного влияния на фазовый состав композитов на основе ГА и GA^+ . Вследствие содержания в плазме некоторого количества ионов Na^+ , термообработка композитов сопровождается твердофазной реакцией частичного превращения ГА в ренанит

Таблица Результаты измерения ζ -потенциалов частиц

Образец	Среда	Среднее значение ζ -потенциала, мВ
ГА	дист. вода	+0,44±0,05
	трис / укс. к-та	+0,60±0,30
	SBF	+7,95±1,29
	фосфатный буфер	-25,60±1,51
ГА ⁺	трис / укс. к-та	+5,90±0,68
ЦП	дист. вода	-12,67±0,71
	трис / укс. к-та	-12,50±1,57
	SBF	-12,80±1,97
	фосфатный буфер	-16,27±1,20
фибрин	трис / укс. к-та	-15,73±0,25
ЦП / ГА	трис / укс. к-та	-11,63±0,25
ЦП / ГА ⁺	трис / укс. к-та	-22,37±0,85



○ – аморфизированный апатит; ● – ГА; # – ренанит
 Рис. Дифрактограммы образцов после 60°C и 800°C:
 1 – ЦП, 2 – ГА, 3 – ЦП / ГА, 4 – ЦП / ГА

Таким образом, разработана технология получения композитов на основе биополимерных компонентов крови (ЦП, фибрин) и ГА, которые могут быть использованы в костной пластике. Предварительная обработка геля ГА глюконатом кальция позволяет индуцировать процесс аналогичный действию фибринового клея, а центрифугирование – выделить фибриновый сгусток с инкорпорированными частицами ГА.

Работа выполнена в рамках проекта Х19ИНДГ-003.

Список литературы

1. T. Burnouf et al. *Blood reviews* (2013) 2:77
2. H. Matras. *J. Oral. Maxillofac. Surg.* (1985) 8:605
3. M. Radosevich et al. *Vox Sang.* (1997) 3:133
4. E. A. Vogler et al. *Biomaterials* (2009) 10:1857
5. D. M. D. Ehrenfest et al. *Trends in biotechnology* (2009) 3:158
6. О. Н. Соловьев и др. *Медицинский алфавит.* (2013) 22:41
7. A. Noori et al. *Intern. J. Nanomed.* (2017) 12:4937
8. В. К. Крутько и др. *Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук* (2019) 3:299
9. О. Н. Мусская и др. *Медицина* (2015) 3:70
10. Р. А. Власов и др. *Оториноларингология. Восточная Европа* (2013) 3:29
11. В. К. Цубер и др. *Химико-фармацевтический журнал* (2006) 8:48
12. И. Е. Глазов и др. *Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук* (2019) 2:135
13. И. Е. Глазов и др. *Тез. докл. XVI Междунар. конф. мол. уч. Молодежь в науке-2019* (2019) 536
14. A. Bigi et al. *J. Biomed. Mater. Res.* (2002) 4:709
15. S. Jalota et al. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.* (2007) 2:304

Комплексообразование фосфатов полисахаридов с интерфероном альфа-2b

Т.Л. Юркштович, Н.В. Голуб, П.М. Бычковский, С.О. Соломевич,
Н.К. Юркштович, Р.И. Костерова

Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» г. Минск,

Беларусь

e-mail: natali.golub@tyt.by

Селективная доставка биомакромолекул в форме микро- и наноразмерных гидрогелей, способных защитить их от агрессивных сред организма и контролируемо высвободить в область органа–мишени, представляет собой важную задачу в современной медицине. Цель настоящего исследования состояла в изучении сорбционных свойств фосфатов полисахаридов, получении на их основе микроразмерных форм α -2b-интерферона, определении кинетических закономерностей высвобождения α -2b-интерферона из состава микрогелей в опытах *in vitro*. Интерферон α -2b представляет собой рекомбинантный белок человека и используется в медицине для лечения волосатоклеточного лейкоза, хронического миелолейкоза, злокачественной меланомы, острого гепатита В и других заболеваний. В качестве полимеров-носителей α -2b-интерферона в работе были использованы микрогели, полученные путем этерификации картофельного крахмала, гидроксипропилкрахмала, окисленного крахмала, декстрана ортофосфорной кислотой в расплаве мочевины при различном соотношении реагентов, остаточном давлении 0,05 – 0,5 атм. и температуре 125°C–130°C (табл. 1). Микрогели фосфатов декстрана и крахмала обладают собственной противоопухолевой активностью, биосовместимостью, низкой токсичностью, способностью к биodeградации без воспалительной реакции [1, 2]. Из данных табл. 1 следует, что содержание фосфорнокислых и амидных групп в сформированных микрогелях были сравнимы, однако они отличались наличием дополнительных групп, оказывающих существенное влияние на степень гидролиза крахмала: гидроксипропильные (степень замещения 0,4) и карбоксильные, кетонные (степень замещения $\leq 0,1$). Для изучения размера и морфологии микрогелей на основе фосфатов полисахаридов были использованы методы динамического светорассеяния, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Установлено, что суспензии микрогелей являются полидисперсными, и преимущественную долю составляют частицы с размерами 150 – 450 мкм. Показано, что в результате УЗ-обработки 0,01% суспензий фосфатов полисахаридов происходит разрушение исходных ассоциатов, и образуются наночастицы с

размерами 5-25 нм. Найдено, что наночастицы быстро агрегируются в микрочастицы, и после лиофильной сушки средний диаметр гидрогелей фосфатов полисахаридов увеличивается до 80 мкм. Исследование иммобилизации интерферона альфа-2b на микрогелях проведено в статических условиях из водных растворов цитокина в диапазоне исходных концентраций 8,2–820 мкг/мл при температуре 20±1.

Таблица 1. Характеристика полимеров-носителей, использованных для изучения сорбционной емкости по отношению к α -2b-интерферону

Полисахарид	Характеристика исходных полисахаридов	Мольное соотношение ГПЗ: H_3PO_4 : $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Функциональная группа	C_P , ммоль/г	C_N , ммоль/г	OE_P , мг-экв /г	Q , г/г
Фосфат Крахмала (ФК)	M_w 80-3240 кДа	1:0,6:4,0	$\begin{array}{c} -C-NH_2 \\ \\ O \end{array}$	3,4	0,8	3,3	44,9
Фосфат декстрана (ФД)	M_w 60 кДа	1:1,0:4,0	$\begin{array}{c} O \\ \\ -P \begin{array}{l} /OH \\ \backslash OH \end{array} \end{array}$	3,1	0,6	3,1	65,5
Фосфат гидроксиэтилкрахмала (ФГЭК)	M_w 130 кДа; СЗ по гидроксипропиловым группам 0,4	1:0,8:4,0	$\begin{array}{c} O \\ \\ -P \begin{array}{l} /OH \\ \backslash OH \end{array} \\ -C-NH_2 \\ \\ O \\ -CH_2-CH_2-OH \end{array}$	3,1	0,6	3,0	59,3
Фосфат окисленного крахмала (ФОК)	M_w 500 кДа, СЗ по окисленным группам 0,1	1:0,8:4,0	$\begin{array}{c} -C-NH_2 \\ \\ O \\ \\ O \\ \\ -P \begin{array}{l} /OH \\ \backslash OH \end{array} \\ -COOH \\ =CO \end{array}$	3,1	0,4	3,1	68,1

Примечание. ГПЗ – глюкопиранозное звено полисахарида. C_P , C_N – содержание фосфора и азота, OE_P – обменная емкость, соответствующая первой ступени диссоциации фосфатных групп, СЗ – степень замещения, Q – степень набухания в воде.

Из рис. 1 видно, что количество сорбированного микрогелями интерферона является линейной функцией концентрации белка во внешнем растворе, и

при фиксированной концентрации внешнего раствора эта величина практически не зависит от вида используемого катионита. Несколько более высокая селективность сорбции интерферона альфа-2b ФД и ФОК может быть связана с более высокой их степенью набухания (табл.1).

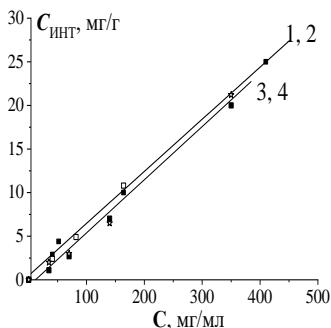


Рисунок 1. Изотермы сорбции интерферона альфа-2 фосфатами декстрана (1), нативного (3) и модифицированных крахмалов (2, 4) в Na- форме: 1, 2 – ФД и ФОК; 3, 4 – ФК и ФГЭК

Установлено, что процент включения интерферона альфа-2b в состав гидрогелей ФК и ФД из фазы внешнего раствора является значительным: 51 – 98%. Высокая сорбционная емкость фосфорилированных полисахаридов по отношению к белку, уменьшение pH равновесных растворов (pH 3,35-3,45) по сравнению с исходными, может свидетельствовать о возможности включения белка в состав полимера как за счет электростатического взаимодействия, так и образования дополнительных водородных связей. При допущении наличия N центров связывания белка с микрочастицами катионитов изотермы сорбции белка были представлены в рамках подхода Хилла, позволяющего количественно оценить кооперативность связывания биомолекул. Зависимости доли связанных молей белка (ϕ) от концентрации несвязанного интерферона альфа-2b (C) представлены на рис. 2, а рассчитанные коэффициенты Хилла (n), значения кажущихся констант связывания (K_a) приведены в табл. 2. Установлено, что для всех используемых полимеров-носителей n было больше единицы (1,3-1,8), что свидетельствует о положительной кооперативности процесса сорбции. Наблюдаемое снижение значение коэффициентов Хилла и кажущихся констант связывания при переходе от фосфатов нативного крахмала к фосфатам декстрана и модифицированного крахмала может быть объяснено уменьшением среднemasсовой молекулярной массы макромолекул исходных полисахаридов, используемых для фосфорилирования, и как результат, уменьшением среднemasсовой молекулярной массы макромолекул продуктов

реакции (табл. 1). Установлено, что в фосфатном буфере при 37°C микрогели обладают пролонгированным эффектом: около 30-79% интерферона альфа-2b высвобождается из фазы полимера-носителя в течение часа, и степень его высвобождения зависит как от природы полисахарида, так и модификации крахмала перед фосфорилированием.

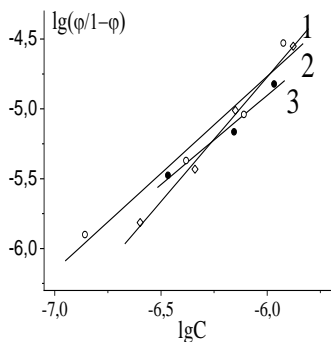


Рисунок 2. Изотермы связывания интерферона альфа-2b с ФК (1); ФГЭК (2) и ФОК (3) в координатах Хилла

Таблица 2. Параметры связывания интерферона альфа-2b с фосфатами полисахаридов

Интерполи-электролитный комплекс	n	K _a , л/моль
ФК-интерферон	1,8	1,4×10 ⁵
ФГЭК-интерферон	1,4	4,0×10 ³
ФОК-интерферон	1,3	6,3×10 ²

Последующая стадия высвобождения активного вещества - более длительная и протекает практически с постоянной скоростью. Минимальная скорость высвобождения α-2b-интерферона из фазы фосфата крахмала объясняется более прочным взаимодействием между разноименно заряженными группами полиэлектролитов и согласуется с максимальным порядком кажущейся константы связывания (10⁵).

Исследование противоопухолевой активности пролонгированной формы интерферона в форме микрогелей проведено на монослойной культуре опухолевых клеток HeLa в НИИ онкологии и медицинской радиологии им. Н.Н. Александрова. Установлено, что активность иммобилизованного на фосфате крахмала интерферона альфа-2b превышает активность исходного белка. Результаты медико-биологических исследований свидетельствуют также о том, что иммобилизованная форма α-2b-интерферона вызывала статистически достоверный цитотоксический эффект, который достигает 99%.

Список литературы

1. T. L. Yurkshtovich et al. Appl. Biochem. and Microbiology. (2017) 53:193
2. T. L. Yurkshtovich et al. Colloid. J. (2019) 81:329

Создание мицелярной и пролонгированной формы лекарственных веществ на основе сополимеров N-винилсукцинимида с винилацетатом и N-винилпирролидоном

Д.В. Григорьев¹, А.И. Гостев², Е.В. Сивцов²

¹Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра физической химии
e-mail: dmítriy-get@rambler.ru

Сополимеры N-винилсукцинимида (ВСИ) несколько десятилетий привлекают к себе внимание в качестве основы для получения полимерных матриц медицинского назначения [1]. В ходе щелочного или кислотного гидролиза происходит трансформация звеньев ВСИ в звенья N-виниламидоуксусной кислоты (ВАУК), к которым посредством ионной связи могут присоединяться низкомолекулярные соединения-основания. Традиционная радикальная сополимеризация ВСИ хорошо изучена [1]. Интерес к данным объектам возрос с развитием методов контролируемой радикальной полимеризации, в частности полимеризации в условиях обратимой передачи цепи (ОПЦ) RAFT полимеризации (reversible addition-fragmentation chain transfer) в англоязычной литературе).

Как известно, к полимерам биомедицинского назначения предъявляются высокие требования: биосовместимость, нетоксичность, водорастворимость. Сополимеры ВСИ с винилацетатом (ВА) уже были изучены и было установлено полное соответствие выше приведенным требованиям. Биоактивность сополимеров ВСИ с N-винилпирролидоном (ВП) еще не была исследована, однако применение гомополимера ВП в качестве заменителя плазмы крови позволяет говорить о том, что получаемый сополимер не токсичен и биосовместим. Применение полимеризации в условиях ОПЦ может значительно улучшить молекулярно-массовые характеристики этих полимеров, что важно для дальнейшего их использования в составе макромолекулярных лекарственных форм, а также позволить получать композиционно однородные сополимеры, несмотря на существенную разницу в относительных активностях мономеров.

Целью настоящей работы стало получение блок- и градиентных сополимеров в присутствии таких агентов ОПЦ как дибензилтриитокарбонат (БТК) и [(O-этилксантил)метил]бензин (КС). БТК является эффективным только по отношению к ВСИ ($C_{tr} \sim 19$). Гомополимеризация ВА в присутствии БТК не протекает вообще, а ВП – с недостаточной эффективностью контроля ММ

характеристик. Однако, ранее было установлено, что в широком интервале составов мономерной смеси реализуется псевдоживой механизм даже в том случае, если более реакционноспособный мономер менее активен в реакции обратимой передачи цепи. Кроме того, известно, что полимерный агент ОПЦ проявляют бóльшую эффективность, чем исходный низкомолекулярный. При синтезе серии образцов нами был использован в этом качестве сополимер ВСИ с ВП, полученный при высокой концентрации БТК. В случае [(О-этилксантил)метил]бензина наблюдается хороший контроль ММ характеристик при гомополимеризация ВП и ВСИ. К тому же были получены высокие выходы гомополимеров при использовании [(О-этилксантил)метил]бензина. Полученные сополимеры ВСИ–ВА и ВСИ-ВП были охарактеризованы спектроскопией ЯМР, ИК, гель-проникающей хроматографией, дериватографией. Показано, что получены достаточно узкодисперсные полимеры с унимодальным ММР. На основе этих прекурсоров щелочным гидролизом получены соответствующие сополимеры ВАЯК-виниловый спирт ВАЯК-ВС и ВАЯК-ВП. На основе матрицы ВАЯК-ВС были получены комплексы с ремантадином и тримекаином. В дальнейшем, на основе блок-сополимеров ВСИ-ВП планируется получить мицеллы, на основе комплекса блок-сополимера ВСИ-ВП с иммобилизированным лекарственным веществом. Наружный слой данных мицелл, состоящий из реакционноспособных звеньев ВП открывает возможности для присоединения различных векторов и последующей таргетной доставки лекарственных форм в организме.

Список литературы

1. Н. А. Лавров Полимеры на основе N-винилсукцинимида. СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. 240с.

Сорбция аминокислот карбоксилсодержащей целлюлозой из водных сред

Е.И. Дмитрук, П.М. Бычковский, Н.В. Голуб, А.Е. Небытов, С.О. Соломевич
Учебно-научно-производственное республиканское унитарное предприятие
«УНИТЕХПРОМ БГУ», Минск, Беларусь
e-mail: egor.dmitruk.97@gmail.com

Ультратонкие фибриллярные структуры (губки, гели, скаффолды, матрицы из нетканых микро- и наноразмерных волокнистых материалов) в настоящее время являются наиболее изучаемыми и перспективными объектами исследования. Для создания нетканых материалов медицинского назначения, как правило, используют биополимеры, способные биодеградировать по механизму гидролиза с получением безопасных для организма низкомолекулярных веществ. Окисленная бактериальная целлюлоза (ОБЦ) в виде пористой матрицы в полной мере обладает комплексом перечисленных свойств и является перспективным материалом для разработки на ее основе пролонгированных форм лекарственных веществ. Целью настоящей работы является сравнительное изучение закономерностей сорбции алифатических и гетероциклической аминокислот (АК) из водных сред на карбоксилсодержащей целлюлозе различного происхождения (хлопок, бактериальная целлюлоза). Эти катиониты имеют одинаковое химическое строение и содержат приблизительно одинаковое количество карбоксильных групп (3,1-3,9 мг-экв/г). Кроме того, окисленная хлопковая целлюлоза (ОХЦ) и ОБЦ являются рентгеноаморфными образцами и характеризуются практически одинаковыми значениями констант ионизации ($pK = 3,8$). Характерное отличие ОБЦ от ОХЦ заключается в том, что она представляет собой нано-гель-пленку, состоящую из микрофибрилл, размеры которых на два порядка тоньше микрофибрилл ОХЦ. Гель-пленки ОБЦ обладают высокой внутренней поверхностью и высокой водоудерживающей способностью. Следует ожидать, что сопоставление закономерностей сорбции аминокислот обоими катионитами позволит оценить влияние особенностей структуры ОБЦ на селективность сорбционного процесса. В работе ОБЦ получали путем окисления в системе нитрит натрия – азотная кислота – фосфорная кислота (3,5 г $NaNO_2$ в 100 мл смеси $HNO_3:H_3PO_4$ 4:1), ОХЦ – в 40% растворе оксида азота (IV) в хлороформе. В качестве сорбатов были использованы глицин, L-аланин, L-пролин, являющиеся структурными единицами белков. Сорбцию аминокислот образцами окисленной целлюлозы из их водных растворов с концентрацией от 0,001 до 0,10 моль·л⁻¹ проводили в статических условиях в течение 24 часов при 298 К и модуле (мл·г⁻¹) 200. Полученные продукты взаимодействия карбоксилсодержащей целлюлозы с аминокислотами анализировали методами УФ-спектрофотометрии, ИК-

спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, гравиметрии, титриметрии, рентгеноструктурного анализа.

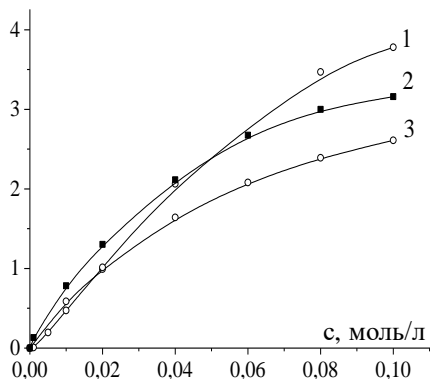


Рис. 1. Изотермы сорбции аминокислот ОБЦ: 1 – Pro; 2 – Ala; 3 – Gly

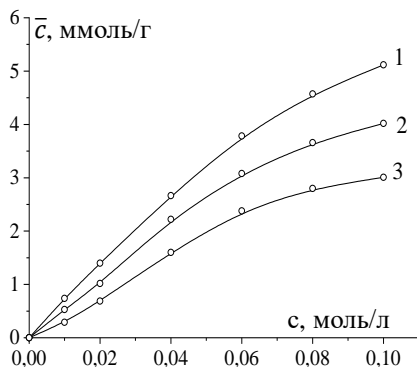
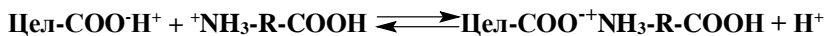
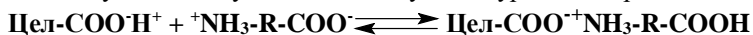


Рис. 2. Изотермы сорбции аминокислот ОХЦ: 1 – Gly; 2 – Ala; 3 – Pro

Согласно данным ИК-спектроскопического, титриметрического исследования, а также анализа литературы установлено, что в диапазоне pH 3,2-4,1 для обоих катионитов процесс сорбции состоит из двух слагаемых: ионный обмен и молекулярная сорбция. При низких концентрациях АК ($C < 0,1$ М) в растворе сорбция осуществляется преимущественно по ионообменному механизму согласно следующих уравнений реакции:



т.е., происходит обмен протона на катионы аминокислот и присоединение цвиттерионов к карбоксильной группе с переходом протона от катионита к карбоксильной группе АК. Выделяющийся при обмене ионы водорода подавляют ионизацию карбоксильных групп вплоть до прекращения ионообменного процесса, который при более высокой концентрации АК сопровождается процессом молекулярной сорбции. Изотермы сорбции глицина, аланина, пролина образцами ОХЦ и ОБЦ приведены на рис. 1 и 2 соответственно. Установлено, что для обоих катионитов суммарная сорбция АК описывается уравнением Ленгмюра ($R^2 > 0,97$):

$$\frac{1}{\bar{c}} = \frac{1}{\text{СОЕ}} + \frac{1}{\text{СОЕ} \cdot k_d \cdot c}$$

где \bar{c} – количество сорбированного иона аминокислоты на единицу массы сорбента в состоянии равновесия (ммоль/г); СОЕ – сорбционная обменная емкость ионообменника; k_d – коэффициент сорбционного равновесия; c –

равновесная концентрация АК в растворе (моль/л). В табл.1 представлены константы межфазного распределения аминокислот, рассчитанные по тангенсу угла наклона изотерм Ленгмюра в области низких концентраций аминокислот, а также уменьшение энергии Гиббса, учитывающей вклады электровалентного и гидрофобного слагаемых: $\Delta G_t = \Delta G_{эл.} + \Delta G_{мол.}$. При этом свободная энергия сорбции Гиббса рассчитывалась по уравнению: $\Delta G_t = -2,3RT \lg K$, где $T = 293 \pm 1$ К. Характерной особенностью сорбции АК на ОБЦ является увеличение сорбционных параметров аланина и пролина по сравнению с ОХЦ, т.е. селективность сорбции аминокислот ОБЦ постепенно увеличивается при переходе от глицина к пролину и аланину. Напротив, для ОХЦ получен следующий ряд селективности: глицин > аланин > пролин. Очевидно, отличия селективности сорбции аминокислот связаны со структурными особенностями матрицы двух катионитов и обусловлены изменением гидрофобных и электровалентных составляющих сорбционного процесса.

Таблица 1. Значения $\lg K_d$ и ΔG_t сорбции цвиттерлитов из водных растворов

Название аминокислоты	K_d		$\lg K_d$		ΔG_t , кДж/моль	
	ОБЦ	МКЦ	ОБЦ	МКЦ	ОБЦ	МКЦ
Глицин	28,3	30,0	1,45	1,48	-7,9	-8,1
Аланин	70,0	17,7	1,85	1,25	-10,1	-6,9
Пролин	21,6	7,3	1,33	0,86	-7,3	-4,7

Для расчета коэффициента обмена, характеризующего электровалентную составляющую сорбционного процесса, применено уравнение, предложенное Либинсоном:

$$\frac{1}{\bar{c}} = \frac{1}{COE} + \frac{1}{\tilde{k}_{\pm}} \cdot \frac{c_{H^+}^2 + K_1 \cdot c_{H^+} + K_1 \cdot K_2}{c \cdot c_{H^+}}$$

где c_{H^+} – концентрация ионов водорода в равновесном растворе, моль/л; \bar{c} , c – концентрация АК в катионите и равновесном растворе соответственно, моль/л; \tilde{k}_{\pm} – коэффициент ионообменного равновесия, K_1 и K_2 – константы диссоциации АК по amino- и карбоксильной группам соответственно.

Характерно, что значения ΔG_t при сорбции глицина на ОБЦ и ОХЦ в пределах погрешности измерений и расчетов ($\Delta G_t \pm 0,5$ кДж/моль), сопоставимы (табл.1). В тоже время коэффициент обмена глицина является максимальным для системы глицин–ОХЦ и при переходе к системе глицин–ОБЦ уменьшается примерно в два раза. Это результат более высокой гидратации данной АК в фазе набухшей ОБЦ (рис. 3), которая характеризуется высоким содержанием «свободной» воды. Для обеих систем

значения коэффициентов обмена минимальны для пролина, что связано с тем, что иминогруппа пролина является более слабым основанием по сравнению с аминогруппой аланина и глицина (табл. 2).

Таблица 2. Физико-химические свойства аминокислот и значения констант обмена, рассчитанные на основании уравнения Либинсона

Название АК	Структура АК	M, г/моль	pK ₁	pK ₂	pI	Гидрофобность ΔG ⁰ , кДж/моль	K _{обм.}	
							ОБЦ	ОХЦ
Глицин (Gly)	<chem>NC(=O)O</chem>	75,07	2,35	9,78	6,07	0,00	1,1·10 ⁻¹	2,2·10 ⁻¹
Аланин (Ala)	<chem>CC(N)C(=O)O</chem>	89,09	2,35	9,87	6,11	2,40	2,2·10 ⁻¹	1,8·10 ⁻¹
Пролин (Pro)	<chem>C1CCNC1C(=O)O</chem>	115,13	1,95	10,64	6,30	10,40	4,9·10 ⁻²	1,3·10 ⁻¹

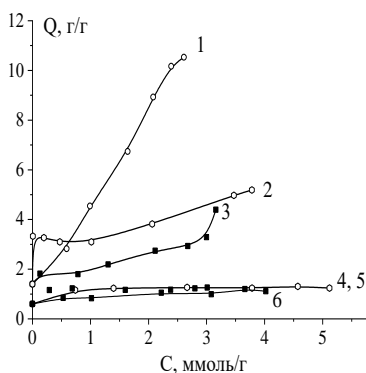


Рисунок 3. Зависимость степени набухания продуктов взаимодействия ОБЦ (1-3) и ОХЦ (4-6) с глицином (1, 4); пролином (2, 5); аланином (3, 6)

сопровождается возрастанием сорбционных центров, способных взаимодействовать с протонированными аминогруппами и цвиттерионами. Следует отметить, что в этой области концентраций сорбция аминокислот сопровождается увеличением степени набухания продуктов взаимодействия аминокислота–ОБЦ, разволокнением образцов; наблюдается явление сверхэквивалентной сорбции, которая подчиняется правилу Траубе.

Таким образом, на основании рассчитанных коэффициентов распределения и обмена установлено, что выигрыш энергии сорбции аланина и пролина обусловлен усилением в фазе ОБЦ гидрофобных взаимодействий, т.е. на формирование молекулярной полости в фазе набухшей ОБЦ затрачивается гораздо меньше энергии, чем в случае ОХЦ. При высоких концентрациях пролина во внешнем растворе (5,0 10⁻² М и выше) продукты взаимодействия аминокислот с ОБЦ разрывают слабые водородные связи ОБЦ, что

Самоорганизация в растворах термо- и рН-чувствительных полисахаридов с привитыми цепями полиалкилакриламидов

Н.В. Захарова¹, А.П. Филиппов¹, Ю.М. Пилипенко², В.А. Коржиков-Влах²,
В.В. Анненков³

¹Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия,

²Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Россия,

³Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук,
Иркутск, Россия,
e-mail: Na_Zar@inbox.ru

Особое место среди «умных» систем занимают термо- и рН-чувствительные привитые сополимеры на основе природных полимеров. Наиболее эффективный метод придания полимерам природного происхождения термо- и рН-чувствительности при сохранении их уникальных биохимических свойств – это прививка синтетических стимул-чувствительных полимеров, таких как поли-N,N-диэтилакриламид (ПДЭАА) или поли-N-изопропилакриламид (ПНИПААМ) к полисахаридной цепи.

Цель работы - установление влияния химического строения привитых сополимеров, основной цепью которых является хитозан (Хт), хондроитин сульфат (ХС) и гепарин (Геп), а боковыми – полиалкилакриламиды: ПДЭАА и ПНИПААМ, на способность сополимеров к проявлению термо- и рН-чувствительных свойств, а также на характер процессов их самоорганизации в буферных растворах при вариации температуры, концентрации и кислотности среды.

В настоящей работе исследованы новые привитые сополимеры ХС-прив-ПНИПААМ ($M_w = 39$ кДа), Геп-прив-ПНИПААМ ($M_w = 41$ кДа), полученные методом RAFT-полимеризации «прививка от», а также синтезированный по методу радикальной привитой полимеризации гребнеобразный сополимер ХТ-прив-ПДЭАА ($M_w = 950$ кДа). Определены молекулярные массы, гидродинамические радиусы R_h и радиусы инерции R_g , вторые вириальные коэффициенты A_2 и характеристические вязкости $[\eta]$ исходных Хт, ХС, Геп и гребнеобразных сополимеров на их основе.

Густоту прививки боковых цепей z^* оценивали, сопоставляя экспериментальные значения ММ привитого сополимера, исходного полисахарида и боковых цепей ПДЭАА или ПНИПААМ. В высокомолекулярном гребнеобразном сополимере ХТ-прив-ПДЭАА только около 15% мономерных звеньев Хт содержат боковые цепи, и полученный

сополимер можно классифицировать как редкую полимерную щетку. Сополимеры ХС-прив-ПНИПААм и Геп-прив-ПНИПААм характеризовались значительно более высокой плотностью прививки (более 60% мономерных звеньев полисахаридов содержат привитые цепи).

Термо- и рН-чувствительное поведение водных растворов всех образцов исследовано методами светорассеяния и турбидиметрии на установке Photocor Complex в широком интервале температур (от 15 до 75°C) при варьировании концентраций сополимера от $c = 0.01$ до 0.40 г/дл и различным значением кислотности среды (рН=1.68, 4.01, 4.07, 5.80, 6.20, 7.40). Определены температурные и концентрационные зависимости интенсивности рассеянного света I , оптического пропускания I^* , гидродинамических радиусов R_h рассеивающих объектов, а также вклад S_i каждого типа рассеивающих частиц в суммарную интенсивность светорассеяния (Рисунок 1). Полученные результаты имеют принципиальное значение для определения перспектив применения привитых сополимеров в качестве систем контролируемого высвобождения лекарств, так как количественно описывают поведение их макромолекул в условиях, близких к физиологическим.

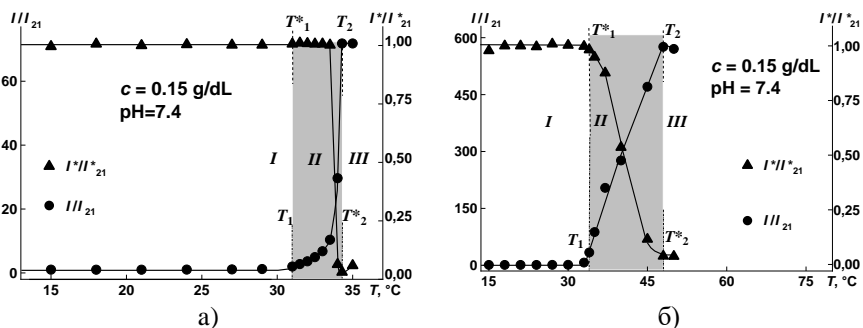


Рисунок 1. Зависимости относительных величин интенсивности рассеянного света I/I_0 (1) и оптического пропускания I^*/I_0^* (3) от температуры для сополимера ХС-прив-ПНИПААм (а) и Геп-прив-ПНИПААм (б) в фосфатно-солевом буферном растворе. I_0 и I_0^* – интенсивность светорассеяния и оптическое пропускание при 21°C, соответственно.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 19-73-10045 (синтез сополимеров RAFT-полимеризацией и их исследование) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проекты АААА-А19-119100490016-4, синтез и исследование ХТ-прив-ПДЭААм).

Амфифильные мультикомпонентные молекулярные щетки на основе полиимида

И.В. Иванов, А.В. Кашина, Н.Н. Богорад, Т.К. Мелешко, А.В. Якиманский
Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук,
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: gangspil@gmail.com

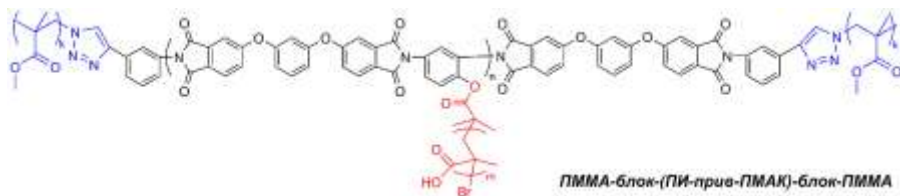
С развитием контролируемой/живой радикальной полимеризации синтез полимеров сложной архитектуры с четко-определенной структурой привлек значительный интерес в течение последних нескольких десятилетий. Синтезировано множество полимеров различной топологии (линейные блок-сополимеры, полимерные щетки, звездообразные полимеры, сверхразветвленные полимеры) в связи с их перспективностью и широким применением для медицины, биохимии и микроэлектроники.

Среди полимеров сложной архитектуры значительный интерес представляют молекулярные щетки – особый тип привитых сополимеров регулярного строения с плотно привитыми узкодисперсными боковыми цепями. Вследствие компактной разветвленной структуры и устойчивой цилиндрической формы, молекулярные щетки стали уникальным классом наноструктурированных полимеров.

Большая серия синтезированных к настоящему времени молекулярных щеток представляет собой щетки с разнородными гомополимерными основной и боковыми цепями, придающими сополимеру амфифильные свойства. Однако в последние годы интенсивно развиваются методы синтеза и исследование более сложных щеточных структур, включающих более двух типов полимерных блоков с различным типом их сочетания, получивших название мультикомпонентные щетки. Такие молекулярные щетки сложной архитектуры редко удается синтезировать в рамках одного способа прививки и метода полимеризации и все активнее разрабатываются подходы, основанные на комбинации различных методов синтеза. Для реализации этого подхода перспективным является использование гетерофункциональных инициаторов, в которых изначально содержатся несколько типов функциональных групп разной природы, способных параллельно или последовательно инициировать каждый из процессов, и каждая функциональность является селективной для различного механизма полимеризации.

Данная работа посвящена разработке подходов к синтезу и характеристике мультикомпонентных щеток смешанной линейно-щеточной топологии АВА-типа (ПММА-блок-(ПИ-прив-ПМАК)-блок-ПММА) с центральным блоком В – молекулярных щеток с основной полиимидной (ПИ) цепью и боковыми

цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК) и А – периферийными линейными цепями полиметилметакрилата (ПММА) путем сочетания метода радикальной полимеризации с переносом атома (atom transfer radical polymerization, ATRP) с высокоэффективными реакциями «клик»-химии, а именно Cu(I)-катализируемым циклоприсоединением азидов и алкинов (copper-catalyzed azide–alkyne cycloaddition, CuAAC).



Для получения целевых щеток разработана методика синтеза гетерофункциональных полиимидных макроинициаторов, содержащих в каждом звене ATRP-инициирующие группы и способные участвовать в «клик»-реакции концевые алкинильные группы. На полученных инициаторах с использованием комбинации методов ATRP и «клик»-химии были синтезированы амфифильные мультикомпонентные щетки ПММА-блок-(ПИ-прив-ПМАК)-блок-ПММА. Сначала с помощью ATRP в контролируемом режиме синтезировали периферийные цепи полиметилметакрилата с последующей функционализацией их азидными группами. Затем с помощью метода «клик»-химии эти цепи прививали к концевым алкинильным группам гетерофункционального инициатора. Введение гидрофильных боковых цепей в блок В осуществляли способом «прививка от» методом ATRP в несколько стадий через промежуточное образование регулярно привитого форполимера с боковыми цепями поли(*трет*-бутилметакрилата) (ПТБМА). На последней стадии в результате кислотного гидролиза ТБМА звеньев боковых цепей получали мультикомпонентные щетки с гидрофильными звеньями полиметакриловой кислоты в боковых цепях.

На основе данных ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии проведена количественная характеристика синтезированных разветвленных сополиимидов. В результате исследования кинетики полимеризации метакрилатов и определения молекулярно-массовых характеристик продуктов этих реакций разработаны условия контролируемого синтеза амфифильных мультикомпонентных молекулярных щеток смешанной линейно-щеточной топологии.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (Мегагрант Правительства Российской Федерации, договор № 14.W03.31.0022).

Флокуляция модельных дисперсных систем модифицированным цитрусовым пектином

Е.С. Кашина, В.Е. Проскурина, А.П. Рахматуллина, Ю.Г. Галяметдинов
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический
университет», Казань, Россия
e-mail: shabrova.93@mail.ru

Исследования, направленные на разработку новых типов флокулирующих материалов на основе природных полимеров, являются актуальными в связи с возрастающими требованиями к экологической безопасности. Материалы природного происхождения перспективны во всех сферах человеческой деятельности благодаря их широкой распространенности в природе, доступности, уникальным структурным особенностям и низкой стоимости. Природные полисахариды являются крупным классом соединений, обладающих физико-химическим и структурным разнообразием, имеющие в своем составе различные функциональные группы и находят применение в различных промышленных областях, таких как пищевая, кондитерская, биомедицинская, фармацевтическая, косметическая, химическая промышленность и изготовление бумаги. Однако большинство полисахаридов в их нативной форме демонстрируют неудовлетворительные результаты из-за их неконтролируемой скорости гидратации, изменчивой растворимости в воде, реологических изменениях при хранении, рН-чувствительности, набухании и возможности заражения микроорганизмами. Для ликвидации этих недостатков проводится модификация полисахаридов путем введения различных функциональных групп, что позволяет адаптировать их структуру посредством различных химических реакций: сшивание, карбоксиметилирование, цианоэтилирование, этерификация и другие. Наиболее привлекательным способом, при котором одна или несколько боковых цепей полимеров соединяются химически с основной полимерной цепью через ковалентные связи является реакция сополимеризации полисахаридов. Структурные модификации полисахаридов могут изменять их физико-химические свойства, реологические свойства, гидрофильную способность, заряд полимера, агрегационное состояние молекулярных цепей, флокулирующую активность и способность к комплексообразованию. В связи с этим, модифицированные природные полисахариды могут использоваться в качестве биосорбентов, флокулянтов и деэмульгаторов в технологиях водоподготовки и переработки сточных вод, а также разделения и концентрирования клеточных суспензий и других биокolloидов [1].

В настоящей работе на количественном уровне оценена эффективность

цитрусового пектина и его модифицированного образца на модельных дисперсных системах – суспензиях SiO₂ и TiO₂ в водной и водно-солевой (NaCl) средах в режиме свободного оседания. При рассмотрении особенностей флокуляции использовали суспензию SiO₂ со средним радиусом частиц $\bar{R} = 1,9 \cdot 10^{-6}$ м и плотностью $\rho = 1,92 \cdot 10^3$ кг/м³ и TiO₂ со средним радиусом частиц $\bar{R} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ м и плотностью $\rho = 3,59 \cdot 10^3$ кг/м³. Физико-химические свойства поверхности раздела фаз у частиц, стабильные характеристики по средним размерам и полидисперсность по размерам определили выбор данных дисперсных систем в качестве модельных. В работе использовали цитрусовый пектин с молекулярной массой M 23000, степенью этерификации 10% («Sigma-Aldrich», Германия).

С целью расширения ассортимента флокулирующих систем была проведена модификация природного полисахарида – цитрусового пектина методом химической модификации с участием катионного мономера – (1,2-эпоксипропил) триэтиламмоний хлорида [2]. Модификацию проводили в две стадии, на первом этапе получали катионный мономер – (1,2-эпоксипропил)триэтиламмоний хлорида, реакцию проводили при постоянном перемешивании в течение 3 ч при температуре 0÷5°С. На втором этапе проводилась модификация полисахарида катионным мономером в ходе которой протекают радикальные и ионные реакции с участием реакционноспособных гидроксильных групп.

Для идентификации строения модифицированного цитрусового пектина были получены и сравнены между собой спектры исходного цитрусового пектина и модифицированного образца методом ИК-спектроскопии. Для модифицированного цитрусового пектина основные изменения наблюдаются в области валентных колебаний О–Н-групп (максимум при 3361 см⁻¹) и колебаний карбоксильных групп. Так же отсутствует полоса с максимумом поглощения при 1746 см⁻¹, отнесенная к валентным колебаниям карбонильной группы в эфирной форме. Полосы поглощения, свидетельствующие о наличии свободных карбоксильных групп COO⁻, проявляются при 1636 и 1474 см⁻¹. Модифицированный цитрусовый пектин был охарактеризован по молекулярной массе M и концентрации ионогенных звеньев β равных соответственно M 38000 и $\beta = 45$ мол. %.

Для оценки седиментационной устойчивости дисперсных систем в присутствии полимера в качестве количественного критерия использовали интегральный флокулирующий эффект D, рассчитываемый по формуле:

$$D = \frac{\bar{u}_i}{\bar{u}_0} - 1, \text{ где } \bar{u}_i, \bar{u}_0 - \text{средние скорости седиментации (расчеты}$$

проведены для фиксированных значений безразмерного параметра $\frac{m(t)}{m_{\max}} = 0,7$)

суспензии соответственно в присутствии полимерного флокулянта (концентрации C) и в его отсутствие [3].

В режиме свободного оседания изучено влияние концентрации и природы флокулирующих агентов на седиментацию частиц SiO_2 и TiO_2 в водной и в водно-солевой (NaCl) средах. С учетом отрицательного заряда частиц SiO_2 и TiO_2 (ζ -потенциал = -11 мВ) и одноименного знака заряда у индивидуального и модифицированного цитрусового пектина реализуется исключительно мостичный механизм флокуляции. Отмечено ускорение процесса седиментации частиц диоксида кремния и диоксида титана как в водной, так и в водно-солевой средах с ростом концентрации полимерной добавки. При сравнительном анализе эффективности действия индивидуального цитрусового пектина и его модифицированного образца выявлено, что модифицированный цитрусовый пектин имеет более высокие значения флокулирующего эффекта D при низких концентрациях как в водной, так и в водно-солевой средах. Это связано с тем, что модифицированный образец имеет более разветвленную структуру. Отмечено снижение вискозиметрического параметра для индивидуального и модифицированного цитрусового пектина в области низких ионных сил. При увеличении концентрации электролита, преобладающим становится эффект ослабления электростатического отталкивания между одноименно заряженными группами вдоль по цепи макромолекулы, что приводит к переходу макромолекул полимеров из развернутых к более свернутым конформациям макромолекулярных клубков. Максимальные по величине флокулирующие эффекты зафиксированы в присутствии модифицированного цитрусового пектина при отсутствии электролита в системах.

Полученный новый модифицированный цитрусовый пектин вносит существенный вклад в разработку и внедрение оптимальной технологии направленного регулирования седиментационной устойчивости сложных, многокомпонентных дисперсных систем.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 18-03-00099).

Список литературы

1. N. Kumar et. al. Bioresour. Technol (2019) 271:383
2. В. Е. Проскурина и др. Ж.прик.химии. (2017) 90:1378
3. В. Е. Проскурина и др. Вестник технол. ун-та(2019) 22:9

Синтез термо- и рН-чувствительных звездообразных полиоксазолинов и их свойства в водно-солевых растворах

Т.Ю. Кирилэ, М.П. Курлыкин, А.В. Теньковцев, А.П. Филиппов
Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук,
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: tatyana_pux@mail.ru

Синтезированы звездообразные восьмилучевые полимеры (К8А-(ПОПК-блок-ПИПО)) с калике[8]ареновым (К8А) центром ветвления и лучами, содержащими термо- и рН-чувствительный блоки (рис. 1). В качестве термочувствительного компонента использован поли-2-изопропил-2-оксазолин (ПИПО), а рН-чувствительность обеспечивает поли-3-(2-оксазолин)-пропионовая кислота (ПОПК). На первой стадии синтеза были получены звездообразные гомополимеры с карбоксиметильными группами в лучах. После этого методом пост-полимеризации были синтезированы блочные сополимеры. На второй стадии полученные полимеры были подвергнуты селективной деструкции, в результате которой в лучах сополимера количественно гидролизуются карбоксиметильные группы, в то время как амидные сохраняются. Методом ЯМР-спектроскопии показано, что соотношение ПОПК и ПИПО блоков составляет около 1/1. Для выделения лучей К8А-(ПОПК-блок-ПИПО) был подвергнут селективному гидролизу.

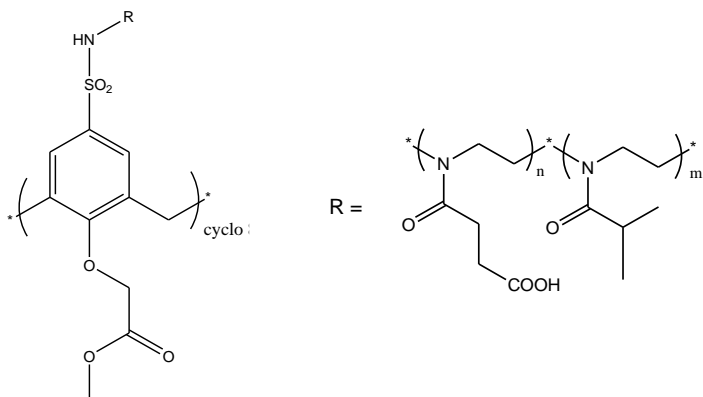


Рис. 1. Структура К8А-(ПОПК-блок-ПИПО).

Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики К8А-(ПОПК-блок-ПИПО) определены методами молекулярной гидродинамики и оптики в хлороформе, а молекулярные массы (ММ) выделенных лучей цепей -

методом ГПХ. Сопоставление ММ звезды и отщепленных лучей показало, что число лучей f_a в К8А-(ПОПК-блок-ПИПО) составляло 8.

Для К8А-(ПОПК-блок-ПИПО) гидродинамический радиус макромолекул R_h в 2.9 раза меньше длины лучей. Это позволяет предположить, что форма его макромолекул приближается к сферической. К аналогичному выводу приводит сопоставление величин характеристической вязкости изученной звезды $[\eta]_{\text{star}}$ и линейных поли-2-алкил-2-оксазолинов $[\eta]_{\text{lin}}$ [1] : $[\eta]_{\text{star}}/[\eta]_{\text{lin}} = 0.32$. Это больше теоретической величины $[\eta]_{\text{star}}/[\eta]_{\text{lin}} = 0.20$, предсказанной для восьмилучевых звезд с короткими лучами [2], и практически совпадает с $[\eta]_{\text{star}}/[\eta]_{\text{lin}} = 0.34$, соответствующей звездам с длинными лучами [3]. Кроме того, $[\eta]$ для К8А-(ПОПК-блок-ПИПО) близка к характеристической вязкости для звездообразного полистирола с К8А ядром с близкой ММ [4]. В работе [4] показано, что восьмилучевые звездообразные макромолекулы характеризуются низкой асимметрией формы и повышенной плотностью.

Процессы самоорганизации макромолекул К8А-(ПОПК-блок-ПИПО) в водных растворах изучены методами статического и динамического рассеяния света и турбидиметрии. Кислотность среды изменялась от $\text{pH} = 2.4$ до 12.2, а концентрация полимера лежала в интервале от $c = 0.0010$ до 0.015 г/см^3 .

При $21 \text{ }^\circ\text{C}$ в водных растворах К8А-(ПОПК-блок-ПИПО) обнаружены две моды с гидродинамическими радиусами R_f (быстрая мода) и R_s (медленная мода). Среднее значение $\langle R_f \rangle$ совпадает с гидродинамическим размером R_h молекул К8А-(ПОПК-блок-ПИПО). Следовательно, быстрая мода отражает диффузию отдельных макромолекул. За медленную моду ответственны агрегаты, образование которых обусловлено взаимодействием гидрофобных К8А ядер. Кроме того, важную роль в агрегации играют блоки ПОПК. Их растворимость ухудшается в кислой среде, и, соответственно наблюдается зависимость R_s от pH : в диапазоне pH от 12.5 до 3.5 размеры агрегатов медленно увеличиваются с уменьшением pH , а при низких значениях pH радиус R_s резко возрастает.

Температуры начала T_1 и окончания T_2 фазового расслоения снижаются с повышением кислотности среды (рис. 2). При $\text{pH} > 5$ T_1 и T_2 изменяются незначительно, и при высоких pH их значения приближаются к $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Отметим, что при соответствующей концентрации T_1 и T_2 для звездообразного восьмилучевого ПИПО с К8А ядром на $7 - 9 \text{ }^\circ\text{C}$ ниже [5]. Это улучшение растворимости К8А-(ПОПК-блок-ПИПО) в нейтральных и основных средах по сравнению с гомополимером обусловлено наличием кислотного блока. С другой стороны, наличие блока ПОПК приводит к тому, что значения T_1 и T_2 уменьшаются с увеличением кислотности, и при $\text{pH} < 2$ сополимер К8А-(ПОПК-блок-ПИПО) не растворяется в воде.

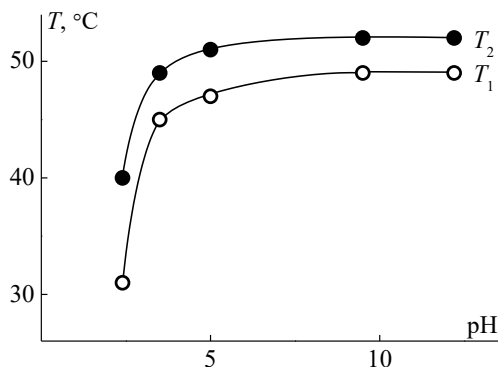


Рис. 2. Зависимости температур T_1 и T_2 от кислотности среды для К8А-(ПОПК-блок-ПИПО) при концентрации $c = 0.0050$ г/см³.

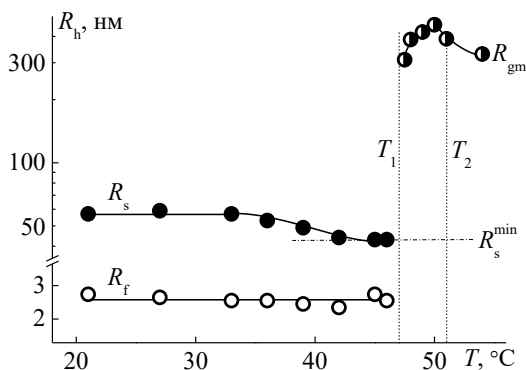


Рис. 3. Температурные зависимости R_f и R_s для раствора К8А-(ПОПК-блок-ПИПО) при концентрации $c = 0.0050$ г/см³ и $\text{pH} = 5.0$.

Как видно на рис. 3, гидродинамический радиус R_f не изменяется при нагревании, радиус R_s агрегатов медленно уменьшается в диапазоне от 21 °С до температуры начала фазового перехода T_1 , при которой он достигает минимального значения R_s^{min} . Относительное изменение R_s , и на него не влияет ни концентрация полимера, ни кислотность среды: среднее значение отношения $R_s^{\text{min}}/R_s^{(21)} = 1.4 \pm 0.1$ ($R_s^{(21)}$ – гидродинамический радиус агрегатов при 21 °С). Таким образом, увеличение степени дегидратации цепей ПИПО при нагревании приводит к увеличению плотности агрегатов, то есть к их компактизации в результате образования меж- и внутримолекулярных водородных связей. Можно предположить, что также происходит уменьшение и размера макромолекул, однако экспериментально обнаружить

его невозможно из-за низких значений R_f . Компактизация является не единственным процессом, происходящим в растворах звездообразного К8А-(ПОПК-блок-ПИПО). Об этом свидетельствует то, что при нагревании растворов в интервале от комнатной температуры до T_1 вклад S_s агрегатов в суммарное светорассеяние увеличивается. Этот факт указывает на увеличение относительной доли агрегатов в растворе.

При $T > T_1$ агрегация становится преобладающим процессом в растворах К8А-(ПОПК-блок-ПИПО). В них формируются гигантские надмолекулярные структуры с радиусом R_{gm} , а макромолекулы и агрегаты с радиусом R_s перестают фиксироваться (рис. 3). Гидродинамический радиус R_{gm} гигантских надмолекулярных структур при температуре T_1 достигает нескольких сотен нанометров. При нагревании в интервале от T_1 до T_2 значение R_{gm} увеличивается, а выше T_2 наблюдается уменьшение размера агрегатов, что отражает дальнейшую компактизацию макромолекул.

Таким образом, нами синтезирован новый термо- и рН-чувствительный восьмилучевой звездообразный К8А-(ПОПК-блок-ПИПО) с соотношением блоков ПОПК и ПИПО, близким 1:1. Показано, что в органическом растворителе лучи достаточно сильно свернуты. Установлено, что при низких температурах в водно-солевых растворах К8А-(ПОПК-блок-ПИПО) помимо макромолекул присутствуют агрегаты, которые образуются в результате взаимодействия гидрофобных ядер. Температуры фазового расслоения не зависели от рН в основных средах ($\text{pH} > 9$) и сильно снижались с увеличением кислотности среды.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00356_a).

Список литературы

1. M. Grube M et al. *Macromolecules* (2018) 51:1905
2. M. Daoud, J. P. Cotton *J. Phys.* (1982) 43:531
3. B. Zimm, W. H. Stockmayer *J. Chem. Phys.* (1949) 17:1301
4. M. A. Simonova et al. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* (2019) 24:87
5. A. I. Amirova et al. *Colloid. Polym. Sci.* (2015) 293:239

Гидрогели на основе полимерной смеси хитозан/поливиниловый спирт для контролируемого выхода лекарственных веществ при лечении ран

А.И. Ковтун, А.Г. Мисюра

Институт прикладных проблем физики и биофизики НАН Украины, Киев,
Украина

e-mail: anna-kovtun@ukr.net

Хитозан находит широкое применение в биомедицинской инженерии благодаря уникальным характеристикам, таким как нетоксичность, антимикробные и биоактивные свойства. Макромолекула хитозана состоит из связанных случайным образом β -(1 \rightarrow 4)-D-глюкозаминовых и N-ацетил-D-глюкозаминовых звеньев. Для улучшения физико-механических свойств хитозановых ранозаживляющих покрытий в их состав вводят другие полимеры. Например, поливиниловый спирт (ПВС), благодаря своей биосовместимости, используется для получения гидрогелей биомедицинского применения, в том числе и в комбинации с хитозаном. С целью регулирования адсорбционной способности гидрогелей, десорбции лекарственных веществ из них, продолжительности использования проводят ковалентную сшивку полимеров.

В качестве сшивающих реагентов используют фталевый и янтарный диангидриды, диэпоксиды, краун-эфиры, дивинилсульфон, альдегиды различного строения: глутаровый альдегид (ГА), генипин, формальдегид, ацетальдегид, глиоксаль, олигоэтиленгликоль и др. ГА наиболее легко реагирует с аминогруппами, но присутствие в образцах сшитого хитозана продуктов кротеновой конденсации ГА [1, 2], ограничивает использование системы хитозан - алифатический диальдегид в биомедицинских целях. В этой связи весьма актуальным является поиск новых сшивающих реагентов, способных, подобно ГА, эффективно реагировать с хитозаном и поливиниловым спиртом с образованием гидрогелей, но, не образуя при этом олигомерных продуктов.

Перспективным в этом случае является использование диальдегидов, полученных в результате периодатного окисления моносахаридов, полисахаридов, гликозаминогликанов и др. Например, диальдегид карбоксиметилцеллюлозы (ДКМЦ) показал хорошие результаты в сшивании гидрогелей желатина [3], поливинилового спирта [4], карбоксиметилхитозана [5], хитозана [6]. Полученные гели обладали лучшей термостабильностью, набухаемостью и цитосовместимостью в сравнении с гелями, сшитыми глутаровым альдегидом.

Целью данной работы было получение гидрогелей на основе смеси хитозан/поливиниловый спирт с использованием ДКМЦ в качестве сшивающего агента, изучение их физико-химических характеристик, кинетики выхода лекарственных веществ, а также возможности применения при лечении ран.

В данной работе использовали поливиниловый спирт с молекулярной массой 20 kDa, хитозан с молекулярной массой 75 kDa и степенью деацетилирования 70%, натрия карбоксиметилцеллюлозу (Na- КМЦ) с молекулярной массой 20 kDa.

ДКМЦ получали путем периодатного окисления Na-КМЦ в 3% водном растворе при pH 4,7 при концентрации окислителя NaIO_4 0,5 М и температуре 25 °С в течение 2,5 ч.

Для приготовления гидрогеля использовали 3 мас.% раствор хитозана в молочной кислоте, 10 мас.% раствор поливинилового спирта, глицерин, диальдегид карбоксиметилцеллюлозы – в качестве сшивающего агента, а также лидокаин и диоксидин в качестве лекарственных компонентов. Содержание ДКМЦ в смеси варьировали 0,01 – 0,20 мас.%. Смесь компонентов перемешивается в течение 15 минут и выливается в форму для формирования гидрогелевой пластины. Процесс пленкообразования протекает на открытом воздухе в течение 4-х суток при температуре 20 – 25 °С. Полученные гелевые пластины – гибкие, эластичные.

Для образцов гидрогелевых пластин определяли сорбционную способность при одностороннем контакте с физиологическим раствором. По мере роста содержания ДКМЦ в смеси сорбционная способность снижалась от 1,596 г/г до 0,800 г/г.

Равновесную степень набухания при полном погружении образца в физиологический раствор определяли по формуле:

$$\alpha_p = (W_s - W_d) / W_d$$

где α_p – степень набухания; W_d и W_s – масса образца сухого и максимально набухшего соответственно, г.

Гели с низким содержанием ДКМЦ характеризуются более высокими значениями степени набухания (до 210%), которая начинает снижаться после 200 минут нахождения геля в физиологическом растворе. Уменьшение степени набухания свидетельствует о частичном растворении полимерной матрицы. В случае гидрогеля с максимальной концентрацией ДКМЦ степень набухания возрастает до 150% с увеличением времени выдержки в физиологическом растворе и выходит на плато. Относительная паропроницаемость для исследуемых гелей через 24 ч. составляла 17 – 20%.

Кинетику выхода лекарственных препаратов из гидрогелей, отличающихся количеством входящего в их состав ДКМЦ, определяли спектрофотометрически на спектрофотометре «Спекорд М-40».

Из рис.1 видно, что увеличение концентрации ДКМЦ приводит к уменьшению скорости выхода лекарственных веществ. Скорость десорбции лекарственных компонентов максимальна в первые два часа, количество десорбированного за это время вещества составляет 87% для лидокаина, 86% для диоксилина - из гелевых пластин с меньшим содержанием ДКМЦ (1), и 73% для лидокаина, 69% для диоксилина - из гелевых пластин с большим содержанием ДКМЦ (2). Более медленная десорбция при увеличении концентрации ДКМЦ может быть связана с ростом количества сшивок полимерной сети и уменьшением размеров пор геля, через которые происходит выход лекарственных веществ.

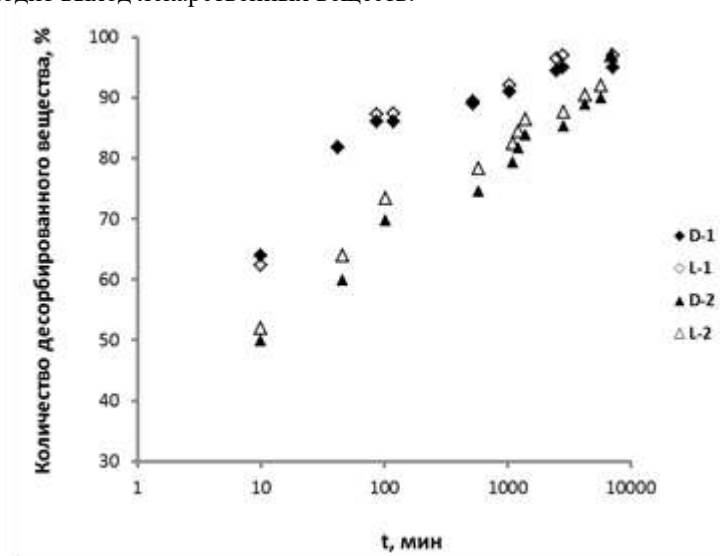


Рис. 1. Кинетика десорбции лидокаина (L-1, L-2) и диоксилина (D-1, D-2) из гидрогелей с содержанием ДКМЦ 0,05 мас.% (1) и 0,20 мас.% (2).

Для анализа кинетики десорбции лекарственных препаратов из гелей использовали уравнение Фика:

$$\frac{M_t}{M} = kt^n$$

где (M_t/M) - отношение количества вещества, выделившегося в модельную среду, к максимальному количеству вещества, t - время десорбции, мин., n - показатель степени, характеризующий природу транспорта вещества в системе, k - характеристическая константа для гидрогеля.

В соответствии с [7] диффузия вещества во внешнюю среду соответствует закону Фика, если $n < 0,5$. В том случае, когда носитель является сильно

набухающим полимером или существуют взаимодействия между активным веществом и матрицей, $0,5 < n < 1$. Кинетические параметры n и k были рассчитаны из графиков в логарифмических координатах $\lg(M_t/M) = f(\lg(t))$:

$$\lg\left(\frac{M_t}{M}\right) = \lg k + n \lg(t)$$

Определенные значения n для различных лекарственных препаратов составили менее 0,5. Это свидетельствует о том, что кинетика десорбции подчиняется закону Фика и происходит за счет диффузии через поры геля.

Экспериментальное исследование ранозаживляющего действия разработанных гидрогелей выполнялось при участии специалистов Института физиологии им. А.А. Богомольца НАН Украины под руководством д.б.н., проф. Янчия Р.И. Изучение лечебного действия исследуемых гидрогелей проводили на линейных (или беспородных) белых крысах весом 150-200 г. Эксперимент проводили на моделях искусственного операционного раневого поражения и ожогового поражения. Крысам в межлопаточной области формировали кожные раны, размером 2,0x2,0 см. Наложение повязок гелей начинали с первых суток после нанесения раны. Для сравнительного контроля использовались образцы ранозаживляющих повязок 3М™ Медипор плюс Пад (Германия) и Aqua-Gel® KIKGEL (Poland). Использование при лечении ран гидрогелевой пластины поливиниловый спирт/хитозан ускоряет процессы образования и созревания фагоцитов, ее эпителизации. Хитозан, являясь полисахаридом животного происхождения, способствует миграции и значительному увеличению содержания в ране макрофагов: число этих клеток, по сравнению с контрольными ранами, на 3-и сутки увеличивается в 1,32 раза, а на шестой день - в 2,36 раз. Период наиболее активной резорбции хитозана совпадает с максимальным числом макрофагов в ране. Макрофаги, выделяя специфические монокины, стимулируют пролиферацию эндотелиоцитов и фибробластов, синтез последними коллагеновых и неколлагеновых белков, ускоряет течение пролиферативной стадии раневого процесса, фиброзирование и ремоделирование ткани.

Список литературы

1. V.Crescenzi et al. *Biomacromolecules* (2003) 4:1045
2. П. А. Перминов Канд. дисс. (2007)
3. M. Changdao et al. *Food Hydrocolloids* (2012) 27:22
4. L. Münster et al. *Carbohydrate Polymers* (2018) 198:181
5. X. Jiang et al. *Carbohydrate Polymers* (2016) 137:632
6. T. G. Asere et al. *Reactive and Functional Polymers* (2019) 141:145
7. Datta A. India: B.E.University of Pune (2007) 107 p.

Синтез нанокompозитов диоксида церия с полиимидами

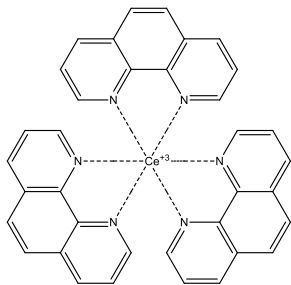
Е.Л. Краснопева¹, Е.Ю. Меленевская¹, А.Ю. Марфичев², А.В. Якиманский¹,
О.С. Иванова³, А.Е. Баранчиков³, В.К. Иванов³

¹ Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия,

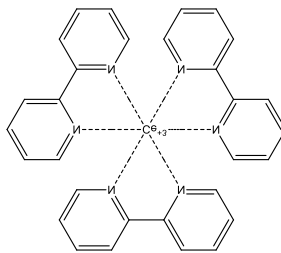
² Радиевый Институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия,

³ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук, Москва, Россия,
e-mail: opeeva@gmail.com

Приготовление нанокompозитов полиимидов с диоксидом церия сталкивается с трудностями, связанными с диспергированием готовых частиц диоксида церия до нанометровых размеров. Мы разработали способ введения в полиимидные пленки формируемых *in situ* наночастиц CeO₂. Для этого сначала были получены комплексы Ce³⁺ с фенантролином (комплекс 1) и 2,2'-дипиридином (комплекс 2) с помощью реакции Ce(NO₃)₃ · 6H₂O в растворе этилового спирта с этими лигандами, взятыми в трехкратном мольном избытке по отношению к нитрату церия.



Комплекс 1



Комплекс 2

Реакцию проводили при перемешивании при 80°C в течение 3 часов. Выпавший светло-желтый осадок отфильтровывали на фильтре Шотта (№ 40), промывали двумя порциями этилового спирта по 10 мл и сушили на воздухе в течение 48 часов. Выход составил ~80%.

Далее, к 1 г 10% раствора полиаминокислоты в N,N-диметилацетамиде при перемешивании прибавляли 0,03 г комплекса 1 или 2 и перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. К полученной композиции, при перемешивании, добавили 0,12 г (0,25%) раствора KOH в N,N-диметилацетамиде с целью вызвать окисление Ce³⁺ до CeO₂, которое эффективно происходит только в присутствии щелочи. Поливом на стекло

отливали пленки полиамидокислоты, содержащие комплексы Ce^{3+} с фенантролином или 2,2'-дипиридином. С целью циклизации полиамидокислоты в полиимид и одновременного формирования наночастиц CeO_2 пленки подвергали ступенчатому прогреву с постепенным повышением температуры от 70 до 300°C.

Из рентгенограмм полученных полиимидных пленок (рисунок 1) видно наличие в них кристаллического CeO_2 .

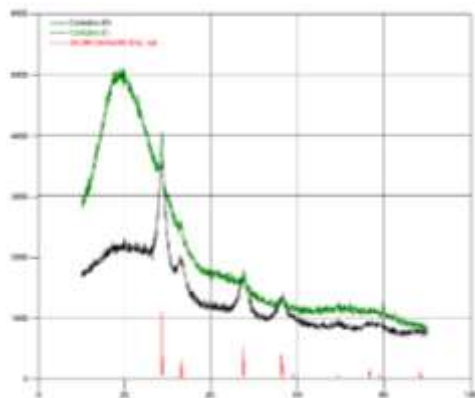


Рисунок 1. Рентгенограммы нанокомпозитных полиимидных пленок с диоксидом церия.

При этом из представленных рентгенограмм по полуширине пиков кристаллического диоксида церия можно оценить средний размер его наночастиц как 15 и 6 нм, в случае использования для *in situ* формирования наночастиц CeO_2 комплексов Ce^{3+} с фенантролином и 2,2'-дипиридином, соответственно.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 18-13-00305).

Полиэлектrolитные гидрогели на основе карбоксилированного полиакриламида в качестве активного вещества в аккумуляторах холода

Л.П. Круль^{1,2}, Г.В. Бутовская², Е.В. Гринюк^{1,2}, М.В. Ласминская¹

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,

²Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь,
e-mail: krul@bsu.by

Для обеспечения сохранности ряда практически важных объектов (донорских органов, скоропортящихся продуктов и т.п.) при их транспортировке используют специальные емкости, содержащие аккумулятор холода. Последний представляет собой гибкий герметичный контейнер из полимерного материала, заполненный жидким активным веществом, которое способно охлаждаться до отрицательных температур, оставаясь при этом в том же агрегатном состоянии. В качестве активного вещества могут быть использованы водные растворы различных спиртов, неорганических солей, полимеров (чаще всего натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы /Na-КМЦ), а также полиэлектролитные гидрогели (ПЭГГ) [1].

Альтернативой Na-КМЦ являются синтетические полиэлектролиты, в частности функционализированные полиакриламиды (ФПАА), к числу которых относится карбоксилированный полиакриламид (КПАА). Макромолекулы КПАА построены из ионогенных звеньев, содержащих карбоксилат-ион. В НИИ физико-химических проблем и на кафедре высокомолекулярных соединений БГУ предложены различные способы получения ФПАА и ПЭГГ на их основе [2–10]. При получении ФПАА используется как традиционный вариант синтеза полимеров методом радикальной сополимеризации смесей водных растворов акриловых мономеров в присутствии вещественных водорастворимых инициаторов, так и принципиально новый, осуществляемый во фронтальном режиме [7–10]. Для получения КПАА более эффективными оказались способы, основанные на полимераналогичных превращениях промышленно выпускаемых акриловых полимеров – полиакриламида (ПАА) и полиакрилонитрила (ПАН) [2–6]. Сырьем для промышленного производства КПАА и ПЭГГ на их основе стал терполимер акрилонитрила с метилакрилатом и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислотой. Этот полимер выпускается в г. Новополоцке (Республика Беларусь) на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан» в виде ПАН волокна нитрон Д. Производство КПАА организовано в г. Борисове (Республика Беларусь) в ОАО «Лесохимик», а препаратов

растениеводческого назначения на его основе, в том числе ПЭГГ – в ООО «ШАУЭР ГРУПП» (г. Минск, Республика Беларусь).

Однако сведения об использовании КПАА в качестве активного вещества в аккумуляторах холода в доступных нам источниках отсутствуют.

Цель настоящей работы – получение первичных данных, необходимых для выбора разновидности КПАА, которая способна обеспечить необходимую эффективность охлаждающего действия аккумулятора холода.

Для достижения поставленной цели на данном этапе исследования необходимо было предложить простой метод первичной оценки эффективности водно-полимерных систем в качестве потенциально активного вещества аккумулятора холода и провести сравнительную оценку смесей Na-КМЦ и КПАА с водой.

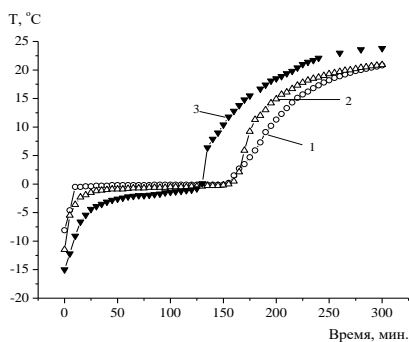
Материалы и методы. 45 мл воды или ПЭГГ помещали в полиэтиленовый флакон с завинчивающейся крышкой. Использовали питьевую водопроводную воду, а также 4 %-ные водные растворы Na-КМЦ и КПАА. Na-КМЦ марки Blanose™ 7M31F PH производства компании Ashland Specialty Ingredients (США) представляла собой порошок молочно-белого цвета, растворимый в воде. Согласно паспортным данным, вязкость 2 %-ного водного раствора продукта составляла 1,5–3,1 Па·с, средневесовая молекулярная масса 395 кДа [11]. КПАА в виде препарата ВРП–3 (марка А по ТУ РБ 00280198.024–99) производства ОАО «Лесохимик» (Республика Беларусь) представлял собой высоковязкий раствор желтоватого цвета с содержанием сухого продукта, равным 48 мас. % [12].

Датчик электронного термометра марки HI 98501 (производитель – HANNA Instruments, диапазон измерения от – 50 до + 150 °С) помещали во флакон с жидким содержимым через специально просверленное отверстие в крышке. Затем флакон помещали в морозильную камеру бытового холодильника Атлант ХМ-6024-031 (производитель – ЗАО «Атлант») и выдерживали в течение 12 ч, после чего извлекали и оставляли при комнатной температуре. Через каждые 5 мин оценивали внешний вид и проводили измерения температуры содержимого флакона.

Результаты исследования и их обсуждение. Независимо от того, какая именно жидкость помещалась во флакон (вода или водный раствор полимера), после 12 ч пребывания в морозильной камере холодильника она замораживалась, т.е. переходила из жидкого агрегатного состояния в твердое. При этом вода без добавок Na-КМЦ или КПАА полностью превращалась в лед, тогда как замороженные водные растворы исследованных полимеров представляли собой двухфазную систему (кристаллы льда были отделены друг от друга жидкостью).

Температура замороженного содержимого флаконов существенно различалась в зависимости от наличия полимера и его химической природы.

Так, температура замороженной воды составляла минус 8,1 °С, 4 %-ного водного раствора Na-КМЦ – минус 11,5 °С, а 4 %-ного водного раствора КПАА – минус 15,0 °С.



1 – вода, 2 – Na-КМЦ, 3 – КПАА

Рисунок. Зависимость температуры замороженной водно-полимерной смеси от продолжительности выдерживания при 26 °С

Температура содержимого флаконов после их извлечения из морозильной камеры росла ступенчато (рисунок). Температура индивидуальной замороженной воды за первые 10 минут наблюдения поднималась с минус восьми почти до нуля °С, после чего сохранялась на этом уровне в течение 2,5 часов (рисунок, кривая 1). Содержимое флакона при этом представляло собой смесь льда с жидкой водой. Спустя 2,5 часа лед полностью растаивал, и температура жидкой воды начинала постепенно приближаться к комнатной.

Подобная картина наблюдалась и для замороженного раствора Na-КМЦ в воде (рисунок, кривая 2). Спустя 2,5 часа после извлечения флакона из морозильной камеры в ней оставался только водный раствор полимера, температура которого так же постепенно приближалась к температуре окружающей среды. Временная зависимость температуры размораживаемого раствора КПАА в воде (рисунок, кривая 3) отличается от аналогичных зависимостей для индивидуальной воды и раствора Na-КМЦ в воде тем, что переход температуры, выраженной в °С, в область положительных значений начинается примерно на 0,5 часа раньше.

Наибольший интерес для количественной оценки охлаждающей способности замороженной воды или исследуемых водно-полимерных систем имеет площадь поверхности рисунка, которая в области отрицательных температур ограничена кривыми зависимости температуры содержимого флакона от времени и прямыми, параллельными осям абсцисс и ординат и проходящими соответственно через температуру, равную нулю °С, и время, также равное нулю. Величину этой площади можно измерить в градусах, умноженных на единицу времени, например в °С×мин. В прикладном смысле эту величину можно считать пропорциональной хладоемкости воды или водно-полимерной системы и принять ее в качестве количественной характеристики эффективности вещества как активного вещества аккумулятора холода. Результаты такой оценки исследованных объектов представлены в таблице.

Видно, что введение добавок Na–КМЦ и КПАА в воду в количестве 4 г сухого полимера на 96 г воды приводит к увеличению хладоемкости воды примерно в 2 и 4 раза соответственно.

Таблица 1. Эффективность Na–КМЦ и КПАА в качестве потенциально активных веществ в аккумуляторах холода

Потенциально активное вещество в водно-полимерной системе	Хладоемкость	
	$^{\circ}\text{C} \times \text{мин} \times \text{г}^{-1}$	относительная
–	1,72	1,00
Na–КМЦ	4,00	2,33
КПАА	6,84	3,98

Заключение. Предложен метод первичной оценки эффективности водно-полимерных систем в качестве потенциально активного вещества аккумулятора холода, основанный на определении временной зависимости температуры предварительно замороженной смеси вода-полимер в ходе ее нагревания до комнатной температуры. Показано, что эффективность КПАА почти вдвое выше по сравнению с Na-КМЦ.

Список литературы

1. Аккумулятор холода [Электронный ресурс]. – 2018. – URL: <https://akbinfo.ru/stati/akkumuljator-holoda.html> (дата обращения 28.01.2020)
2. Л. П. Круль и др. Вестник АДС «Радтех-Евразия» (1992) 2:83
3. L. P. Krul et al. Polymer Bulletin. (2000) 45:159
4. Л. П. Круль и др. Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. (2000) 1:103
5. Л. П. Круль и др. Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. (2000) 2:90
6. Л. П. Круль и др. Ж. прикл. химии. (2003) 76:1006
7. Е. В. Гринюк и др. Журн. прикл. химии. (2014) 87:1841
8. О. Г. Дук и др. Свиридовские чтения: Сб. ст. (2015) 11:210
9. Е. В. Гринюк Полимерные материалы и технологии (2017) 2:48
10. Е. О. Соломевич и др. Полимерные материалы и технологии (2019) 5:63
11. Blano^{se}TM sodium carboxymethylcellulose. Chemistry: Cellulosics [Электронный ресурс]. – 2018. – URL: <https://www.ashland.com/industries/pharmaceutical/oral-solid-dose/blano-se-sodium-carboxymethylcellulose> (дата обращения 04.01.2020)
12. Л. П. Круль и др. Труды БГУ. Серия «Физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем». Специальный выпуск. (2008) 3/2:46

Оценка запаса жизнеспособности препрега

И.А. Латышевич, Е.И. Гапанькова

Государственное научное учреждение «Институт физико-органической химии национальной академии наук Беларуси», Минск, Республика Беларусь
e-mail: irinalatyshevitch@gmail.com

Использование возобновляемого сырья является весьма актуальным для синтеза различных химических продуктов. Постепенный переход на использование в качестве исходных реагентов соединений на основе растительного сырья является важной тенденцией в химии эпоксидных олигомеров и смол. В настоящее время композиционные материалы широко применяются для развития современных технологий. Создание композиционных материалов с необходимым комплексом свойств зависит от большого количества физико-механических факторов. Особая роль принадлежит полимерной матрице в качестве основы для армированных пластиков. Современная промышленность требует разнообразия эпоксидных связующих с широким спектром свойств. Институтом осуществляется разработка препрегов – готовых для переработки однослойных армирующих наполнителей, предварительно пропитанных специальным разработанным связующим в неотвержденном состоянии. Последнее представляет собой композицию на основе эпоксидной смолы, отвердителя, растворителей (разбавителей), пластификаторов и других материалов, вводимых с целью придания необходимых технологических и эксплуатационных свойств конечному материалу.

Для получения препрегов было разработано связующее. Для разработки связующего были проведены скрининговые исследования по синтезу отвердителя на основе терпеноидномалеиновой смолы. Отвердитель представляет собой стеклообразную аморфную массу от светло-желтого до коричневого цвета. Серия экспериментов позволила подобрать состав связующего с использованием разработанного отечественного отвердителя. Конечная рецептура включает следующее соотношение исходных компонентов, мас. ч.: эпоксидная смола – 36,7–41,9; отвердитель – 24,5–28,0; комплексный растворитель – 19,3–28,8; модифицирующие добавки – 10–10,8. Функциональность полученного связующего определялась по жизнеспособности препрегов на его основе путем оценки изменения массы последнего после растворения в органических растворителях согласно ГОСТ Р 56796 (метод А). Испытанию подвергались препреги, полученные в период с августа 2019 г по июль 2021 г. (условия хранения образцов минус 5°С). Опытным путем доказано, что спустя 24 мес после хранения происходит полное вымывание связующего из препрега, что подтверждает высокую жизнеспособность разработанных материалов.

Влияние строения анионитов ФИБАН на их сорбционные свойства по диоксиду серы

Г.В. Медяк, А.А. Шункевич, А.П. Поликарпов, В.В. Пансевич, З.И. Акулич
Институт физико-органической химии НАН БЕЛАРУСИ, Минск, Беларусь
e-mail: shunkevich@ifoch.bas-net.by, fiban@ifoch.bas-net.by

Диоксид серы является одним из основных и наиболее вредных компонентов загрязнения атмосферного воздуха. Общее количество выбрасываемого в атмосферу диоксида серы составляет около 70 млн. т в год. В странах СНГ установлены следующие предельно допустимые концентрации диоксида серы: в рабочей зоне – 10 мг/м³, максимальная разовая – 0,03 мг/м³; среднесуточная – 0,005 мг/м³. Современными средствами очистки воздуха от кислых газов являются фильтры, оснащенные волокнистыми ионообменными материалами [1]. Так, для санитарной очистки в системах вентиляции и кондиционирования от газообразных и паровых загрязнений кислой природы используются фильтры с анионообменными материалами ФИБАН АК-22, ПАНИОН, МИОН. Они рекомендованы в качестве последней степени очистки после освобождения воздуха от пыли и аэрозолей при начальных концентрациях газообразных загрязнений не более 5-7 ПДК. Еще более жесткие требования к содержанию диоксида серы предъявляют предприятия электронной, фармацевтической, специальных цехов пищевой промышленности. Для глубокой очистки воздуха «чистых комнат» на этих производствах используют нетканый материал ФИБАН А-5. Этот анионит работоспособен при относительно низких влажностях воздуха (40-45%), что является необходимым условием использования материалов по данному назначению. К настоящему времени в ИФОХ НАН БЕЛАРУСИ разработаны новые волокнистые иониты с повышенной сорбционной емкостью, способные поглощать диоксид серы при относительной влажности воздуха до 30% [2, 3].

Цель настоящей работы состояла в определении факторов, оказывающих влияние на сорбционную емкость и работоспособность волокнистых материалов ФИБАН по диоксиду серы в условиях низкой влажности воздуха. Поскольку равновесные и кинетические характеристики ионообменных сорбентов зависят от их влагосодержания в условиях заданной влажности газо-воздушного потока [1, 4, 5], исследовали как сорбцию диоксида серы, так и паров воды на ионитах с функциональными группами разной природы. В качестве объектов исследования использовали образцы ионитов ФИБАН с аминогруппами различной основности: слабоосновные аниониты АК-22, А-5 и А-11, а также сильноосновные аниониты А-6 и А-12, полученные алкилированием А-5 и А-11 (таблица 1).

Таблица 1 – Физико-химические характеристики анионитов ФИБАН

Тип анионита	Функциональные группы	ОЕ, мг-экв/г		W, г H ₂ O/г ионита
		по аминогр.	по COOH	
АК-22 нетканый	=NH, –NH ₂ –COOH	4,23	1,10	0,66
А-5 нетканый	≡N, =NH –COOH	3,89-4,20	0,50-0,51	1,39
А-6 нетканый	≡N ⁺ Cl ⁻ , ≡N –COOH	3,15	0,38	1,04
А-11 штапель	≡N, =NH	5,11	0	0,87
А-12 штапель	≡N ⁺ Cl ⁻ , ≡N –COOH	3,89	0,05	0,57

ОЕ – обменная емкость, W – набухание.

Влагоемкость ионитов определяли изопиестическим методом. В результате исследования (таблица 2) установлено, что наименьшей способностью поглощать воду из окружающего воздуха обладает анионит ФИБАН АК-22, содержащий первичные и вторичные аминогруппы в своем составе.

Таблица 2 – Поглощение паров воды анионитами ФИБАН

Тип анионита ФИБАН	φ = 20%		φ = 43%		φ = 64%	
	Q, %	K ³ , моль/экв	Q, %	K ³ , моль/экв	Q, %	K ³ , моль/экв
АК-22 нетканый	11,2	1,16	17,3	1,81	23,8	2,48
А-5 нетканый	13,6	1,66	20,0	2,44	33,2	3,81
А-6 нетканый	13,3	2,09	20,0	3,13	29,7*	4,67*
А-11 штапель	13,1	1,42	19,0	2,06	30,7	3,33
А-12 штапель	13,7	1,93	20,9	2,95	28,6	4,03

W – набухание, φ – относительная влажность газо-воздушного потока,

Q, – поглощение паров воды, %, * – поглощение воды при φ = 58%.

Для ионитов, в составе которых содержатся третичные (А-5, А-11) или третичные и до 70% четвертичных аминогрупп (А-6, А-12), абсолютные величины поглощения воды очень близки во всем диапазоне значений относительной влажности воздуха. Если же рассчитать эквивалентный коэффициент влагоемкости K³, который определяется как число молекул воды, приходящееся на одну функциональную группу в анионите, то различия между ионитами становятся очевидными (таблица 2). Чем выше

основность анионита, тем больше его влагоемкость, выраженная в молях воды на эквивалент функциональной группы.

Исследование процесса сорбции осуществляли в динамических условиях при скорости газо-воздушного потока $v = 0,065$ м/сек, соответствующей скорости прохождения воздуха через системы газоочистки, начальной концентрации диоксида серы $C_0 = 28 - 45$ мг/м³, в 3–4 раза превышающей величину ПДК, и температуре 18-20°С. Сорбенты испытывали в виде штапеля и нетканых материалов, предварительно переведенных в бикарбонатно-основную форму. Суть эксперимента заключалась в пропускании воздуха, увлажненного до заданной величины, с контролируемым содержанием SO₂ через сорбционную ячейку с анионитом известной массы. Высота сорбционного слоя составляла 2,5÷3,5 мм. Анализ содержания диоксида серы проводили потенциометрическим титрованием серной кислоты, образующейся в результате пропускания сернистого газа через поглотительную склянку с ~1,3% раствором перекиси водорода, до точки эквивалентности.

Показано (таблица 3), что нетканый материал, полученный на основе слабоосновного анионита ФИБАН АК-22, очищал воздух от диоксида серы, начиная с $\varphi = 54\%$, когда вблизи каждой функциональной группы ионита находилось две молекулы воды.

Таблица 3 – Сорбционные характеристики анионитов ФИБАН

Тип анионита	φ , %	СЕ, мг-экв/г			$t_{пдк}$, час
		до $C/C_0 = 0,1$	до ПДК	до насыщ.	
АК-22 нетканый	37	0,02	0,07	0,13	0,2
	45	0,05	0,13	0,48	1,2
	54	1,23	1,61	2,02	11,0
А-5 нетканый	36	0,75	1,00	1,73	5,0
	40	1,11	1,25	1,37	8,1
	45	1,98	2,10	2,21	15,8
А-6 нетканый	30	1,05	1,32	1,63	9,5
	37	1,42	1,74	1,87	12,0
	45	1,47	1,55	1,62	10,2
А-11 штапель	30	0,97	1,23	1,40	9,0
	40	1,88	2,60	3,12	20,0
	45	2,66	3,33	3,81	23,0
А-12 штапель	30	0,45	0,50	0,58	3,6
	40	0,53	0,98	1,33	8,0
	45	0,91	1,43	1,82	10,0

СЕ – сорбционная емкость, $t_{пдк}$ – время до проскока ПДК.

Материалы ФИБАН А-5 и А-11 с третичными аминогруппами работоспособны при $\varphi = 35$ и даже 30%. Однако время защитного действия ФИБАН А-11 в несколько раз выше, чем ФИБАН А-5, что может быть связано с различной природой третичных аминогрупп: производных диметилдипропилентриамин или диметиламинопропиламина.

Аниониты ФИБАН А-6 и А-12, полученные алкилированием анионитов ФИБАН А-6 и А-12, способны поглощать диоксид серы в условиях еще более низкой влажности воздуха, однако их сорбционная емкость и время удерживания значительно меньше во всем исследованном диапазоне φ (таблица 3, рисунок 2).

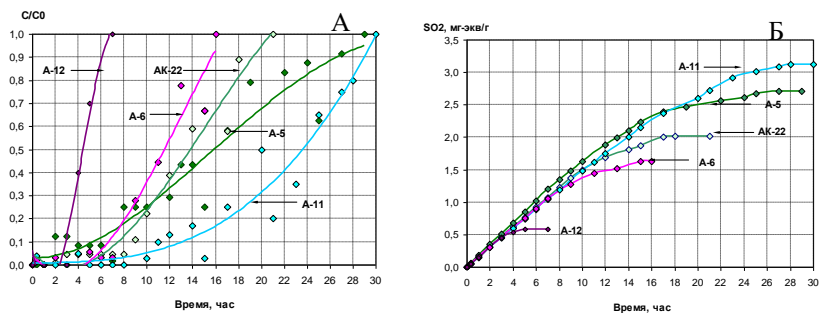


Рисунок 2 – Кривые проскока (А) и сорбции (Б) диоксида серы на волокнистых анионитах ФИБАН при относительной влажности воздуха, обеспечивающей достижение эффективного коэффициента влагоемкости $K^0 = 2$: АК-22 – 54%, А-5 – 36%, А-6 – 30%, А-11 – 40%, А-12 – 30%.

В результате исследований установлено, что с ростом основности полиакрилонитрильных волокнистых анионитов ФИБАН растет и количество молекул воды, приходящееся на одну функциональную группу. Это приводит к тому, что сильноосновные сорбенты способны поглощать диоксид серы при более низких значениях относительной влажности газо-воздушного потока. В то же время невысокая динамическая емкость этих сорбентов ограничивает возможность их применения в фильтрах глубокой очистки воздуха, где регенерация сорбентов во время работы не предусмотрена. В настоящее время наиболее эффективными сорбентами SO_2 являются специально разработанные аниониты ФИБАН А-11, отличающиеся высокой сорбционной емкостью и глубиной очистки от диоксида серы в широком диапазоне влажности газо-воздушного потока.

Список литературы

1. А. И. Вулих, А. А. Аловяйников, Г. А. Никандров. Ионный обмен; под ред. М. М. Сенявина– М, 1981, – С. 214-229
2. С. Д. Филиппович и др. Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук (2014) 21:81
3. А. А. Шункевич и др. Сб. докладов XII Международной конференции «ПЫЛЕГАЗООЧИСТКА-2019» (2019) :62
4. Г. П. Бузанова и др. Теория и практика сорбционных процессов (1976) 11:102.
5. Б. М. Кац и др. ЖПХ (1989) 62(2):289

Влияние особенностей строения основной цепи полисахаридов-носителей лекарств на их периодатное окисление

В.В. Мендрюль¹, С.А. Цирульников³, Т.С. Серегина¹, Е.В. Ивановская¹,

И.А. Деревнин¹, А.С. Перегудов², В.А. Дятлов¹

¹РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия,

²ИНЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, Россия,

³НИЦЭМ им. Н.Ф.Гамалеи, Москва, Россия,

e-mail: vik.mendrul@yandex.ru

Особое место среди полисахаридных полимеров-носителей занимает карбоксиметилцеллюлоза. Обладая комплексом уникальных свойств, включающим биосовместимость, биоразлагаемость и невысокую стоимость, ее используют в фармацевтической и косметической индустрии, производстве бытовой химии и строительных материалов, а также пищевой промышленности. Водным растворам на ее основе присуща вязкость, псевдопластичность и тиксотропность. Действенность применения карбоксиметилцеллюлозы определяется химическим строением элементарных звеньев полимера. Карбоксиметилирование более 40% ангидроглюкозных звеньев целлюлозы позволяет получить образцы, хорошо растворимые в воде и слабых растворах щелочей, причем с увеличением степени карбоксиметилирования возрастает вязкость, за счет внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей с гидроксильными группами незамещенных циклов.

В промышленности натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы получают обработкой целлюлозы монохлоруксусной кислотой в щелочной среде. Процесс изготовления проходит в несколько стадий и занимает длительное

время, помимо целевой реакции получения КМЦ возможно протекание побочных реакций гидролиза с разрывом основной цепи целлюлозы и снижением ее молекулярной массы, а также ацилирования с образованием межцепных сшивок, увеличением молекулярной массы и образованием групп, входящих в основную цепь КМЦ. Такой полимер называют кросскармеллозой.

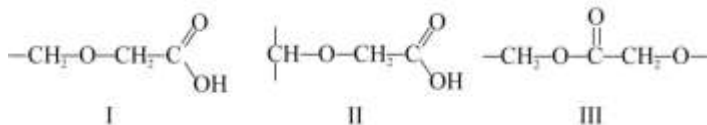
Другими побочными продуктами синтеза являются примеси гликолевой кислоты и гликолида, присутствие которых в продукте крайне не желательно для пищевого и фармакологического применения.

Производные КМЦ применяются в качестве носителей и модификаторов природных и синтетических биологически активных веществ и фармакологических субстанций. Наиболее распространенным методом получения реакционно-способных производных является метод периодатного окисления по реакции Малапрада, с использованием периодата натрия, ввиду его недорогой стоимости и хорошей растворимости в воде. Только незамещенные и монозамещенные по 6-му положению ацилированные ангидроглюкозные звенья могут вступать в реакцию периодатного окисления. Все остальные типы звеньев остаются инертным балластом.

На первом этапе исследования анализ наличия примесей гликолида и гликолевой кислоты в образцах КМЦ фармакологического качества, производства компании Ashland, продемонстрировал их отсутствие в детектируемых количествах.

Для установления точного химического строения цепи полимера спектры записывали в режимах JMODECHO $^1\text{H}, ^1\text{H-COSY}$, $^1\text{H}, ^{13}\text{C-HSQC}$ и $^1\text{H}, ^{13}\text{C-NMBC}$. Результатом исследований явилась разработка метода количественного определения соотношения замещенных звеньев по положениям C6, C2 и C3 в образцах КМЦ различных марок методами 1D 2D ЯМР спектроскопии.

Все исследованные образцы, независимо от степени карбоксиметилирования, содержали три типа карбоксильных групп. Первый тип соответствует карбоксиметилированию по C6 ангидроглюкозного звена структура I. Второй соответствует карбоксиметилированию в цикл ангидроглюкозного звена по положениям C2 и C3 с образованием структуры II. Третий соответствует ацилированию по положению C6 ангидроглюкозного звена с образованием структуры III.



Список литературы

1. M. Ferro et. al. Carbohydr. Polym. (2017) 169:16
2. W. Wang et. al. Bioact. Mater. (2017) 1:24
3. H. Kono et. al. Carbohydr. Polym. (2016) 146:1
4. M. Ferro et. al. Carbohydr. Polym. (2017) 169:16
5. V. A. Dyatlov et. al. Int. Polymer Sci. Tech. (2015) 42:19

Очистка сточных вод от красителей метиленового синего и бриллиантового зеленого гидрогелем на основе сополимера акриламида-N-лимонной кислоты

С.А. Мирзалимова, И.Б. Гулямова, М.Г. Мухамедиев

Национальный Университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Ташкент,
Узбекистан

e-mail: mirzalimova_sabi@mail.ru

Красители, используемые в текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности, являются основным источником загрязнения сточных вод и характеризуются высокой токсичностью, вызывая ухудшение состояния экосистемы. В последнее время наблюдается значительный интерес к использованию модифицированных полимеров, имеющих в своем составе различные функциональные группы для частичного или полного удаления красителей [1]. Синтез гидрогеля на основе полиакриламида и лимонной кислоты, а также его сшивание формалином позволяет получить сшитый полимер с тремя карбоксильными группами в боковой цепи.

В данной работе оценивалась результативность сорбции катионных красителей, таких как метиленовый синий и бриллиантовый зеленый гидрогелем сополимера акриламида с акриламида-N-лимонной кислотой. Исследования проводились в статических условиях при различных температурах, концентрацию поглощаемых компонентов определяли спектрометрическим методом. Для оценки сорбционных характеристик была изучена кинетика сорбции красителей метиленового синего и бриллиантового зеленого. В результате экспериментов было определено, что концентрация красителя бриллиантового зеленого в процессе адсорбции снижается с 20 мг/л до 7 мг/л, метиленового синего - с 20 мг/л до 6 мг/л. Установлено, что эффективность сорбции растворов красителей гидрогелем увеличивается с возрастанием температуры.

Таким образом, очистка вод от метиленового синего и бриллиантового зеленого путем адсорбции гидрогелем на основе сополимера акриламида-N-лимонной кислоты дают возможность уменьшить концентрацию красителей на 75%.

Список литературы

1. M. S. Sajab et al. *Bioresource technology* (2011) 102(15):7237

Механоактивированные композиционные материалы на полимерной основе

Е.В. Овчинников, Т.Ф. Григорьева, Е.И. Эйсымонт, А.Е. Овчинников

¹Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь,

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: ovchin_1967@mail.ru

Механическая активация (МА) – это хорошо известный метод с доисторических времен, когда во время измельчения различного типа материалов могли возникнуть реакции физико-химические реакции случайно. Например, при обработке такого природного материала как кремнь, при производстве из него изделий для переработки изделий растительного и животного сырья, производства различного типа оружия. В дальнейшем данный материал, как и технология воздействия на него нашли активное применение при производстве первых огнестрельных вооружений, в частности, ружей и пистолетов.

Первые записи о систематических исследованиях механохимии были зарегистрированы Спринг и Леа в конце 19 века. Тем не менее, Оствальд ввел впервые термин «механохимия», чему была посвящена научная работа вышедшая в 1919 г.

Механическая активация обычно проводится на различных типах мельниц. Первыми прототипами мельниц были ступа и пестик, которые изготавливались из различного типа материалов, исходя из требований твердости к измельчаемому материалу. Во времена промышленной революции процесс измельчения твердых пород значительно облегчилось благодаря изобретения привода паровой машины (после 1850 г.), таким образом появились шаровые или вальцовые мельницы. Вертикальные валковые мельницы были созданы между 1900 и 1920 годами, а в середине

20 века автогенные и полусамозмельченные мельницы. Первая истирательная мельница была изобретена Сегвари примерно в 1930 году, которая представляла собой низкоскоростную вертикальную мельницу с мешалкой. Высокоскоростная мельница с мешалкой была представлена примерно в 1990 году.

Для описания процессов, происходящих при измельчении твердых тел Тиссен предложил модель «магма-плазма» (Thiessen и др., 1967). Согласно этой теории многие процессы возбуждения возникают из-за механической энергии, характеризующейся разными временами релаксации (Baláz, 2008). Суть данного наиболее распространенного метода заключается в рассмотрении действия одиночного удара о твердую поверхность. В зависимости от энергетического воздействия при ударе возможно протекание следующих процессов: экзоэмиссия электронов; образование микроочага плазмы, вызванного повышением температуры в точке удара; искажение структуры поверхности.

Механическая активация и механическое легирование являются основными методами для создания дополнительной высокой добавленной стоимости при производстве композиционных материалов из различных веществ. Данный метод является экологически безвредным и относится к «зеленым» технологиям, позволяя в большинстве случаев заменить активацию материалов с применением вредных растворителей.

Многочисленные статьи и обзоры, посвященные вопросам механохимии, в большинстве своем, сосредоточены на изложении материала по диспергированию веществ, однако фактически не затрагивают фазовое превращение твердого материала, которое сильно зависит от технологии и конструкции применяемого оборудования. Более того, процессы, связанные со структурными превращениями являются ключевыми, которые можно использовать для управления механохимическими реакциями, чтобы реализовать потенциал метода по сознательному созданию дизайна получаемого продукта, т.е. осуществлению инженерии частиц. На рисунках 1 – 3 представлены типичные рентгенограммы смесей материалов, получаемых после механоактивации.

На представленных дифрактограммах полимерного композита основные рефлексы каолинита сохраняются, уменьшается лишь их интенсивность: $d_1 = 7,17\text{Å}$ ($I/I_s = 100$), $d_2 = 3,57\text{Å}$ ($I/I_s = 80$) и $d_3 = 3,37\text{Å}$ ($I/I_s = 35$) (d_1 , d_2 , d_3 – межплоскостные расстояния соответствующих рентгеновских рефлексов; I , I_s – интенсивность исследуемого и максимального рефлекса соответственно). Рефлексы полимерных материалов налагаются на серию рефлексов каолинита в области $d = 4,47 - 3,74$, поэтому нельзя судить о каких-либо изменениях параметров рефлексов полимерных материалов.

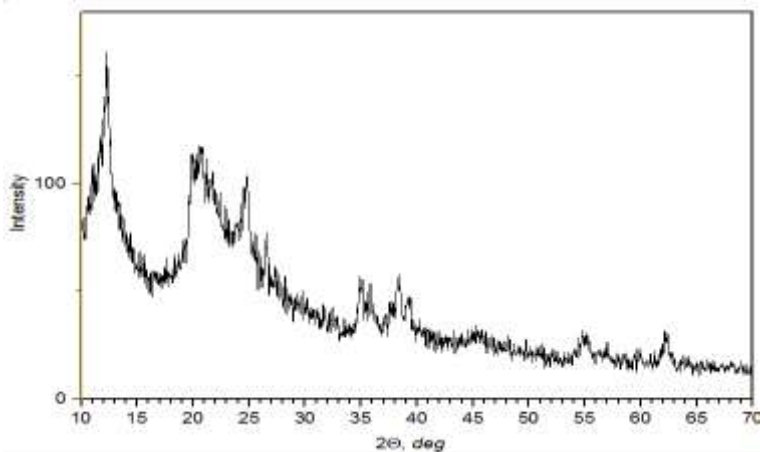


Рисунок 1 – Рентгенограмма механоактивированных композиционных порошковых материалов системы «поливинилпирролидон ПВП + каолинит»

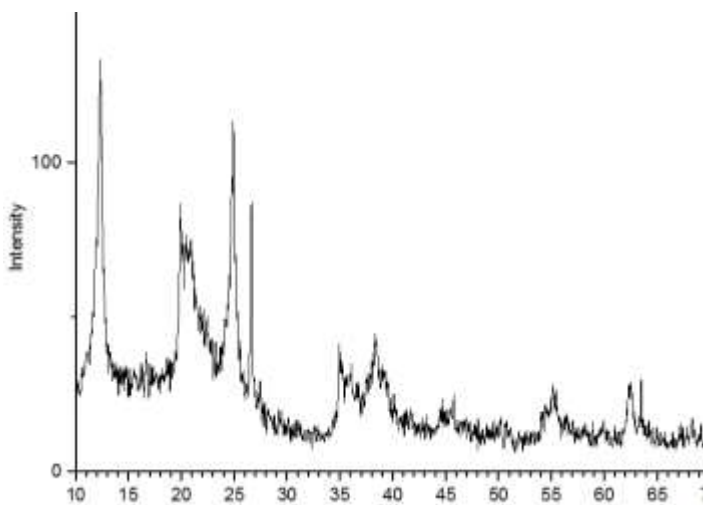


Рисунок 2 – Рентгенограмма механоактивированных композиционных порошковых материалов системы «поливинилбутираль ПВП + каолинит»

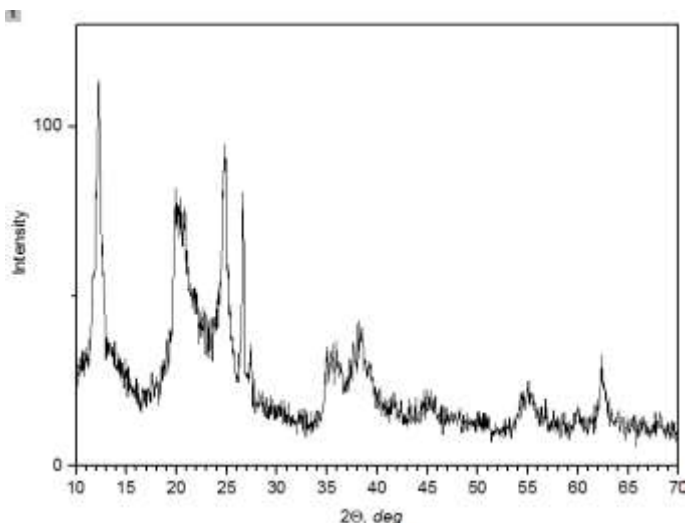


Рисунок 3 – Рентгенограмма механоактивированных композиционных порошковых материалов системы «поливиниловый спирт + каолинит»

Однако наблюдается перераспределение интенсивностей в рентгенограммах исследуемых материалов, что может свидетельствовать о структурных изменениях в исследуемых механоактивированных нанокмпозиционных порошковых материалах. Уменьшение интенсивности рефлексов каолинита в случае механоактивации смеси «поливинилпирролидон ПВП + каолинит» свидетельствует об аморфизации кристаллитов данной смеси. Это обусловлено более длительными временами механоактивации порошков исследуемого материала по сравнению с системами «поливинилбутираль ПВП + каолинит», «поливиниловый спирт + каолинит».

Проведенные исследования по изучению строения частиц, получаемых с применением механоактивации, показали, что формируемые частицы как органического, так неорганического строения существенно отличаются друг от друга в зависимости от технологических режимов обработки и от применяемых исходных полуфабрикатов.

Исследования по изучению структуры механоактивированных силикатных частиц с полимерными материалами показало, что с увеличением времени и режимов механоактивации происходит аморфизация структуры, получаемых композиционных силикат-полимерных материалов, изменяется габитус микрочастиц. В ходе механоактивации возрастают параметры, соответствующие повышению активности получаемых композиционных частиц.

Список литературы

1. Т. Ф. Григорьева и др. Доклады Российской академии наук.(1995) 341(1):66.
2. В. А. Лиопо и др. Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. (2017) 7(1):122 .
3. Е. В. Овчинников Прогрессивные технологии и системы машиностроения (2019) 3(66): 38
4. В. А. Лиопо и др. Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. (2018) 8(3):70.
5. В. М. Бузник и др. Металлополимерные наноккомпозиты. (получение, свойства, применение) – Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2005. 260 с.

Структура нанопибриллярной целлюлозы из различного сырья

В.А. Петров, Н.В. Аверьянова, Н.В. Кузнецова, М.Р. Гибадуллин
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия
e-mail: ptrv@kstu.ru, natalia.v.averianova@gmail.com

Ключевые слова: нанопибриллярная целлюлоза, наноразмерность, структура целлюлозы.

Методом атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа и диэлектрической спектроскопии проведена оценка структуры нанопибриллярной целлюлозы, полученной из различного сырья.

Введение

На сегодняшний день целлюлоза является самым распространенным возобновляемым полимером, её широко используют в различных отраслях промышленности. Целлюлоза имеет сложную надмолекулярную структуру, для которой характерна ярко выраженная фибриллярность. Потенциал использования надмолекулярной структуры целлюлозы с технологической точки зрения, в сочетании с её доступностью и возобновляемостью, даёт возможность целлюлозе стать кандидатом для разработки и устойчивого развития инновационных технологий получения высококачественных

материалов, основанных на применении диспергированных до наноразмерного уровня элементов структуры [1, 2].

Различные способы воздействия на целлюлозосодержащее сырьё приводят к получению ультра- и наноразмерных целлюлозных частиц, отличающихся как по геометрическим характеристикам, так и по структуре [3]. В настоящее время существует несколько способов получения наноцеллюлозы с использованием механических процессов, таких как: фибриляция при высоком давлении, размалывание/рифайнеры, криотехнология, высокоинтенсивный ультразвуковой метод получения и микрофлюидизация. В целом, эти процессы основаны на высоких скоростях сдвига, которые вызывают поперечное расщепление вдоль продольной оси микрофибриллярной структуры целлюлозы, с образованием наноцеллюлозы. Поскольку направление и интенсивность протекающих при этом процессов зависит от состава и надмолекулярной структуры исходных целлюлозосодержащих материалов, то основной задачей данной работы являлось исследование структурных особенностей нанофибриллярной целлюлозы, полученной из различного сырья [4-7].

Экспериментальная часть

Объекты исследования. В качестве исходного материала для получения НФЦ были использованы белая древесная целлюлоза ГОСТ 9571-89, льняное волокно и хлопковая целлюлоза ГОСТ 595-79.

Все образцы целлюлоз подвергались предварительному измельчению на режущей мельнице *Pulverisette 15*. После измельчения готовилась 0,5 % масс. суспензия целлюлозы в воде, которая подвергалась фибриляции методом высокоинтенсивной механической обработки на аппарате высокого давления *APV2000-Lab*. Давление фибриляции составляло от 90 до 100 МПа.

Методы исследования. Для исследования морфологии поверхности целлюлозных образцов использовали атомно-силовой микроскоп фирмы *Multimode AFM* (с V контроллером *Nanoscope*). Все изображения получали в режиме *ScanAsyst* при комнатной температуре на воздухе. При сканировании использовались прямоугольные кантилеверы *RTESP* (*Veeco*) с силиконовыми зондами, радиус кривизны зонда 10-13 нм. Микроскопические изображения получали с разрешением 512x512 точек на кадр при скорости сканирования 1 Гц.

Исследования аморфно-кристаллической структуры НФЦ и целлюлозы проводили с помощью широкоугольного рентгеновского рассеяния на рентгеновском дифрактометре *Rigaku Ultima IV* с использованием Cu -излучения, при скорости съемки 1 град/мин, шаге 0,01 град и углах сканирования 6-50 град. Обработка полученных дифрактограмм проводилась с помощью пакета программ *PDXL*.

Диэлектрические измерения в диапазоне частот 10^{-2} Гц - 10^6 Гц были выполнены с использованием широкополосного диэлектрического спектрометра, BDS Concept 80 на основе анализатора альфа-сопротивления (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG) с автоматическим контролем температуры QUATRO Cryosystem.

Результаты и обсуждение

Атомно-силовая микроскопия исследуемых образцов показала, что пучки НФЦ, полученные из различного сырья, различаются по поперечному размеру фибрилл (Рис. 1). Анализ микрофотографий с помощью специализированной программы ImageJ позволил установить, что поперечный размер фибрилл варьируется от 20 до 150 нм, а средний диаметр нанофибрилл хлопковой целлюлозы равен 48 нм, древесной - 68 нм, льняной - 135 нм. Также можно сказать, что полученные суспензии целлюлозы неоднородны. Они состоят из целлюлозных нановолокон и нановолокнистых пучков. Кроме того, суспензии содержат определенное количество более крупных фрагментов волокон и нефибриллированных волокон.

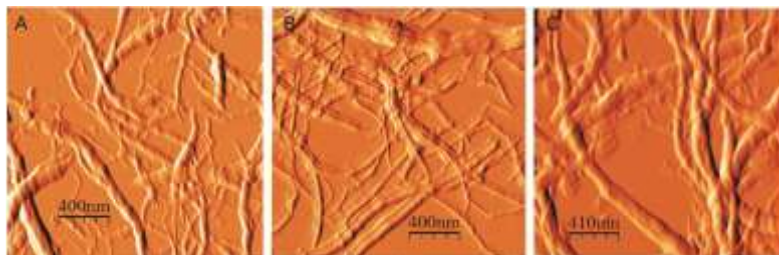


Рисунок 1 - Микрофотографии НФЦ: а) хлопковой целлюлозы; б) блененой древесной целлюлозы; в) льняного волокна

Образование более крупных нановолокнистых агломератов происходит благодаря высокой концентрации гидроксильных групп на поверхности нанофибрилл, взаимодействие которых приводит к агломерации.

Рентгеновские дифрактограммы, изображенные на рисунке 2 подтверждают типичную дифрактограмму природной целлюлозы [8]. На дифрактограммах можно выделить три пика: $2\theta = 14.8^\circ$, соответствующий плоскости (11 $\bar{0}$), 16.4° (11 $\bar{0}$) и пик на 22.8° , соответствующий плоскости (200) [9,10]. Основные рассчитанные структурные характеристики представлены в таблице 1. Пик, соответствующий $2\theta = 22.8^\circ$ (200), который дает информацию о поперечном размере фибрилл соответствует межплоскостному расстоянию 3.9 Å. Размер кристаллитов в поперечном

сечении для древесной и хлопковой НФЦ 40 и 41 Å соответственно и 53 Å для хлопковой НФЦ.

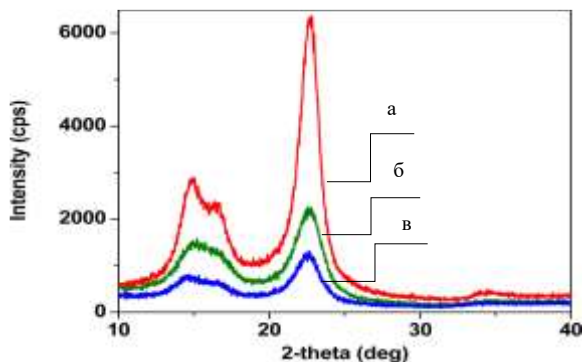


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы НФЦ:
а - хлопковая НФЦ, б – древесная НФЦ, в- льняная НФЦ

Эти значения согласуются с уже известными данными о размерах микрофибрилл в целлюлозе растений [11]. Степень кристалличности для льна и древесины ниже (76–77%), чем для хлопковой НФЦ (86%).

Таблица 1 - Основные рассчитанные структурные характеристики

Образец	Межплоскостное расстояние, Å	Размер кристаллита, Å	Степень кристалличности, %
Древесная НФЦ	3.9	40	77
Льняная НФЦ		41	76
Хлопковая НФЦ		53	86

Диэлектрическая спектроскопия использовалась для изучения состояния гидратированной воды в качестве косвенного признака для оценки общих и специфических особенностей структуры НФЦ [12, 13]. Измерения, проведенные в широком диапазоне частот (10^{-2} – 10^6 Гц) и температуре (123–293 К), выявили образование неинтерактивных кластеров воды при низком содержании воды. При высоком содержании воды были выявлены дополнительные состояния воды: вода в насыщенном стеклообразующем растворе и в массе. Было показано, что эти состояния воды определяются структурой и морфологией НФЦ.

Список литературы

1. J. D. Kubicki at al. Scientific Reports (2018) 8:13983
2. T. Zimmermann Advanced Engineering Materials J (2005) 7:1156

3. G. Chinga-Carrasco et al. *Nanoscale Research Letters* (2011) 6:417
4. В. А. Петров и др. *Вестник Казанского технологического университета* (2014) 17: 20
5. В. А. Петров и др. *Вестник Казанского технологического университета* (2013) 16:14
6. В. А. Петров и др. *Вестник Казанского технологического университета* (2013) 16:23
7. В. А. Петров и др. *Вестник Казанского технологического университета* (2011) 14:181
8. M. Abou-Sekkina et al. *Ind. Chem. Prod. Res. Develop* (1986) 25:4
9. M. Wada et al. *J. Appl. Polym. Sci.* (1993) 49:1491
10. M. Wada et al. *J. Cellulose* (1997) 4:3
11. S. Pérez, K. Mazeau, Conformations, structures, and morphologies of celluloses. In S. Dumitriu (Ed.). *Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility*. Marcel Dekker (2005)
12. Т. Н. Исхаков и др. *Вестник Казанского технологического университета* (2012) 15:16
13. I. Lunev et al. *Carbohydrate Polymers* (2019) 225:115217

Исследование поведения термочувствительных сшитых поли-2-изопропил-2-оксазолинов методами реологии и светорассеяния в воде

С.В. Родченко¹, А.И. Амирова¹, М.П. Курлыкин¹, А.В. Теньковцев¹,
I.L. Krasnou², А. Krumme², А.П. Филиппов¹

¹Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия,

²Tallinn University of Technology, Tallinn, Estonia,
e-mail: srfm.rodchenko@gmail.com

Изучение процессов гелеобразования в мицеллярных и полимерных растворах при варьируемых условиях (температура, рН, соединения с низкой молекулярной массой и т. д.) стало особенно актуальным в течение последних десятилетий благодаря широкому перспективам применения в химии пищевых продуктов, защитных материалов, доставки лекарственных средств, мембран и т.д. Данная работа направлена на изучение поведения сшитых поли-2-изопропил-2-оксазолинов в водных растворах при нагревании.

Сополимеризацию 2-изопропил-2-оксазолина проводили с тетраметилен-бис-оксазолином в качестве сшивающего агента, используя описанный ранее подход [1]. Получено шесть образцов, где концентрация сшивающего агента варьировалась от 0 до 2.5 мол. %, их характеристика проводилась методами статического и динамического рассеяния света в нитропропане.

Показано, что все образцы бимодальны, и доля быстрой компоненты значительно превышает долю медленной. Быстрая мода, по-видимому, является линейным полимером (рис. 1 (а)), в котором молекула сшивателя присоединяется с раскрытием только одного оксазолинового цикла и не является точкой сшивки. Далее взаимодействие второго цикла бисоксазолина в режиме живых цепей с концевой группой другой линейной макромолекулы приводит к образованию сшитого полимера (медленная компонента) (рис. 1 (б)).

Для исследования водных растворов образцов были использованы методы реологии, светорассеяния и турбидиметрии. В растворах с концентрацией 15 мас. % при нагревании наблюдается агрегация, которая приводит к образованию частиц двух или трех типов. Эта агрегация вызывает изменение вязкоупругого поведения и, в частности, приводит к росту динамической вязкости η . Следует отметить, что температуры начала фазового расслоения, определенные турбидиметрическим и реологическим методами, практически не изменялись в зависимости от содержания сшивателя, в то время как наблюдалась их зависимость от линейной компоненты, которая, по-видимому, определяет поведение в растворе всего образца (рис. 2).

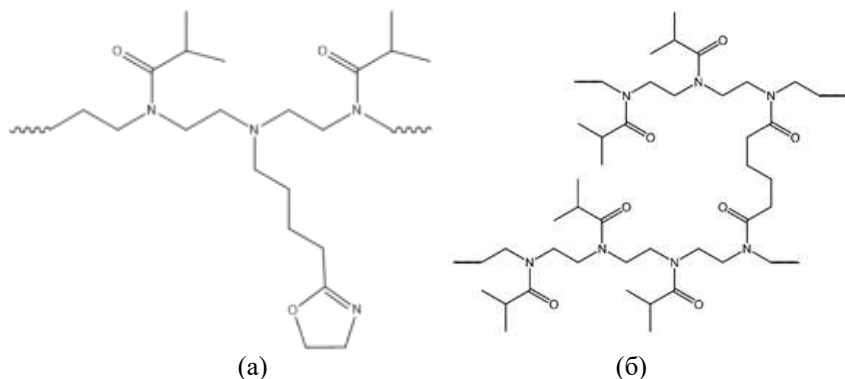


Рисунок 1. Схема линейного (а) и сшитого (б) поли-2-изопропил-2-оксазолинов.

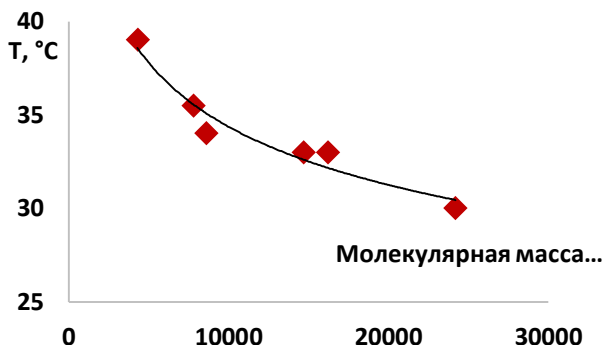


Рисунок 2. Зависимость температур начала фазового расслоения от молекулярной массы линейной компоненты.

Благодарности

Финансовая поддержка была оказана Российским научным фондом (проект № 17-73-20318).

Список литературы

1. A. Zahoranová et. al. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. (2016) 54:1548

Исследование плёнок ПЭИ/ТК в водно-спиртовых растворах методом кварцевого микровзвешивания

М.В. Романенко, К.С. Ливонович, Т.Г. Шугова

ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси», Минск, Беларусь
e-mail: romanenko.m@ichnm.basnet.by

Свойства мультислойных пленок, сформированных методом послойной сборки из неводных растворов, зависят от состава слоев и условий формирования и хранения (свойств растворителя, температуры) [1].

Закономерности набухания плёнок полиэтиленимин/таниновая кислота (ПЭИ/ТК)₅ в водно-спиртовых смесях при 22 ± 3 °C исследовали методом кварцевого микровзвешивания с мониторингом резонансного сопротивления [2]. Плёнку формировали из 1 мг/мл растворов ПЭИ и ТК в спирте на поверхности 5 МГц кварцевого резонатора в проточной ячейке прибора QCM200 SRS.

Вязкость водно-спиртовых смесей зависит от мольного процента воды, что приводит к экстремальной зависимости изменений частоты колебаний (ΔF_{solv})

и резонансного сопротивления (ΔR_{solv}) пустого резонатора (рис. 1, а), относительно которых рассчитывали ΔF и ΔR при набухании пленок (рис. 1, б). Массу пленок оценивали по уравнению Сауэрбрея [3].

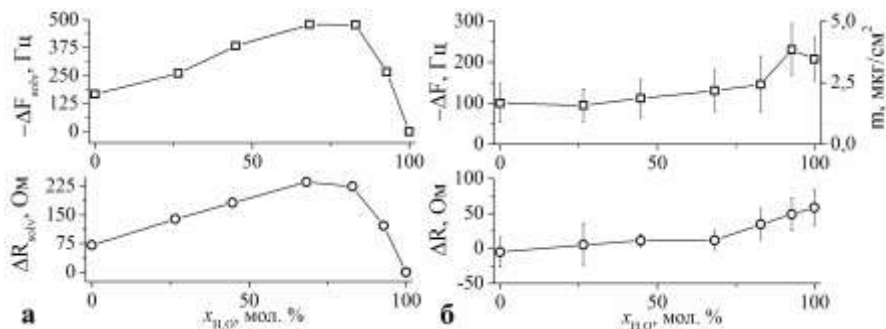


Рисунок 1 – Зависимость $-\Delta F_{\text{solv}}$ и ΔR_{solv} резонатора (а) и $-\Delta F$ и ΔR плёнки (б) от мольного процента воды в смеси

С увеличением мольного процента воды в смеси выше 68% ΔF и ΔR быстро увеличиваются, что указывает на изменение структуры пленки: набухание и увеличение шероховатости поверхности.

Список литературы

1. L. Dähne, et. al. Multilayer Thin Films (2003) 42:1088
2. S. Takeshi, et. al. Langmuir (2002) 18: 8381
3. G. Sauerbrey, Zeitschrift für Physik (1959) 155:206

Синтез аммонийсодержащих двойных олиго-, цикло- и полифосфатов трехвалентных металлов в реакциях с полифосфатом аммония

А.Ф. Селевич, Е.А. Абрамович, О.А. Ивашкевич

Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь
e-mail: selevich@bsu.by

Повышенный интерес к аммонийсодержащим двойным конденсированным фосфатам (АДКФ) металлов обусловлен тем, что некоторые соединения этого обширного класса являются эффективными антипиренами для

полимерных материалов. Так, недавние исследования, выполненные в НИИ ФХП БГУ, показали высокое огнезащитное действие двойных полифосфатов состава $(\text{NH}_4)_2\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Ni, Mg, Co, Mn, Cd, Ca}$) в композициях на основе полиамидов (в том числе стеклонеполненных), поликарбонатов и эпоксидных смол [1, 2]. При этом на примере двухвалентных металлов продемонстрировано, что полифосфат аммония NH_4PO_3 (ПФА) является перспективным реагентом для получения АДКФ, позволяющим получать не только известные соединения, но и новые, синтез которых с помощью традиционно используемых для этих целей ортофосфатов аммония различной степени замещения невозможен [1].

В настоящей работе на примере трехвалентных металлов ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Al, V, Cr, Mn, Fe, Ga}$) продолжены поиск новых АДКФ и разработка методик получения ряда известных соединений. С этой целью проведено систематическое исследование термического взаимодействия их соединений (металлы, соли, оксиды, гидроксиды) с ПФА в широком диапазоне температур и соотношений реагентов.

Методика эксперимента детально описана в [1]. В качестве исходных реагентов использованы металлические Al, V и Fe (пудра); соль ванадия(III) $\text{V}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, оксиды – $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{V}_2\text{O}_5, \text{CrO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Ga}_2\text{O}_3$; гидратированные оксиды – $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; полифосфат аммония NH_4PO_3 . Смеси заданного состава выдерживали при соответствующей температуре определенное время. Реакционную массу охлаждали, отмывали от маточного расплава водой и сушили на воздухе. Кристаллические продукты взаимодействия идентифицировали с помощью визуального микрокристаллооптического и рентгенофазового анализа. Новые вещества идентифицировали и характеризовали с помощью порошкового рентгенодифракционного, химического и синхронного термического анализа. Предварительные результаты исследования показали, что в ходе термического взаимодействия выше перечисленных реагентов с ПФА формируются три типа АДКФ трехвалентных металлов [3–7]:

олигофосфаты – дифосфаты $\text{NH}_4\text{Me}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ и трифосфаты $\text{NH}_4\text{Me}^{\text{III}}\text{HP}_3\text{O}_{10}$ (формы I и II);

циклофосфаты – циклоокта- $(\text{NH}_4)_2\text{Me}^{\text{III}}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ и циклододекафосфаты $(\text{NH}_4)_3\text{Me}^{\text{III}}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$;

полифосфаты – $\text{NH}_4\text{Me}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_4$.

При этом установлено, что кристаллизация конкретных соединений зависит от соотношения реагентов в исходной смеси, температуры и продолжительности реакции, а также от природы металлосодержащего реагента. В таблице 1 приведены условия получения индивидуальных АДКФ трехвалентных металлов (формулы впервые полученных соединений выделены курсивом).

Таблица 1. Условия получения АДКФ трехвалентных металлов в реакциях с NH_4PO_3

Соединение	Реагент	Соотношение Ме : NH_4PO_3	t , °С	время, ч
$\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$	$\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1 : 3	300	1
$\text{NH}_4\text{GaP}_2\text{O}_7$	Ga_2O_3	1 : 12	375	0,5
$\text{NH}_4\text{AlHP}_3\text{O}_{10}\text{-I}$	Al	1 : 6	300	24
$\text{NH}_4\text{VHP}_3\text{O}_{10}\text{-II}$	V_2O_5	1 : 6	300	24
$\text{NH}_4\text{CrHP}_3\text{O}_{10}\text{-I}$	CrO_3	1 : 6	300	72
$\text{NH}_4\text{FeHP}_3\text{O}_{10}\text{-II}$	Fe_2O_3	1 : 6	300	24
$\text{NH}_4\text{GaHP}_3\text{O}_{10}\text{-I}$	Ga_2O_3	1 : 6	300	48
$\text{NH}_4\text{GaHP}_3\text{O}_{10}\text{-II}$	Ga_2O_3	1 : 6	350	3
$(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$	Al	1 : 12	300	24
$(\text{NH}_4)_2\text{V}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$	V	1 : 12	300	72
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$	CrO_3	1 : 6	350	24
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$	Fe	1 : 10	300	20
$(\text{NH}_4)_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$	Ga_2O_3	1 : 16	300	48
$(\text{NH}_4)_3\text{Al}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$	Al	1 : 6	300	48
$(\text{NH}_4)_3\text{V}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$	$\text{V}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	1 : 15	350	5
$(\text{NH}_4)_3\text{Cr}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$	CrO_3	1 : 12	350	24
$(\text{NH}_4)_3\text{Fe}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$	Fe	1 : 12	325	3
$(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$	Ga_2O_3	1 : 12	300	90
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{PO}_3)_4$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	1 : 8	300	24

В таблице 2 приведены основные кристаллографические характеристики как впервые полученных соединений (формулы выделены курсивом), так и ряда известных, для которых эти характеристики в литературе отсутствуют. Анализ данных, приведенных в таблице 2, позволяет сделать вывод об изоструктурности синтезированных двойных циклоокта- и циклододекафосфатов алюминия, ванадия, хрома, железа, галлия и аммония с известными представителями семейств двойных циклоокта- $\text{M}^{\text{I}}_2\text{M}^{\text{III}}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ и циклододекафосфатов $\text{M}^{\text{I}}_3\text{M}^{\text{III}}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$ (M^{I} – одновалентный катион, M^{III} – трехвалентный катион) [8].

Данные синхронного термического анализа синтезированных АДКФ трехвалентных металлов показали, что все исследованные соединения характеризуются высокой термической стабильностью [3–7]. Все они начинают разлагаться при температуре выше 400 °С, что позволяет использовать их в качестве специальных добавок при получении композиций на основе полиамидов.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики синтезированных фосфатов

Соединение	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки					
		<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , град	<i>V</i> , Å ³	<i>Z</i>
NH ₄ GaP ₂ O ₇	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8,226(1)	9,831(1)	7,476(1)	106,06(1)	580,9	4
NH ₄ GaHP ₃ O ₁₀ -I	<i>P2</i> / <i>a</i>	11,738(3)	4,962(1)	8,782(2)	119,44(2)	445,4	2
NH ₄ GaHP ₃ O ₁₀ -II	<i>C2</i> / <i>c</i>	12,067(1)	8,407(1)	9,176(1)	112,56(1)	859,6	4
(NH ₄) ₂ Al ₂ P ₈ O ₂₄	<i>I2</i> / <i>m</i>	16,474(3)	12,370(3)	5,070(1)	96,21(2)	1027,0	2
(NH ₄) ₂ V ₂ P ₈ O ₂₄	<i>I2</i> / <i>m</i>	16,661(2)	12,444(2)	5,221(1)	95,52(1)	1077,3	2
(NH ₄) ₂ Cr ₂ P ₈ O ₂₄	<i>I2</i> / <i>m</i>	16,657(2)	12,419(2)	5,144(1)	95,21(1)	1059,6	2
(NH ₄) ₂ Fe ₂ P ₈ O ₂₄	<i>I2</i> / <i>m</i>	16,703(2)	12,410(2)	5,206(2)	95,53(2)	1076,6	2
(NH ₄) ₂ Ga ₂ P ₈ O ₂₄	<i>I2</i> / <i>m</i>	16,589(2)	12,425(1)	5,336(4)	95,60(1)	1053,0	2
(NH ₄) ₃ Al ₃ P ₁₂ O ₃₆	<i>Pa</i> $\bar{3}$	14,057(1)	–	–	–	2777,2	4
(NH ₄) ₃ V ₃ P ₁₂ O ₃₆	<i>Pa</i> $\bar{3}$	14,389(1)	–	–	–	2978,8	4
(NH ₄) ₃ Cr ₃ P ₁₂ O ₃₆	<i>Pa</i> $\bar{3}$	14,258(1)	–	–	–	2898,1	4
(NH ₄) ₃ Fe ₃ P ₁₂ O ₃₆	<i>Pa</i> $\bar{3}$	14,372(1)	–	–	–	2967,9	4
(NH ₄) ₃ Ga ₃ P ₁₂ O ₃₆	<i>Pa</i> $\bar{3}$	14,216(1)	–	–	–	2872,4	4
NH ₄ Al(PO ₃) ₄	–	17,583(1)	11,596(1)	4,957(1)	–	1010,5	4

Следует отметить также, что синтез новых АДКФ стал возможным, благодаря использованию ПФА в качестве фосфатсодержащего реагента и целенаправленному подбору соответствующих металлсодержащих соединений.

Список литературы

1. А. Ф. Селевич, О. А. Ивашкевич. Свиридовские чтения (2017) 13:161
2. А. И. Балабанович и др. Патент РБ 20800 (2017)
3. Е. А. Абрамович и др. Свиридовские чтения (2016) 12:9
4. Е. А. Абрамович и др. Свиридовские чтения (2016) 12:19
5. Е. А. Абрамович и др. Свиридовские чтения (2013) 9:11
6. L. S. Ivashkevich et al. Ceramic Transactions (2012) 233:51
7. Е. А. Абрамович и др. Свиридовские чтения (2011) 7:9
8. A. Durif. Crystal chemistry of condensed phosphates. New York (1995)

Деформационно-прочностные свойства антимикробных пленок на основе поли-L-лактоида

А.А. Федоренко^{1,2}, Г.В. Буговская², А.Г. Любимов³, Л.П. Круль^{1,2}

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,

²Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь

³Белорусский государственный технологический университет, Минск,

Беларусь,

e-mail: krul@bsu.by

Поли-L-лактоид (П-L-Л) является биодegradируемым термопластичным полиэфиром, синтезируемым из молочной кислоты, сырьем для получения которой служат возобновляемые природные источники, или из циклических димеров молочной кислоты (лактоидов) [1]. Деформационно-прочностные и прочие свойства П-L-Л (температура плавления, степень кристалличности и др.) зависят от его молекулярной массы, а также от структуры цепи, в первую очередь от содержания и последовательности чередования L и D звеньев. Кроме того, свойства конечного материала на основе П-L-Л зависят от природы и количества вводимых добавок, а также от условий его изготовления [2].

В настоящее время остро стоит проблема загрязнения окружающей среды полимерными упаковочными материалами, чрезвычайно медленно разрушающимися в природных условиях. Полилактоиды как биодegradируемые синтетические полимеры, сочетающие высокую механическую прочность с оптической прозрачностью получаемых из них пленок, наиболее перспективны как сырье для производства упаковки пищевых продуктов. В природе полилактоид в относительно короткие сроки деградировать до углекислого газа и воды. Кроме того, процессы производства материалов на основе полилактоидов достаточно просты, а также экономически выгодны. Полилактоиды официально одобрены для применения в условиях контакта с пищевыми продуктами. Для улучшения характеристик конечного материала, а также для придания ему новых свойств предложено множество методов модификации полилактоидной матрицы [3].

Одним из актуальных вопросов в области защиты здоровья населения является увеличение сроков хранения пищевых продуктов. Это может быть достигнуто за счет использования активной упаковки, то есть упаковка, содержащая ковалентно привязанный к полимерной матрице биоцид, препятствующий размножению патогенных микроорганизмов на поверхности продуктов и их поступлению извне [4].

В ходе предыдущих исследований нами был разработан метод присоединения биоцидной добавки – полигексаметиленгуанидин гидрохлорида (ПГМГГХ) к полилактидной матрице, не требующий применения растворителей, что чрезвычайно важно при производстве упаковки для пищевых продуктов. Существо метода заключается в том, что ковалентная иммобилизация ПГМГГХ в полимерной матрице проводилась с участием макромолекулярных пероксидов, образующихся при криогенном помоле П-Л-Л на воздухе. При действии сдвиговых нагрузок в процессе получения порошка из промышленных гранул в макромолекулах создавались макрорадикалы. В присутствии кислорода воздуха они превращались в макромолекулярные пероксиды, стабильные при комнатной температуре. С помощью ряда физико-химических методов исследований было доказано ковалентное присоединение биоцида к основной цепи полимера в процессе реакционной экструзии смеси порошков П-Л-Л и ПГМГГХ. Кроме того, микробиологические исследования показали, что пленки, содержащие более 0,8 мас. % ПГМГГХ, обладают биоцидными свойствами, а значит, могут быть использованы в качестве активного упаковочного материала для пищевых продуктов [5].

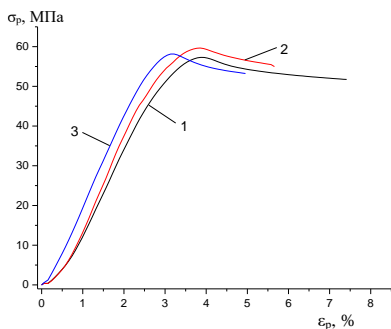
Цель настоящей работы – определение влияния малых добавок (1-2 мас. %) ПГМГГХ на деформационно-прочностные свойства пленок П-Л-Л, полученных методом экструзии.

Материалы и методы. Использовались гранулы П-Л-Л марки 4043D («Nature Works LLC», США), содержание D-изомера в которых составляет 4,6%. Гранулы подвергались криогенному помолу в жидком азоте на лабораторной установке ударного типа 1A146МЛ (НПО «Дезинтегратор», Эстония). Далее порошок подвергался фракционированию путем вибрационного встряхивания на приборе СИТАН ПК2, в дальнейшем использовалась фракция 500–800 мкм. Порошок помещали в открытый алюминиевый сосуд, и ставили в сушильный шкаф ТИП 2В-151 при температуре 80 ± 5 °С на 1 час. ПГМГГХ (640 Да, синтезирован в Институте химии новых материалов НАН Беларуси) подвергали измельчению в фарфоровой ступке, после чего добавляли к порошку П-Л-Л в соотношении 1:99 и 2:98, соответственно. Полученная смесь тщательно перемешивалась. Порошковые смеси, а также порошок индивидуального П-Л-Л подвергли реакционной экструзии на приборе фирмы Rondol. Температура валков составляла 60 °С, давление 16 бар, скорость вращения 50 об/мин, крутильный момент – 55, 70 и 80 Н/м для порошка П-Л-Л и смесей, содержащих 1 и 2 мас. % ПГМГГХ, соответственно. Температура в различных зонах экструдера составляла от 160 до 180 °С.

Деформационно-прочностные свойства пленок исследовали на тензомере Т2020 («Alpha Technologies», США) при комнатной температуре. Для

испытаний использовались полоски пленки размером 1×15 см, которые были вырезаны из основной пленки, и не содержали видимых неоднородностей (пузырей, краев экструдированной пленки и различного рода включений). Каждый результат – среднее из испытаний шести образцов.

Результаты исследования и их обсуждение. К основным деформационно-прочностным характеристикам полимерных материалов, которые определяют их механические свойства, можно отнести напряжение (σ_p) и относительное удлинение (ϵ_p) при разрыве, а также модуль упругости (E_σ). Для использования полимера в качестве упаковочного материала пищевых продуктов необходимо, чтобы показатели этих свойств находились в оптимальном диапазоне. Полученные нами ранее данные [5] доказывают, что присутствие добавок ПГМГТХ определяет как конформацию цепи П-Л-Л, так и микроструктуру пленки в целом. Известно, что такие изменения могут оказывать существенное влияние на механические свойства П-Л-Л [2].



Концентрация ПГМГТХ мас. %

1 – 0; 2 – 1; 3 – 2

Рисунок. Диаграммы растяжения пленок поли-L-лактида

На рисунке представлены кривые растяжения исследованных пленок П-Л-Л. Обращают внимание низкие величины ϵ_p (4,9 – 7,4 %). Величины σ_p составляют примерно 55 МПа. Примерно такие же результаты были получены в [2] для П-Л-Л марки 4030D («Nature Works LLC», США). Влияние концентрации ПГМГТХ на деформационно-прочностные свойства пленок П-Л-Л представлено в таблице.

Большая погрешность в определении величин ϵ_p связана, по-видимому, с неоднородностью самих пленок. Неоднородности являются дефектами, на которых скапливается избыточная энергия, что и приводит к преждевременному разрыву пленки.

Величины σ_p и E_σ практически не изменяются при добавлении ПГМГТХ. Это может быть связано с тем, что изменения микроструктуры полимера при введении малых количеств добавки (до 2 мас. %), недостаточны для изменения макроскопических деформационно-прочностных характеристик материала.

Таблица. Деформационно-прочностные свойства пленок П-L-Л

Содержание ПГМГГХ, мас. %	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E_σ , МПа
0	52,5±1,9	7,4±3,8	2500±290
1	52,1±3,8	5,9±2,0	2400±170
2	56,0±3,9	4,9±2,0	2300±290

Заключение. Деформационно-прочностные свойства пленок поли-L-лактида, полученных методом реакционной экструзии, не зависят от добавок малых количеств (1-2 мас.%) полигексаметиленгуанидин гидрохлорида.

Список литературы

1. R.Auras et. al. N.Y.: Wiley (2010) :499
2. R. Auras et. al. J. Plast. Film Sheeting (2003) 19:123
3. M. P. Arrieta et al. Polym. Test. (2013) 32:760
4. А. А. Fedorenko et al. XXII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 23–25 апреля 2019 г.): тезисы докладов. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 32
5. Г. В. Бутовская и др. ПОЛИКОМТРИБ-2019. (2019) :92

Биополимерные покрытия на основе хитозана для биопротезов клапанов сердца

И.С. Чашин¹, Н.П Бакулева², Т.Е. Григорьев¹, Г.А. Бадун³

¹Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН),

²Национальный медицинский исследовательский центр сердечно-сосудистой хирургии имени А.Н. Бакулева,

³Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова,
e-mail: ivanchaschin@gmail.com

При создании протезов клапанов сердца особое внимание уделяется биологическим материалам, которые обладают сходными с клапаном физико-химическими свойствами поверхности, а, следовательно, снижают разрушение эритроцитов и не требуют постоянного применения антикоагулянтов. Однако существенный недостаток биологической ткани – небольшой срок службы. Для повышения долговечности биопротеза нами была отработана методика нанесения хитозана из абсолютно

биосовместимого растворителя — угольной кислоты под давлением на поверхность коллагеновой ткани. Полученный материал характеризовали с помощью микроскопии высокого разрешения, измеряли кривые напряжение – деформация для определения механических характеристик. Для определения количества нанесенного полимера использовали меченный тритием материал, который получали с помощью метода термической активации трития [1].

Было установлено, что нанесение хитозана под давлением существенно (на два порядка) снижает кальциноз [2]. Также, была установлена колоколообразная зависимость адсорбции хитозана от давления, достигая максимальной адсорбции 0,8 мас.% при 40 МПа. Было показано, что при возрастании давления от 6 до 50 МПа повышается пористость материала. При 50 МПа поры сливаются, образуя борозды длиной в несколько сотен микрометров, что сопровождается перестройкой коллагеновых фибрилл. Хитозановое покрытие не влияло на прочность ткани на растяжение в осевом направлении, но увеличивало ее на 75% в радиальном направлении в ткани, покрытой при давлении 50 МПа. Прочность и эластичность, увеличились в обоих направлениях до 100% при покрытии хитозаном. Таким образом, было показано, что давление CO₂ в интервале 30-50 МПа представляется оптимальным с точки зрения импрегнации хитозана и механических свойств ткани [3].

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №17-03-00362, № 18-33-20147 и № 20-03-00468.

Список литературы

1. G. A. Badun et al. *Radiochimica Acta* (2014) 102(10):941
2. M. O. Gallyamo et al. *Materials Science and Engineering C* (2014), 37:127
3. I. S. Chaschin et al. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* (2019) 94:213

Вариации на тему: неорганические полимеры - геополимеры и возможности их модифицирования

Е.В. Шапакидзе¹, М.А. Авалиани², М.Р. Надирашвили¹, В.Н. Маисурадзе¹,
И.В. Геджадзе¹, Т.Т. Петриашвили¹

¹Тбилисский Государственный Университет им. И. Джавахишвили,
Кавказский Институт Минерального Сырья им. А. Твалчрелидзе, Тбилиси,
Грузия,

²Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили,
Институт Неорганической Химии и Электрохимии им. Р. Агладзе, Тбилиси,
Грузия,

e-mail: elena.shapakidze@tsu.ge

Геополимеры представляют собой новый тип материалов, которые образуются путем растворения алюмосиликатных оксидов и силикатов в щелочной среде с последующей реконденсацией и образованием аморфной трехмерной каркасной структуры. То есть геополимер представляет собой трехмерный алюмосиликатный минеральный полимер.

Геополимерные вяжущие и материалы, полученные на их основе - это новое направление создания энергоэффективных строительных материалов, основоположником которого является французский ученый Джозеф Давидовиц.

Геополимеры состоят из цепочек или сетей минеральных молекул, связанных ковалентными связями. Сырьем являются в основном минералы геологического происхождения, отсюда и название «геополимер». Например, они содержат несколько молекулярных единиц: кремнийоксид (Na, K) - (-Si-O-Si-O-) для (Na, K) -поли (силиката) или (Na, K) -поли (силоксоната) силикоалюминат (Na, K) - (-Si-O-Al-O) для (Na, K) -поли (сиалат), ферросиликоалюминат (Na, K) - (-Fe-O-Si-O) -Al-O-) или (Na, K) -поли (ферросиалат), алюмофосфат (-Al-OPO-) для поли (алюмофосфата), образующийся в процессе геополимеризации [1].

Основные факторы, определяющие твердость полученных материалов, включают, в частности, прочность кристаллического каркаса кремнеземного компонента, цементированного силикагелем. Прочностные свойства новых образований нерастворимого гидросиликата влияют на твердость каркаса.

Затвердевший портландцементный камень и затвердевший геополимер имеют разный минеральный состав и принципиально разную структуру. Геополимеры имеют низкую проницаемость и высокий рН поровой жидкости, что обеспечивает им хорошую стойкость к хлоридной коррозии арматурной стали. Хорошая устойчивость геополимеров к агрессивным средам, изменениям температуры делает эти материалы пригодными для работы в неблагоприятных условиях. Таким образом, согласно литературным

данным [2], геополимеры представляют интерес как матрица для иммобилизации токсичных и радиоактивных отходов. По сравнению с портландцементом, который в настоящее время используется для отверждения ядерных отходов с низкой и средней активностью, геополимеры обеспечивают формованным материалам большую стабильность.

Геополимерные вяжущие материалы, по сравнению с портландцементом, отличаются экологичностью, долговечностью, низким выделением углекислого газа в атмосферу. При производстве 1 тонны геополимерного вяжущего выделяется 0.18 тонн CO_2 , что в пять раз ниже по сравнению с производством портландцемента. В качестве сырья для производства геополимерных вяжущих применяются алюмосиликатные материалы, обработанные при температуре 750 – 850°C. Температурная активация исходных материалов обуславливает образование цеолитоподобной полимерной структуры, что дает возможность снизить энергозатраты на 70 - 90% и выделение углекислого газа в атмосферу. Снижение энергозатрат еще больше в случае применения гранулированного шлака и золы-уноса, так как эти материалы уже прошли термическую обработку [3, 4].

Все вышеизложенное дает возможность представить геополимерные вяжущие материалы в качестве будущей альтернативы к портландцементу.

Предшественниками геополимеров принято считать шлакощелочные цементы, составы которых были разработаны В. Глуховским, П. Кривенко и их коллегами в Киевском Инженерно-строительном Институте [5, 6]. Д. Давидовиц неоднократно отмечал важность этих исследований в сфере развития технологии геополимеров.

Ранее нами проводились работы по получению геополимерных вяжущих на основе доменных шлаков и природных алюмосиликатных пород. В лаборатории геополимерные связующие были получены при различных режимах твердения [7].

Одним из основных компонентов для производства геополимеров является метакаолин, который получают кальцинированием группы каолинита или минералов каолиновой глины при температуре 500-800°C. Мировые запасы этих материалов ограничены. Исходя из этого, производство метакаолина из полиминеральных глин представляет особый интерес. Нами был разработан режим кальцинирования сланцев с целью синтеза максимального количества метакаолина. Получены геополимерные вяжущие на основе прокаленного сланца [8-10].

Данная работа посвящена разработке технологии получения геополимерных вяжущих материалов на основе термически модифицированных глинистых пород: глинистых сланцев, аргиллитов и легкоплавких глин.

Сырьевые материалы изучались методами химического, рентгенофазового и термогравиметрического анализов. Был установлен температурный интервал,

при котором кристаллическая решетка глинистых минералов начинает разрушаться и переходит в аморфную (активную) фазу, т.е. образуется метакраолин. Было установлено, что оптимальной температурой является 700°C. При этой температуре проводили термическое модифицирование материалов с выдержкой 1 час. Пуццолановую активность модифицированных глинистых пород, т.е. их способность поглощать $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из насыщенного раствора, проводили по стандартной методике (ГОСТ Р 56593-2015. Добавки минеральные для бетонов и строительных растворов. Методы испытаний).

Для получения геополимерных вяжущих применялись гранулированный доменный шлак и термически модифицированные при 700°C глинистые породы, которые молотились в шаровой лабораторной мельнице до удельной поверхности 8000-9000 $\text{см}^2/\text{г}$ в течение 1 часа. Полученная смесь затворялась раствором щелочного компонента: щелочью натрия (NaOH), карбонатом натрия (Na_2CO_3) или жидким стеклом $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$, либо их комбинацией до получения теста нормальной густоты.

Формовали образцы-кубики размером 2x2x2 см. Образцы доставали из форм через 3-е суток. Часть образцов хранилась на воздухе, часть - в воде и часть - в воздушно-влажных условиях при температуре $+20\pm 2^\circ\text{C}$ в течение 28 суток. Часть образцов извлеченных из форм подвергалась тепло-влажностной обработке (модифицированию) по следующему режиму: выдержка при 80°C в течение 20 часов. После образцы охлаждались и тестировались на гидравлическом прессе для определения механической прочности.

Как показали результаты тестирования, на основе гранулированного доменного шлака и термически модифицированных глинистых пород, при твердении на воздухе, в воде или в воздушно-влажных условиях, можно получить геополимерные вяжущие материалы с прочностью от 200 до 500 $\text{кг}/\text{см}^2$. Более высокая прочность геополимерных вяжущих отмечается при затворении смеси раствором из комбинации щелочи и жидкого стекла.

Необходимо отметить, что тепло-влажностная обработка геополимерных вяжущих (сразу после извлечения из форм) при 80°C в течение 20 часов дает возможность получить геополимеры с наивысшей механической прочностью от 850 до 1000 $\text{кг}/\text{см}^2$.

По итогам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Получение геополимерных вяжущих возможно на основе термически модифицированных при 700°C глинистых пород.
2. Тепло-влажностное модифицирование геополимерных вяжущих при 80°C в течение 20 часов позволяет получить геополимеры высокой прочности, что отменяет необходимость их хранения до 28 суток, как это обязательно при твердении в нормальных условиях.

Список литературы

1. J. Davidovits. Review. Geopolymers: Ceramic-Like Inorganic Polymers. J. Ceram. Sci. Technol. (2017) 08:335
2. V. I. Korneev, A. S. Brykov. Cement Appl. (2010) 2:51
3. B. Singh et al. Constr. Build. Mater. (2015) 85:78
4. R. A. Robayo-Salazar, J. Mejia, R. Mejia de Gutierrez. J. Clean. Prod. (2017) 166:242
5. В. Д. Глуховский. Шлакощелочные цементы и бетоны. Киев: Будівельник (1978):184
6. Производство бетонов и конструкций на основе шлакощелочных вяжущих / В. Д. Глуховский, П. В. Кривенко и др. Киев: Будівельник (1988):144
7. E. Shapakidze et al. Ceram. Adv. Technol. (2018) 20(2):31-38
8. E. Shapakidze et al. Eur. Chem. Bull. (2019) 8(1):31
9. M. Avaliani et. al. J. Eur. Chem. Bull. (2019) 8(5):164
10. M. Avaliani, E. Shapakidze et. al. J. Chem. Chem. Eng. (2017) 11:60

Полимерные бактериостатические и фунгистатические покрытия на основе производных хитозана

В.О. Шабловский¹, Л.П. Круль^{1,2}, Г.В. Бутовская², А.В. Тучковская¹,
В.А. Рухля¹, О.Г. Пап¹

¹Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: shablovski@bsu.by

Разработаны методы получения защитных бактерицидных полимерных покрытий на основе производных низкомолекулярного (молекулярная масса 50 кДа) и высокомолекулярного хитозана (молекулярная масса 250 кДа) с карбоновыми кислотами (молочной, лимонной, пропионовой, винной, яблочной, янтарной и адипиновой). Композиции получали растворением хитозанов различной молекулярной массы в дистиллированной воде, содержащей необходимое количество карбоновых кислот (0,5–4,0 %). Изучены физико-химические свойства композиций хитозана с карбоновыми кислотами (рН, плотность, вязкость, кислотность).

Проведена идентификация полученных композитов с помощью Фурье-ИК спектроскопии. Установлено, что аминогруппы хитозанов взаимодействуют с карбоксильными группами карбоновых кислот, причем взаимодействие

карбоновых кислот с хитозаном при комнатной температуре осуществляется в основном за счет аминогрупп хитозана низкой молекулярной массы.

Разработаны способы получения пленок различной толщины и пористости на основе композиций хитозана с карбоновыми кислотами. Наилучшие пленки получали методом полива на подложки из полипропилена. Оптимизировано соотношение высокомолекулярного и низкомолекулярного хитозанов, карбоновых кислот и пластификаторов, позволяющих получить высокоэластичные пленки.

Изучена морфология поверхности пленок. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что пленки, полученные методами полива и напыления, имеют послойную неоднородность, заключающуюся в наличии более плотного соприкасавшегося с подложкой нижнего слоя и менее плотного складчатого верхнего слоя. Изучены деформационно-прочностные характеристики полученных пленок.

Методом диффузии в агар с использованием лунок изучена бактерицидная и фунгицидная активность композиций и пленок хитозана с карбоновыми кислотами по отношению к следующим штаммам бактерий *E.coli*, *Ps.aeruginosa*, *St.aureus* и грибам *C.albicans*. Показано, что наибольшей фунгицидной активностью отличаются композиции, в состав которых входит лимонная, молочная и пропионовая кислоты. Выявлена наиболее активная композиция и разработана лабораторная методика ее получения. Композиция апробирована в качестве бактериостатического и фунгистатического средства на колбасных оболочках различной природы и показала высокие результаты, что позволило на ее основе разработать технологическое вспомогательное средство, пригодное к применению на практике.

Полимерная дезинфицирующая композиция продолжительного действия на основе четвертичного аммониевого соединения и производного полигуанидина

В.О. Шабловский, А.В. Тучковская, В.А. Рухля, О.Г. Пап

Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь
e-mail: shablovski@bsu.by

Разработку новых бесперекисных дезинфицирующих средств продолжительного действия, обеспечивающих широкий спектр антимикробного действия, проводили на основе сбалансированного соотношения компонентов, определенных нами как четвертичные

аммониевые соединения (Катамина АВ) и производные полигуанидина (ПГМГ ГХ). Усиление бактерицидного действия разрабатываемых препаратов было осуществлено путем введения в рецептуры других химических веществ-синергистов, таких как ПАВы, органические кислоты, органические водорастворимые полиэлектролиты природного и искусственного происхождения и др. Совместное действие ЧАС и гуанидиновых поликатионов будет оказывать более сильное бактерицидное действие, чем каждое из этих дезинфектантов в отдельности. Кроме того, существенно расширяется спектр противомикробной активности, а благодаря образованию молекулярной полимерной пленки полигуанидинов на обрабатываемой поверхности срок сохранения антимикробного действия возрастает в несколько раз. Такая композиция, благодаря наличию различных функциональных групп, обладает повышенной адгезией к поверхностям различной структуры, обеспечивая пролонгированность биоцидных характеристик, образующегося при этом покрытия. Результаты проведенных исследований показали, что все полученные образцы дезинфицирующих композиций в количественном суспензионном методе проявляли достаточно высокий уровень ($RF > 5,0 \lg$) антимикробной активности в отношении всех изученных типовых тест-культур: *P. aeruginosa* ATCC 15442, *S.aureus* ATCC 6538, *C.albicans* ATCC 10231 при всех исследуемых режимах. Все дезинфицирующие композиции обладали высокой бактерицидной активностью по отношению к грамм-положительным и грамм-отрицательным бактериям, а также грибам. При этом необходимо отметить, что образцы, содержащие преимущественно ПГМГ ГХ более эффективны по отношению к грибам, а преимущественно Катамин АВ – по отношению к грамм-отрицательным и грамм-положительным бактериям. При паритетном содержании этих компонентов – по 18,8 % ПГМГ ГХ и Катамина АВ (50 %), бактерицидное действие препарата резко снижается по всем тестируемым объектам. По-видимому, это связано с блокировкой активно действующих центров указанных химических соединений. Отметим также, что с увеличением концентрации рабочего раствора с 0,5 до 5,0 % практически для всех образцов и для всех тест-объектов бактерицидная активность падает. Определена антивирусная активность препарата в отношении вируса болезни Ньюкасла на РЭК через 5 суток экспозиции. Установлено, что дезинфицирующее средство в концентрации 0,25 % и выше при 20 мин экспозиции инактивировало высокопатогенный вирус ньюкаслской болезни.

Реологическое поведение и гидролитическая устойчивость водных растворов биоразлагаемой композиции карбоксиметилцеллюлоза – диоксидин в опытах *in vitro*

Т.Л. Юркштович, Н.К. Юркштович, Н.В. Голуб, Р.И. Костерова,
С.О. Соломевич

Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь
e-mail: yurk@bsu.by

Карбоксиметилцеллюлоза является одним из важнейших простых эфиров целлюлозы, разрешенных для медицинского применения. Важной особенностью карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) является биodeградация макромолекул по механизму гидролиза и ферментативного расщепления, где конечными продуктами распада выступают безопасные для организма продукты: d-глюкоза и ее частично замещенные карбоксиметилловые эфиры. Неоспоримым достоинством Na-КМЦ является то, что она растворяется в воде, образуя вязкие растворы, и обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к высоко- и низкомолекулярным биологически активным веществам. В этой связи актуальным является исследование физико-химических свойств макромолекулярных систем, полученных путем включения в состав КМЦ лекарственных веществ. Известно, что это позволит целенаправленно изменять физико-химические и медико-биологические свойства активного вещества, такие как специфическая активность, токсичность, время действия, резистентность, мембранотропность. Предметом настоящей работы является изучение реологических свойств 2-4% растворов Na-КМЦ и ее макромолекулярных систем с диоксидином в условиях получения (стадия стерилизации), исследование закономерностей гидролиза в условиях *in vitro*. Для приготовления растворов использовали Na-КМЦ (Blanonose™ 7НХF) с молекулярной массой 395 кДа и степенью замещения по карбоксиметильным группам 0,74 (обменная емкость 3,7 мг-экв/г).

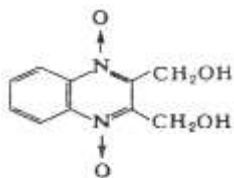


Рисунок 1. Структурная формула диоксидина

В качестве активного вещества использован диоксидин, обладающий широким спектром антибиотического воздействия (рисунок 1). Растворы готовили путем смешения водных растворов КМЦ и диоксидина. Видно, что после стадии стерилизации (120°C, 20 мин.) динамическая вязкость растворов Na-КМЦ и ее композиции с диоксидином резко уменьшается: динамическая вязкость (скорость сдвига 10 с⁻¹) автоклавированных образцов Na-

КМЦ составляет приблизительно половину начальной величины, а Na-КМЦ-диоксидин – в 2,5 раза меньше динамической вязкости раствора Na-КМЦ. При этом наибольшее изменение вязкости происходит в течение первых 5 мин. Согласно литературным данным, причиной снижения динамической вязкости растворов Na-КМЦ могут быть процессы частичной разупорядоченности системы водородных связей и деструкция макромолекул полимера.

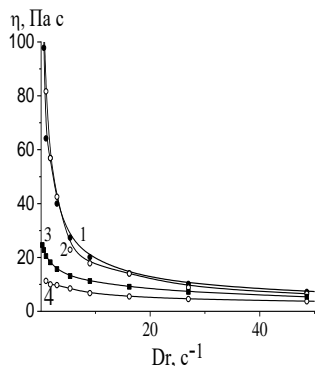


Рисунок 2. Влияние процесса стерилизации на реологические свойства 4%-ых растворов КМЦ в отсутствие (1, 3) и в присутствии диоксида (2, 4); 1, 2 – до-; 3, 4 – после автоклавирования

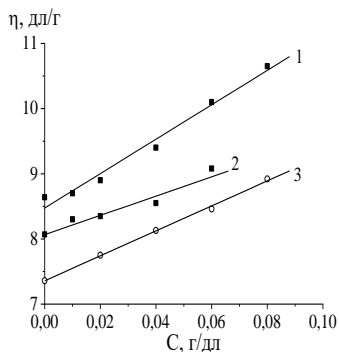


Рисунок 3. Зависимость приведенной вязкости растворов Na-КМЦ в 0,1 М растворе хлорида натрия от концентрации. 1 - Na-КМЦ до-; 2 - после автоклавирования; 3 - композиция Na-КМЦ-диоксидин после отмывки методом диализа

Из представленных на рис. 3 данных следует, что в результате автоклавирования характеристическая вязкость, связанная со средневязкостной молекулярной массой карбоксиметилцеллюлозы уравнением $[\eta] = 12,3 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,91}$, уменьшается в незначительной степени (с 8,50 до 8,07 дл/г). Однако для композиции Na-КМЦ-диоксидин эта величина $[\eta]$ гораздо ниже и равна 7,38 дл/г (M_n 180 кДа). Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что все образцы (Na-КМЦ, смесевая композиция Na-КМЦ-диоксидин после автоклавирования) являются рентгеноаморфными с приблизительно одинаковой степенью структурной упорядоченности. О том, что введение диоксида влияет на структуру и морфологию автоклавированных и лиофильно высушенных образцов Na-КМЦ свидетельствуют данные сканирующей электронной микроскопии. Из рис. 4 видно, что поверхность исходной лиофильно высушенной Na-КМЦ

представляет собой складчатую поверхность: складки практически одинаковы по ширине, упорядочены и параллельны друг другу. В результате термообработки растворов Na-КМЦ формируется сеть другой морфологической структуры: происходит сглаживание поверхности, сопровождающееся появлением пор разной величины. В отличие от структуры образцов Na-КМЦ, морфология поверхности композиции Na-КМЦ-диоксидин демонстрирует нарушение целостности пленки, деление ее на пластины меньшего размера, что сопровождается понижением плотности полимерной упаковки. Очевидно, что разрушение исходной морфологической структуры Na-КМЦ происходит не только при взаимодействии между полимером и лекарственным веществом, но и в процессе стерилизации.

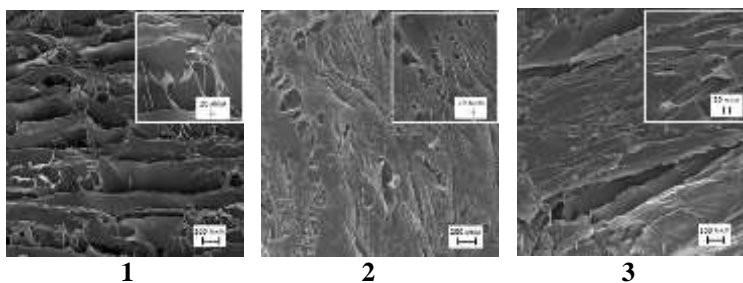


Рисунок 4. Электронные микрофотографии поверхности Na-КМЦ до (1) и после термообработки ее 4% раствора в отсутствие (2) и присутствии диоксидина (3)

При изучении кинетики гидролитической деструкции скорость реакции контролировали на основании понижения характеристической вязкости растворов Na-КМЦ. Изменение характеристической вязкости от времени гидролиза представлено в табл. 1. Из полученных данных следует, что начальная стадия гидролиза Na-КМЦ (до 21 сут. хранения в условиях *in vitro*) может быть описана уравнением кинетики нулевого порядка. Показано, что введение диоксидина в состав раствора Na-КМЦ практически не влияет на скорость гидролитической деструкции композиции за исключением начального отрезка времени, где наблюдается более высокая степень понижения характеристической вязкости. Однако наличие диоксидина (1 мг/мл) в составе раствора Na-КМЦ приводит к наиболее резкому изменению реологических свойств композиции в течение гидролиза. В присутствии диоксидина динамическая вязкость раствора Na-КМЦ, достигнув низких значений после инкубации в фосфатном буферном растворе (ФБР) в течение 21 сут., практически не меняется с изменением скорости сдвига. Можно предположить, что на этой стадии гидролиза межмолекулярные взаимодействия и структурирование в смесевой

композиции Na-КМЦ – диоксидин – ФБР ослабевают настолько, что она по своему поведению приближаются к ньютоновской жидкости.

Таблица 1. *In vitro* гидролиз карбоксиметилцеллюлозы в фосфатном буферном растворе при 37°C

Образец	Время инкубации в ФБР, сут	Динамическая вязкость 2% раствора КМЦ в ФБР при скорости сдвига (с ⁻¹), Па с			[η], дл/г	M _n , кДа
		5,4	9	16,2		
КМЦ	0	4,9	3,9	3,00	8,50	210
	7	4,9	3,9	3,00	7,97	190
	14	2,9	2,7	2,30	7,62	180
	21	2,04	1,96	1,57	6,92	170
	28	1,31	0,94	0,75	5,64	130
КМЦ (после стерилизации)	0	2,60	2,30	1,90	8,07	200
	7	1,75	1,68	-	7,09	170
	14	1,81	1,65	-	6,75	160
	21	0,93	0,89	0,80	6,34	150
	28	0,39	0,33	0,30	4,96	120
Композиция КМЦ–диоксидин (после стерилизации)	0	0,64	0,63	0,56	7,36	180
	7	0,50	0,63	0,46	6,16	150
	14	0,54	0,52	0,48	6,03	140
	21	0,08	0,08	0,08	5,60	130
	28	0,01	0,01	0,01	4,53	100

Методом рентгенографии установлено, что наибольшее разрыхление межмолекулярной структуры наблюдается для композиции Na-КМЦ – диоксидин, о чем свидетельствует факт размывания и снижения высоты максимума при $2\Theta = 20^\circ$. Электронно-микроскопическое исследование Na-КМЦ и композиции КМЦ-диоксидин также свидетельствует о том, что в процессе гидролиза (в отличие от Na-КМЦ) наблюдается дальнейшее дезинтегрирование поверхности смесевой композиции, которое приводит к появлению сетки рыхло упакованных тонких пластинок, разных по форме и размеру и имеющих большое количество пор практически равного диаметра. Таким образом, основным фактором, ответственным за уменьшение молекулярной массы КМЦ в процессе автоклавирования, является разрыхляющий эффект диоксида, введенного в состав раствора простого эфира полисахарида. Этот эффект показан впервые и является важным, поскольку влияет на срок пролонгированной доставки активного вещества и продолжительность гидролитической деструкции Na-КМЦ.

Определение констант сополимеризации метакриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия

Л.Б. Якимцова, А.П. Бочко

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

e-mail: yakimtsova@bsu.by

Полимерные гидрогели на основе сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (АМПСNa) находят разнообразное применение как в области медицины, где их используют в качестве мембран и носителей лекарственных соединений, так и в сельском хозяйстве для структурирования почв и инкрустации семян сельскохозяйственных культур [1]. Гелеобразующие композиции водных растворов сополимера (СП) АМПСNa и акриламида с солями поливалентных металлов потребляют в нефтедобывающей промышленности [2].

Для улучшения эксплуатационных характеристик полимеров прибегают к новым мономерным парам, так как сополимеры не только совмещают, но и нередко усиливают свойства гомополимеров. Синтезированы СП АМПСNa с солями акриловой [3-4] и метакриловой кислот [5]. Показана возможность формирования на их основе макромолекулярных металлокомплексов с ацетатом хрома. Данные о синтезе сополимеров АМПСNa с метакриламидом (МАО) впервые были опубликованы в [6], установлено обогащение сополимеров звеньями МАО, однако величины констант сополимеризации в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – определить константы сополимеризации МАО и АМПСNa методами Файнмана-Росса и Келена-Тьюдоша.

Сополимеризацию осуществляли по радикальному механизму в водном растворе [6]. Состав сополимера определяли методом инфракрасной спектроскопии. Константы сополимеризации рассчитывали по методу Файнмана-Росса [7] с использованием уравнения (1), согласно которому преобразованное уравнение состава сополимера имеет вид:

$$\left(\frac{F_2}{F_1} - 1\right) \frac{f_1}{f_2} = r_2 - r_1 \left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2 \frac{F_2}{F_1} \quad (1),$$

где F_1 и F_2 – мольные доли звеньев МАО и АМПСNa в СП; f_1 и f_2 – мольные доли мономеров МАО и АМПСNa в исходной мономерной смеси; r_1 – константа сополимеризации МАО; r_2 – константа сополимеризации АМПСNa.

Для определения констант сополимеризации r_1 и r_2 необходимо построить график зависимости $\left(\frac{F_2}{F_1} - 1\right) \cdot \left(\frac{f_1}{f_2}\right)$ от $\left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2 \cdot \left(\frac{F_2}{F_1}\right)$. Отрезок, отсекаемый по оси ординат, дает величину r_2 , угловой коэффициент прямой – r_1 .

В таблице 1 представлены данные по составу мономерной смеси (f_1 и f_2) и сополимеров (F_1 и F_2) при степени конверсии мономеров 3-5 %, а также константы сополимеризации МАА и АМПСNa.

Таблица 1 – Зависимость мольной доли звеньев МАА и АМПСNa в СП от мольной доли мономеров в исходной смеси для определения констант сополимеризации по методу Файнмана-Росса

f_1	f_2	F_1	F_2	$(f_1/f_2)^2 \cdot (F_2/F_1)$	$(F_2/F_1 - 1) \cdot (f_1/f_2)$	r_1	r_2
0,2	0,8	0,42	0,58	0,086	0,095	1,42± 0,05	0,17± 0,03
0,3	0,7	0,55	0,45	0,150	-0,078		
0,5	0,5	0,68	0,32	0,471	-0,529		
0,7	0,3	0,80	0,20	1,361	-1,750		

На рисунке 1 приведена линейная зависимость, согласно которой отрезок, отсекаемый по оси ординат, дает величину константы сополимеризации АМПСNa r_2 , а угловой коэффициент прямой – МАА r_1 .

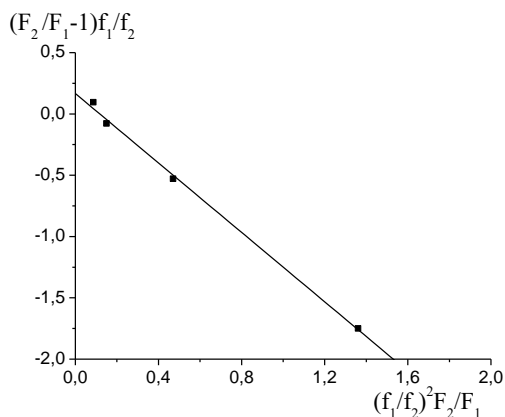


Рисунок 1 – Определение констант сополимеризации МАА и АМПСNa методом Файнмана-Росса

Также константы сополимеризации были определены по методу Келена-Тьюдоша, основанному на линеаризации уравнения состава сополимера с учетом степени разброса экспериментальных данных с помощью фактора α [8]. По уравнениям (2), (3), (4) рассчитывали величины α , ξ , η и согласно уравнению (5) строили график зависимости η от ξ . Для определения r_1 находили по графику соответствующее значение ординаты при $\xi = 1$. Константу r_2 определяли по значению ординаты при $\xi = 0$.

$$\alpha = \sqrt{\left[\frac{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)^2}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} \right]_{min} \left[\frac{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)^2}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} \right]_{max}} \quad (2)$$

$$\xi = \frac{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)^2}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} : \left(\alpha + \frac{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)^2}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} \right) \quad (3)$$

$$\eta = \frac{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right) \left\{ \left(\frac{[m_1]}{[m_2]}\right) - 1 \right\}}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} : \left(\alpha + \frac{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)^2}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} \right) \quad (4)$$

$$\eta = r_1 \xi - \frac{r_2}{\alpha} (1 - \xi) \quad (5)$$

Данные о составе СП, константах сополимеризации, а также рассчитанные величины для их нахождения по методу Келена-Тьюдоша, представлены в таблице 2, где $[M_1]$ и $[M_2]$ – мольные доли мономеров в мономерной смеси; $[m_1]$ и $[m_2]$ – мольные доли звеньев M_1 и M_2 в СП.

Таблица 2 – Зависимость мольной доли звеньев МАА и АМПСНа в СП от мольной доли мономеров в исходной смеси для определения констант сополимеризации по методу Келена-Тьюдоша

$[M_1]$	$[M_2]$	$[m_1]$	$[m_2]$	x	h	α	r_1	r_2
0,2	0,8	0,42	0,58	0,20	-0,22	0,34	1,45±0,19	0,19±0,10
0,3	0,7	0,55	0,45	0,30	0,16			
0,5	0,5	0,68	0,32	0,58	0,65			
0,7	0,3	0,80	0,20	0,80	1,03			

На рисунке 2 приведена линейная зависимость, согласно которой константу сополимеризации АМПСNa r_2 можно определить по значению ординаты при $x=0$, когда уравнение (5) преобразуется к виду $h = -r_2/\alpha$. Соответственно $r_2 = -\alpha \cdot h$. При $x = 1$ уравнение (5) превращается в равенство $h = r_1$.

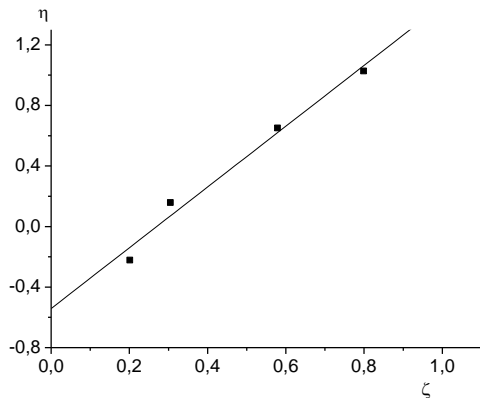


Рисунок 2 – Определение констант сополимеризации МAA и АМПСNa методом Келена-Тьюдоша

Константы сополимеризации, рассчитанные разными методами, близки по значениям, а их произведение меньше единицы, что свидетельствует о статистическом распределении звеньев в цепи. Константа сополимеризации МAA r_1 , рассчитанная по двум указанным методам (1,42 и 1,45), выше константы АМПСNa r_2 (0,17 и 0,19), т.е. синтезированный сополимер обогащен звеньями МAA.

Список литературы

1. Г. Г. Аракелов и др. Водопоглощающие полимеры и их использование – М.: Мин. хим. пром. НИИТЭХИМ, 1988. 42 с.
2. A. D. Koohi et al. Iranian Polymer J. (2010) 19(10):757
3. А. В. Куренков Радикальная сополимеризация 2-акриламидо-2-метилпропан-сульфоната натрия с акрилатом натрия в растворах: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.06. Казань, 2011. 17 с.
4. Л. Б. Якимцова и др. Вестник БГУ. Сер. 2. (2016) 3:29
5. Л. Б. Якимцова и др. Ж. БГУ. Химия (2018) 1:76
6. Л. Б. Якимцова и др. Полимерные материалы и технологии (2019) 5(2):46

7. Ю. Д. Семчиков Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов / Н. Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та им. Н. И. Лобачевского; М.: Издательский центр «Академия», 2003. 368 с.
8. Г. И. Дерябина Сополимеризация: учеб. пособие – Самара: Изд-во «Самарский университет», 2013. 48 с.