

<sup>1)</sup> ООО «НИИЭМИ», Москва<sup>2)</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрункина РАН, Москва

## ОЛИГОМЕРЫ 2015

1–6 июня 2015 года в Волгограде состоялась V Международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров.

Организаторами данной конференции выступили Российская академия наук, Министерство образования и науки РФ, Федеральное агентство научных организаций, Отделение химии и наук о материалах РАН, Научный совет по высокомолекулярным соединениям РАН, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Институт проблем химической физики РАН, Волгоградский государственный технический университет.

В работе конференции приняли участие более 130 ученых, которые представляли высшие учебные заведения, научно-исследовательские, академические институты, государственные и другие предприятия РФ и зарубежья (Белоруссии, Украины, Узбекистана, Азербайджана, Казахстана, Израиля, США). Более половины участников (около 70 человек) – молодые ученые (до 35 лет).

В работе секций приняли участие ведущие ученые в области химии и физикохимии олигомеров и полимеров: академик РАН Берлин А.А., академик РАН Новаков И.А., академик РАН Чалых А.Е., чл-корр. РАН Пономаренко С.А., чл-корр НАН Украины Шевченко В.В. (ИХВС НАН Украины), проф. Аринштейн А.Э. (Technion – Israel Institute of Technology), д.х.н. Бадамшина Э.Р., д.т.н. Ваниев М.А., д.т.н. Каблов В.Ф. проф. Киреев В.В., д.х.н. Кирюхин Д.П., д.т.н. Морозов Ю.Л., д.ф.м.н. Рабинович А.Л., д.х.н. Розенцвет В.А., проф. Симонов-Емельянов И.Д., проф. Шутов Ф.А.

(ООО «Европанель») и др.

На конференции было представлено 16 пленарных, 38 устных и около 80 стендовых докладов.

Традиционная тематика олигомерной конференции была расширена за счет включения направления, посвященного горючести полимеров. Работа конференции проходила в 2-х секциях.

Тематика секции №1 была представлена следующими разделами:

- теоретические проблемы олигомерных систем;
- природные и биологически активные олигомеры;
- синтез олигомеров; новые олигомеры с функциональными группами;
- кинетика и термодинамика химических и структурных превращений олигомерных систем;
- олигомеры в нанотехнологиях;
- олигомеры в решении экологических проблем;
- олигомеры для органической электроники;
- современные методы исследования олигомеров и полимеров на их основе.

Тематика секции №2 была представлена разделами:

- термоокислительная деструкция и пиролиз полимеров;
- теория горения полимерных материалов;
- механизм действия и синтез новых высокоэффективных ингибиторов горения полимеров;
- разработка новых полимерных материалов и композиций пониженной горючести;
- современные методы оценки горючести и пожарной



опасности полимерных материалов и конструкций;

- экологическая и противопожарная безопасность материалов и конструкций, их огнезащита.

Среди обсуждающейся на конференции олигомерной проблематики можно выделить следующие направления.

Фундаментальные работы – рассматривающие вопросы структуры реакционноспособных олигомеров, пластической деформации стеклообразных полимеров и олигомеров, трещиностойкость эпоксидных матриц, агрегацию в смесях различных эпоксидных олигомеров, процессы массопереноса в олигомерах, закономерности биоразложения композиций на основе полилактидов и полисахаридов, дисперсно-наполненные олигомерные системы, структуры растворов смесей эпоксидных олигомеров, олигомерных ионных жидкостей и др.

Аналитические задачи – масспектрометрия МАЛДИ в исследовании олигомеров, использование ЯМР-анализа для определения структуры, разветвленности различных классов полимеров и олигомеров.

Синтез и исследование новых материалов – фотополимеризация олигоэфиракрилатов, проблемы радиационного синтеза и свойств олигомеров тетрафторэтилена с различными функциональными группами, создание высоковетвленных полиуретансотриазолов, синтез полимеров с неоднородной нанопористой морфологией, синтез эпоксидных олигомеров на основе циклофосфазенов.

Прикладные работы и их перспективы – эластомерные спортивные и кровельные покрытия на основе олигомеров, олигомерные блоксополимеры и герметики, синтез алифатических смол на основе изопрена, быстроотверждаемые полиуретановые эмали, полиэтиленовые воска, сополимеры глицидилметакрилата для гидрофобизации поверхности целлюлозных материалов и др.

В данном обзоре рассмотрены, в основном, работы, посвященные эластомерным, в том числе блочным, материалам на основе олигомеров, полиуретанам, модификации олигомеров и олигомерами, изоцианатсодержащим композициям, полисульфидным герметикам, олигодиенам и др.

Созданию спортивных и кровельных покрытий на основе реакционноспособных олигомеров был посвящен доклад *Новакова И.А. (Ваниев М.А., Медведев Вик.П.)*. Обсуждали ряд химических и физико-химических проблем, связанных с природой основной цепи олигомеров, их РТФ, гидролитической стабильностью полиуретанов (ПУ), атмосферостойкостью, горючестью и ряд других. В части гидролитической стабильности выявлено, что лучшей стабильностью обладают полиуретанмочевины диаминового отверждения. Диеновые полиуретаны превосходят по гидролитической стойкости эфирные. Среди олигодиендиолов преимущество имеют олигомеры со средней РТФ, стремящейся к двум. Диеновые ПУ из-за наличия в них ненасыщенности требуют стабилизации. Предложены варианты эффективных защитных композиций на основе стерически затрудненных фенолов. Требование пониженной горючести выполнялось с использованием жидких и порошкообразных антипиренов различного типа.

В результате разработаны оптимальные рецептуры и реально внедрены спортивные покрытия, отвечающие требованиям и регламентам ряда Международных Федераций: IAAF, IHF, FIBA и других.

В докладе *Медведева Г.В. (Ваниев М.А., Медведев Вик.П., Новаков И.А.)* детализированы некоторые рецептурные особенности создания спортивных покрытий, соответствующих требованиям IAAF. В качестве олигомера использовался олигодиендиол ПДИ-1К. Установлено, что при соотношении NCO:OH = (0,8–1,2):1 доля олигомера в наполненной и пластифицированной композиции должна быть не менее 32 %. (мас.). Именно в этом случае ПУ будет соответствовать требованиям IAAF.

Одновременное отверждение олигодиендиолов по механизмам уретанобразования и по двойным связям в присутствии акрилатсодержащих соединений – предмет доклада *Мурзина А.В. (Медведев В.П., Чапуркин В.В., Башкатова А.А.)*. Показано, что при этом повысились прочностные показатели, стойкость к агрессивным средам и озону.

Изучению процесса структурирования олигодиенов посвящена работа *Шабуниной Н.А. (Кукарцева М.В., Ворончихин В.Д.)*. Использовались ускорители вулканизации, применяемые при серной вулканизации каучук-олигомерных композиций, содержащих олигодиены с функциональными группами и без них (СКД-0, СКД-КТР, СКД-ГТРА, СКД-9). По реакционной активности с изученными ускорителями вулканизации олигодиены располагаются в ряд: СКД-9 > СКД-КТР > СКД-ГТРА > СКД-0. По структурирующему действию алтакс и каптакс превосходят тиурам Д. Активность сульфенамидов определяется кинетикой образования аминной и тиазольной компонентами при их разложении.

Модификации растворного антикоррозионного состава на основе диенстрирольного ТЭП путем введения в него ПДИ-1 посвящен доклад *Семенова Ю.В. (Зерщиков К.Ю., Ваниев М.А., Алиатаев М.К.)*. Содержание сухого остатка удалось таким образом увеличить до 55–60 %, гель фракцию сохранить на уровне 75 %, удлинение увеличить в 2 раза.

Фотополимеризующаяся композиция на основе растворов уретанового каучука в эпоксиолигомере с модификацией фосфорсодержащим диметакрилатом (ФОМ-2) рассмотрена в докладе *Стяжиной Т.А. (Сидоренко Н.В., Новаков И.А.)*. Горючесть отвержденного материала определялась количеством ФОМ-2. Значение кислородного индекса составляет 23,5–26,5 %.

В докладе *Каблова В.Ф. (совместно с Кейбал Н.А.)* описано получение и использование фосфорборазотсодержащего олигомера (ФЭДА), синтезируемого из фосфорборсодержащего олигомера (ФБО) и аминокислотсоединения. Массовое соотношение ФБО, ЭД-20 и анилина составляет 2,5:1,0:2,5. Наличие в ФЭДА разнообразных фосфор-, бор-, азотсодержащих групп позволило авторам ожидать улучшения огнезащитных и адгезионных свойств полимерных композиций, в которые ФЭДА будет введен. Это подтвердилось при введении ФЭДА в защитные покрытия из перхлорвинилового смолы для стеклопластиков и в защитные покрытия из ХСПЭ для резин. Показано также, что добавление 5 мас.ч. ФЭДА в резиновую смесь на основе СКЭПТ существенно улучшает теплозащитные свойства резин, не ухудшая их физико-механические показатели.

В работе *Митченко А.Е. (Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Провоторова Д.А.)* олигомер ФЭДА вводили в клеевые составы на основе полихлоропрена типа клея 88. Оказалось, что введение данного олигомера в количестве 0,5–1 %

увеличивает прочность клеевого соединения резины из СКИ-3 с резиной и металлом на 15–20 %.

Другим способом повышения адгезионных и теплозащитных свойств клеевых соединений на базе полихлоропреновых клеев 88-НТ и 88-СА является введение измельченных углеродных, базальтовых, асбестовых или полиамидных волокон. Показано, что прочность связи резины с резиной увеличивается на 20–40 %, а теплоустойчивость на 60 % (доклад *Каблова В.Ф., Кейбал Н.А., Руденко К.Ю., Блинова А.А., Мотченко А.О.*).

Новый усовершенствованный метод получения олигомерной серы предложен в докладе *Яковлева И.Д. (Момзяков А.А., Дебердеев Т.Р., Хакимуллин И.Н., Дебердеев Р.Я.)*. Реализован комплексный подход к активизации серы при помощи сложных физических полей. Имеет место дезинтеграция молекул серы с образованием четырех, двух и даже одноатомной серы. В созданной установке расплав серы проходит через ряд каскадов силового воздействия. Затем происходит полимеризация, и в результате образуется олигомерная сера. Разработанная технология позволяет получать и сополимерную серу.

В сообщении *Аюпова Д.А. (Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Бакирова И.Н., Макаров Д.Б., Казакулов Р.И.)* описана разработка композиции на основе битума и образующегося в его расплаве полиуретана. Полиуретан в фазе битума синтезируется из гидроксилсодержащего продукта переработки эластичного ППУ методом алкоголиза и диизоцианата или из лапрола и полиизоцианата. Помимо основной реакции уретанообразования вводимые в битум изоцианатсодержащие соединения взаимодействуют с битумом с образованием полярных функциональных групп. Модифицированные таким образом битумы, в отличие от немодифицированных, не расслаиваются при хранении и транспортировке.

Олигосульфидный герметик с добавлением серосодержащих битуминозных песчаников Татарстана — предмет доклада *Минкина В.С. (Иванов Б.Н., Суханов П.П.)*. Герметик характеризуется оптимальной жизнеспособностью (2–3 ч), повышенной адгезией и стабильными физико-механическими свойствами. Предполагается, что битуминозный песок участвует не только в формировании физической сетки вулканизатов, но и в более ранних физико-химических стадиях процесса отверждения тиокола.

Силантерминированные полиуретаны (STP-полимеры) — основа строительных герметиков рассмотрены в сообщении *Петлина И.А. (Минсафина А.Г., Хакимуллин Ю.Н., Куркин А.И.)*. Олигомерная основа этих материалов — простые полиэфиры с ММ от 2000 до 20 000, что позволяет разрабатывать на их базе как герметики, так и конструкционные клеи. Увеличение ММ исходного полиэфира приводит к снижению прочности, твердости, увеличению относительного удлинения. Это связано со снижением содержания в отвержденном STP-полимере жестких уретан-мочевинных блоков.

Реактивные термопластичные герметики на основе СКЭПТ и уретановых олигомеров с концевыми силанольными группами представлены в докладе *Муртазиной Л.И. (Никольцев И.А., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н.)*. Показано, что форполимеры с силанольными группами в среде СКЭПТ отверждаются под действием влаги воздуха. При содержании форполимеров не менее 20 % они способны

образовывать непрерывную трехмерную структуру. Полученные герметики обладают повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами и способны эффективно перерабатываться при 130–150 °С.

*Стоянов О.В. (Гумаров А.Х., Русанова С.Н., Гарипов Р.М., Темникова Н.Е.)* доложил о защитном покрытии конструкций, подвергающихся большим деформациям и температурным перепадам на основе хлор-сульфированного полиэтилена. Для усиления этого покрытия используется эпоксидная смола и диизоцианаты. Считая эпоксисмола играет в этой композиции роль активного наполнителя, что благотворно сказывается на деформационно-прочностных свойствах материала и на его защитных показателях и адгезии.

Доклад *Горбуновой М.А. (Комратова В.В., Лесничая В.А., Грищук А.А., Анохин Д.В., Эстрин Я.И., Бадамшина Э.Р.)* посвящен трехстадийному синтезу термопластичного ПУ из олигодизэтиленгликольадипината, 1,4-бутандиола и этаноламина. В полученный термоэластопласт тремя способами (два способа *in situ*, третий — в расплав готового полимера) вводили от 0,001 до 0,01 % (мас.) малослойных графеновых наночастиц. Установлено, что наиболее эффективным по влиянию на физико-механические свойства наноконкомпозита оказалось введение модификатора *in situ* на конечной стадии синтеза ТПУ.

Радикальный олигомерный инициатор, перспективный для получения блоксополимеров синтезирован в работе *Силантьева М.А. (Перепелицина Е.О., Грачев В.П., Курочкин С.А.)*. Для этого радикальную полимеризацию стирола проводили при непрерывном барботировании кислородно-азотной смесью разного состава. Получающиеся олигомеры содержали пероксидные группы и были с успехом апробированы в качестве олигоинициаторов радикальной полимеризации *n*-бутилакрилата.

Синтез трехблочного сополимера описан в сообщении *Соломко С.И.* Эластичный центральный блок олигомер-диола был получен катионной полимеризацией 3-азидометил-3-метилоксетана с  $M_n = 10000-12000$ . Затем на концах «мягкого» блока также при помощи катионной полимеризации были нарощены жесткие блоки 3,3-бис-азидометилоксетана. Содержание трехблочника в конечном материале составляло 75 %. Остальные 25 % составляли бесфункциональные и другие олигомеры, легко отделяемые при осаждении.

Водоразбавляемые экологичные полиуретановые дисперсии (ВПУД) — предмет доклада *Джалмухановой А.С. (Лодыгина В.П., Комратова В.В., Бадамшина Э.Р.)*. В качестве исходных соединений использовали олигодизэтиленгликольадипинат, изофорондиизоцианат, 1,4-бутандиол, моноспирты и гидрофилирующие агенты. Определены кинетические параметры взаимодействия этих соединений. Синтезированы ВПУД с использованием выше перечисленных соединений. При высыхании ВПУД образуются лаковые покрытия.

Новый олигомерный катализатор циклотримеризации изоцианатов предложен в сообщении *Джалмухановой А.С. (Грищук А.А., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Тарасов А.Е., Эстрин Я.И., Эстрина Г.А.)*. Этот катализатор синтезирован на основе триэтилендиамин (ДАБКО) и окиси этилена (ОЭ) в мольном соотношении от 1 : 2 до 1 : 50 при комнатной температуре в инертной атмосфере. В присутствии

олигомеров ДАБКО–ОЭ циклотримеризация изофорондицианата протекает с высокой скоростью с образованием полиизоцианурата без побочных реакций.

Описанию получения и исследования градиентных ПУ на основе Лапрола 5003, 2,4-ТДИ и 1,4-БД посвятил свой доклад *Афанасьев Е.С. (Голенева Л.М., Мацеевич Т.А., Попова М.Н., Аскадский А.А.)*. Материалы получали на заливочной установке смешением полиуретановой и полиизоциануратной композиций. Установлено, что модуль упругости градиентного ПУ плавно изменяется от 19 до 410 МПа, т.е. от жесткой резины к низко модульному пластику.

*Иваненко С.Ю. (Лысенко С.Н., Якушев Р.М.)* предложен способ получения олигомеров с концевыми малеинимидными группами путем модификации олигооксипропилендиаминов. Отмечается, что синтезированный олигомер обладает высокой реакционной способностью по отношению к аминным и тиольным группам.

Поверхностная модификация образцов «медицинского» полидиметилсилоксана с целью предотвращения адгезии бактерий описана в сообщении *Якушевой Д.Э. (Лысенко С.Н., Борисова И.А., Карпунина Т.И., Якушев Р.М.)*. Для этого в поверхностный слой полисилоксана вводили 2,4-ТДИ, а затем обрабатывали образец аминированным ППГ. ИК НПВО подтверждает факт модифицирования.

Эпоксидуретаны на основе эпоксидных и циклокарбонатных олигомеров — предмет доклада *Грищенко В.К. (Филипович А.Ю., Бровко А.А., Базалюк Л.В., Шевченко В.В., Бусько Н.А.)*. Эпоксидуретаны (ЭС) синтезировали из эпоксидной смолы DER-331, циклокарбонатов 1,4-бутандиола или диэтиленгликоля и диэтилентриамин или оксипропилен триамин. Изучали взаимодействие олигоциклокарбонатов с алифатическими аминами при участии ЭС. Показано, что с увеличением доли бифункциональных олигоциклокарбонатов  $M_c$  системы растет до значений, характерных для эластичных материалов.

*Баранцова А.В. (Грищенко В.К., Бусько Н.А., Гудзенко Н.В., Фальченко З.В., Филипович А.Ю., Шевченко В.В.)* сделала сообщение о ПУ материалах на основе модифицированных растительных масел (РМ). Последние эпоксидировали, получали эпоксидированные РМ (ЭРМ). Из ЭРМ и канифоли синтезировали гидроксильные олигомеры (ГОРМ), которые совмещали с олигодиедиизоцианатами и получали таким образом эластичные блоксополимеры с относительным удлинением 250–300 %. Полученные блоксополимеры перспективны в качестве герметиков, компаундов, эластичных покрытий. Из ЭРМ и углекислого газа синтезировали циклокарбонаты, которые при отверждении диаминами образуют безизоцианатные ПУ.

Результаты изучения взаимодействия олигодиедиенов радикальной ( $H_2O_2$ ) полимеризации (ОРД) с фенилизоцианатом представлены в докладе *Бойко В.П. (Грищенко В.К., Грузевич А.Б., Козлова Г.А.)*. Показано, что в процессе синтеза скорость реакции скачкообразно меняется, что авторы связывают с образованием кластеров переменного состава.

Полиуретаны на основе простых и сложных олигоэфиров модифицировали органо-неорганическими олигомерами силоксановой структуры (*Ласковенко Н.Н., Лебедев Е.В.*). Установлено, что модифицированные таким образом сложноэфирные ПУ оказались биостойкими к действию

бактерий-деструкторов.

В рамках конференции состоялся «круглый стол», посвященный памяти недавно ушедшего от нас Семена Марковича Межиковского (ведущий проф. Морозов Ю.Л.)

С.М. Межиковский – один из старейших сотрудников ИХФ РАН, доктор технических наук, профессор, крупный специалист в области олигомеров. Он автор глубоких монографий по олигомерам, сотен статей, десятков авторских свидетельств и патентов, ученик основоположника олигомерного направления в стране Альфреда Анисимовича Берлина, организовавшего в 1977 г. Первую всесоюзную конференцию по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров. Альфреда Анисимовича вскоре не стало, и в дальнейшем заботы по организации и проведению последующих конференций и школ по олигомерам взял на себя С.М. Межиковский. Это была не простая работа – разные города (Черноголовка, Алма-Ата, Нальчик, Казань, Одесса, Пермь, Петрозаводск, Днепропетровск, Волгоград, Ярославль), разные люди, обстоятельства, проблемы. Семен Маркович был душой этих конференций – прекрасный организатор, яркий, остроумный контактный человек. С воспоминаниями о С.М. Межиковском выступили его коллеги и друзья: А.А. Берлин, В.В. Киреев, Л.А. Абдрахманова, А.Э. Аринштейн, М.П. Березин, С.А. Курочкин, Е.А. Казанцева, Ю.Л. Морозов. Товарищи Семена Марковича по организации олигомерных конференций из ИХФ РАН и ИПХФ РАН Казанцева Е.А. и Перепелицина Е.О. подготовили прекрасную презентацию об отдельных этапах жизни С.М. Межиковского, сопроводив ее музыкой песни Л.О. Утесова об Одессе, где Семен Маркович родился и закончил университет. Казанские коллеги подготовили свою презентацию о конференциях, организованных Семеном Марковичем в Казани.

Было душевно, тепло, трогательно.

В завершении работы конференции были подведены итоги Конкурса молодых ученых. Победители были определены Экспертной комиссией во главе с проф. Чалых А.Е.

Ими оказались:

- 1-я премия – Брюзгин Е., Карпов С.
- 2-я премия – Образцова Н., Силантьев М.
- 3-я премия – Зарипов И., Труль А.

Группа молодых ученых была награждена дипломами.

На заключительном заседании конференции было принято ряд постановлений, в том числе:

1. Провести очередную Международную конференцию по олигомерам в г. Черноголовка на базе ИПХФ РАН.

2. В рамках конференции организовать конкурс молодых ученых с вручением впервые премии имени С.М. Межиковского.

3. Провести в рамках конференции 2017 г. микросимпозиум по современным методам исследований олигомеров и полимеров.

Участники конференции отметили прекрасную подготовку и организацию конференции, а также гостеприимство волгоградцев и выражают искреннюю благодарность Новикову И.А. Берлину А.А., Березину М.П., Ваниеву М.А., Ивановой-Мемжиевой В.Г., Казанцевой Е.А., Навроцкому А.В., Перепелициной Е.О., Сидоренко Н.В., Тужикову О.О. ■

Поступила в редакцию 09.07.2015