

Жұмабек Н.М., Карагандинский национальный исследовательский университет имени академика Е.А.Букетова, химический факультет, гр. М2-ХХИ-24-2р, магистрант

Нукин Н.А., Карагандинский национальный исследовательский университет имени академика Е.А.Букетова, химический факультет, гр. М2-ХХИ-24-2р, магистрант

(Научный руководитель — PhD, проф. Буркеева Г.К.)

ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИИ

Ненасыщенные полиэфирные смолы (НПС) занимают важное место среди термореактивных полимерных материалов благодаря сочетанию высокой реакционной способности, технологичности переработки и возможности целенаправленного регулирования эксплуатационных свойств [1]. В последние годы особый интерес вызывает модификация НПС за счёт сополимеризации с функциональными винильными мономерами, позволяющей расширить область применения таких систем за счёт повышения адгезии, термостойкости и структурной устойчивости [2]. Перспективным направлением является сополимеризация ненасыщенных полиэфиров с акриловой кислотой (АК). Введение карбоксильных групп в структуру полимерной матрицы способствует усилению межмолекулярных взаимодействий, улучшает когезию и адгезию к различным подложкам [3]. Несмотря на преимущества таких систем, данные о реологических свойствах, кинетике отверждения и термостабильности сополимеров НП–АК остаются ограниченными, особенно в присутствии минеральных наполнителей. Известно, что введение неорганических наполнителей позволяет эффективно регулировать как технологические, так и эксплуатационные характеристики термореактивных композиций. Выбранные для исследования наполнители отличаются природой поверхности, удельной площадью и механизмами взаимодействия с полимерной матрицей [4,5]. Тем не менее влияние данных наполнителей на системы на основе полиэтиленгликольмалеината (pEGM) и АК изучено недостаточно. В связи с этим целью настоящей работы является комплексное исследование реологических, кинетических и термических характеристик термореактивных композиций на основе pEGM и АК, модифицированных диоксидом кремния и карбонатом кальция.

В работе использован pEGM, синтезированный реакцией поликонденсации малеинового ангидрида с этиленгликолем [1]. Структура и молекулярно-массовые характеристики полученного полиэфира подтверждены методами ЯМР-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии [1]. Сополимеризацию pEGM с АК проводили при 20°C в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы на основе перекиси бензоила (ПБ) и диметиланилина (ДМА). Исследованы системы pEGM-АК следующих составов: 45,3:54,7 мас.% (pEGM45) и 60,2:39,8 мас.% (pEGM60) в качестве неорганических наполнителей использовали диоксид кремния (SiO₂) и карбонат кальция (CaCO₃). Концентрации наполнителей варьировались следующим образом: SiO₂ — 5% и 10%, а CaCO₃ — 15% и 30%. Подготовку композиций осуществляли с применением ультразвукового гомогенизатора (Scientz-IID, Ningbo Scientz Biotechnology Co., Ltd., Ningbo, China). Реологические свойства систем исследовали на ротационном реометре MCR 302e (Anton Paar, Graz, Austria), включая анализ зависимости вязкости от скорости сдвига и трёхинтервальные тиксотропные тесты. Кинетику отверждения изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе синхронного термического анализа Labsys Evolution TG-DTA/DSC (Setaram Instrumentation, Caluire, France) в изотермическом и динамическом режимах.

На рисунке 1 изображены графики вязкости в зависимости от скорости сдвига для систем pEGM45 и pEGM60 и их составов с наполнителями. Установлено, что исходные системы pEGM без наполнителей проявляют ньютоновское поведение в диапазоне скоростей сдвига 0,1 до 500 с⁻¹, что обусловлено сравнительно низкой молекулярной массой полиэфира и отсутствием выраженной пространственной структуры в растворе.

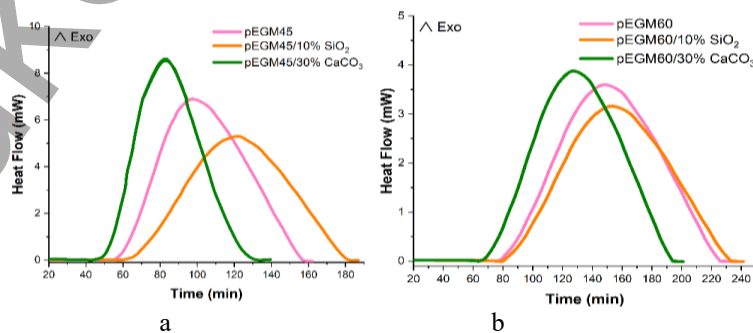


Рисунок 1. Зависимость вязкости от скорости сдвига для систем: (а) pEGM45; (б) pEGM60.

Введение диоксида кремния приводит к формированию псевдопластичного поведения, сопровождающегося снижением вязкости с ростом скорости сдвига [1]. Данный эффект усиливается при увеличении концентрации SiO₂ и связан с образованием временной трёхмерной сетки за счёт водородных связей между частицами наполнителя и карбоксильными группами акриловой кислоты [5]. Композиции,

содержащие карбонат кальция, демонстрируют менее выраженные структурные изменения. При низких концентрациях CaCO_3 сохраняется ньютоновский характер течения, тогда как при повышенном содержании наполнителя наблюдается слабовыраженное псевдопластичное поведение, обусловленное межчастичными взаимодействиями и ростом вязкости системы.

Результаты трёхинтервальных тиксотропных тестов показали, что системы pEGM45/5% SiO_2 , pEGM60/5% SiO_2 , pEGM45/10% SiO_2 , pEGM60/10% SiO_2 , pEGM45/30% CaCO_3 , pEGM60/30% CaCO_3 обладают способностью к восстановлению структуры после разрушения. Наиболее высокие значения восстановления структуры продемонстрировали растворы, содержащие карбонат кальция. Это объясняется тем, что высокая вязкость систем, содержащих карбонат кальция, стабилизирует дисперсную структуру и снижает подвижность частиц, способствуя более эффективному восстановлению структуры. Наличие тиксотропных свойств объясняется образованием водородных связей между частицами SiO_2 и карбоксильными группами АК. Кроме того, частицы SiO_2 могут образовывать связи друг с другом. Такие взаимодействия могут приводить к образованию временной трехмерной сетевой структуры, которая разрушается под действием сдвига и восстанавливается в состоянии покоя. Таким образом, с увеличением содержания диоксида кремния степень восстановления структуры также увеличивается. [4]. Следует отметить, что эти результаты отражают степень восстановления структуры через 30 с после начала третьего интервала; полное или более выраженное восстановление может произойти в течение более длительного периода. На рисунке 2 изображены результаты трехинтервального теста на тиксотропию для систем pEGM45/10% SiO_2 и pEGM45/30% CaCO_3 .

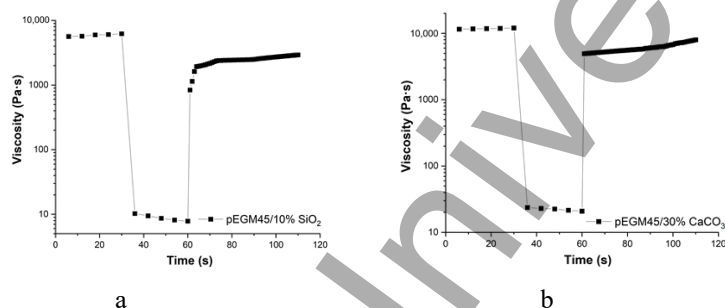


Рисунок 2. Реограммы трехинтервального теста на тиксотропию для систем: (a) pEGM45/10% SiO_2 (b) pEGM45/30% CaCO_3

На рисунке 3 изображены термограммы изотермического отверждения образцов pEGM при 20°C. Изотермические ДСК-исследования показали, что соотношение pEGM и АК существенно влияет на кинетику отверждения. Системы с повышенным содержанием АК характеризуются большей теплотой реакции и более высокой степенью отверждения, что связано с увеличением концентрации реакционноспособных двойных связей [4]. Введение неорганических наполнителей приводит к незначительному снижению общего тепловыделения, однако практически не влияет на степень превращения, что указывает на их преимущественно инертную роль в процессе радикальной сополимеризации [5].

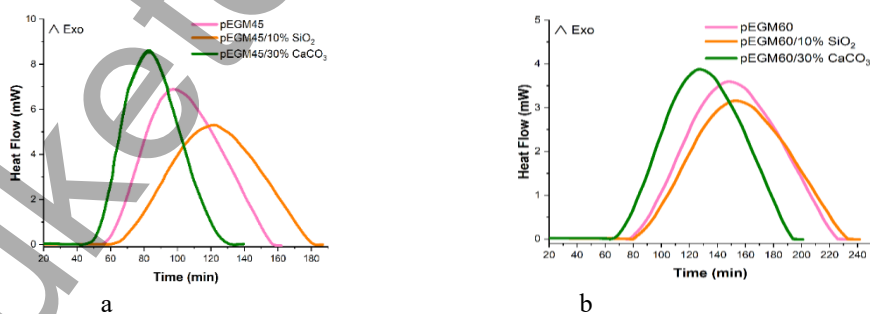


Рисунок 3. ДСК термограммы процесса изотермического отверждения систем (a) pEGM45; (b) pEGM60.

Далее для описания процесса отверждения и оценки кинетических параметров систем pEGM была использована автокаталитическая модель Камала. Анализ ДСК показал, что процесс отверждения при 20 °C можно описать с помощью модифицированной автокаталитической модели Камала; критическая степень превращения (α_c) уменьшается с увеличением содержания ненасыщенного полиэфира pEGM и в присутствии наполнителей. В частности, для ненаполненных систем α_c составляла 0,77 для pEGM45 и 0,60 для pEGM60. В обеих системах наблюдается соответствие модели Камала на начальных стадиях отверждения, но в то же время, на последних стадиях вступают в силу диффузионные ограничения. В результате наблюдается соответствие данной модифицированной модели. Введение наполнителей усиливает проявление

диффузионного контроля, что необходимо учитывать при описании кинетики и моделировании поведения композиционных материалов при отверждении [1].

Таким образом, полученные результаты показали, что введение неорганических наполнителей позволяет эффективно регулировать характеристики терморезактивных композиций на основе рEGM и АК. Впервые установлено, что введение минеральных наполнителей изменяет текучесть систем рEGM, приводя к переходу от ньютоновского к псевдопластическому поведению. Реологические исследования с использованием трехинтервального теста показали наличие тиксотропного поведения при добавлении наполнителя и увеличение восстановления структуры после деформации до 56% [1]. Также впервые была изучена кинетика отверждения систем на основе рEGM. Кинетика изотермического отверждения исследуемых систем описывается модифицированной автокаталитической моделью Камала с учетом фактора диффузии.

Полученные результаты расширяют представления о механизмах структурообразования и отверждения терморезактивных систем НПС и могут быть использованы при разработке новых связующих материалов для герметиков, клеевых составов и полимерных композитов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами.

Литература:

1. Burkeyeva, G.; Kovaleva, A.; Muslimova, D.; Havlicek, D.; Bolatbay, A.; Minayeva, Y.; Omasheva, A.; Zhakupbekova, E.; Nurmaganbetova, M. Influence of Mineral Fillers on the Curing Process and Thermal Degradation of Polyethylene Glycol Maleate–Acrylic Acid-Based Systems. *Polymers* 2025, 17, 2675. <https://doi.org/10.3390/polym17192675>
2. Penczek, P., Czub, P., Pieliowski, J. (2005). Unsaturated Polyester Resins: Chemistry and Technology. In: Penczek, P., Crub, P. (eds) Crosslinking in Materials Science. *Advances in Polymer Science*, vol 184. Springer, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/b136243>
3. Kirshanov, K.; Toms, R.; Melnikov, P.; Gervald, A. Unsaturated Polyester Resin Nanocomposites Based on Post-Consumer Polyethylene Terephthalate. *Polymers* 2022, 14, 1602. <https://doi.org/10.3390/polym14081602>
4. Wang, Y.; Yu, M.-J. Effect of volume loading and surface treatment on the thixotropic behavior of polypropylene filled with calcium carbonate. *Polym. Compos.* 2004, 21, 1–12.
5. Kiehl J, Huser J, Bistac S, Delaite C. Influence of fillers content on the viscosity of unsaturated polyester resin/calcium carbonate blends. *Journal of Composite Materials.* 2012;46(16):1937-1942

Зұлқайнарва М., академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, химия факультеті, ТФП-22-2к, студент

Сапарәлі Ж., академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, химия факультеті, ТФП-22-2к, студент

(Ғылыми жетекші - PhD докторы, қауымдастырылған профессор Жапарова Л.Ж.)

МИКРОБҚА ҚАРСЫ ЖАҢА ДӘРІЛІК ПРЕПАРАТТАРДЫҢ ПОЛИМЕРЛІ НАНОБӨЛШЕКТЕРІН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ЗЕРТТЕУ

Қазіргі таңда ғылым мен технологияның қарқынды дамуы медицина және фармацевтика салаларында нано-өлшемдегі жүйелерді кеңінен енгізуге жол ашып отыр. Соңғы жиырма жыл ішінде нанотехнологияларды медициналық мақсатта қолдану жаңа дәрілік препараттарды әзірлеудің маңызды стратегиялық бағытына айналды. Наномедицина қазіргі уақытта заманауи медицинаның инновациялық бағыттарының бірі бола отырып, фармацевтикалық салада бірқатар мәселелердің шешілуіне, соның ішінде, әртүрлі ауруларды емдеуде бірқатар жетістіктерге қол жеткізуге, атап айтқанда, микробқа қарсы терапияда нанотехнологиялық тәсілдерді пайдалану дәрілік заттардың тиімділігін арттыруға, олардың ұйымшылдығын төмендетуге және антибиотикке төзімді микроорганизмдермен күресуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар, дәрілік заттардың нанотасымалдаушы жүйелері биологиялық белсенді субстанцияларды нысана-ұлпаларға бағытты түрде жеткізуге және препараттың фармакокинетикалық және фармакодинамикалық сипаттамаларын жақсартып, олардың ағзада таралуын бақылауға, терапевтік әсерін ұзартуға жағдай жасайды.

Қазіргі уақытта полимерлі нанобөлшектерге негізделген дәрілік формалар зертханалық және клиникаға дейінгі сынақтарда жан-жақты зерттеліп, олардың бірқатары клиникалық практикада қолданылу сатысына жетуде. Дәстүрлі дәрілік формалар көбінесе препараттың тұрақсыздығы, биожетімділігінің төмендігі, ағзада жылдам элиминациялануы және инфекция ошағында жеткілікті концентрацияға жете алмауы сияқты кемшіліктермен сипатталады. Осыған байланысты заманауи дәрілік жеткізу жүйелерін әзірлеу қажеттілігі туындады. Полимерлі нанобөлшектер адам ағзасымен биоүйлесімділігімен, биологиялық жағдайда ыдырағыштығымен және дәрілік заттарды тиімді инкапсуляциялау қабілетімен ерекшеленеді. Нанобөлшектердің шағын өлшемі мен үлкен меншікті ауданы нашар еритін микробқа қарсы дәрілік препараттардың ерігіштігін арттырып, олардың биожетімділігін жоғарылатуға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, наножүйелер дәрілік заттарды сыртқы әсерлерден қорғап, олардың ферментативті деградациясын бәсеңдетеді және инфекция ошағында тұрақты терапевтік концентрацияның сақталуына ықпал етеді. Көптеген заманауи микробқа қарсы препараттардың суда нашар еруі олардың клиникалық тиімділігін