



**Л.Н. НИКИТИН**

*Учреждение российской академии наук Институт  
элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова  
РАН, Москва  
Отчет о работе за 2008-2010 гг.*

# Направления работы

## 1. Синтез в СК-СО<sub>2</sub>

- полимеры;
- полимер-полимерные композиты;
- металлсодержащие композиты;

## 2. Изучение растворимости в СК-СО<sub>2</sub>

- фторполимеры;

## 3. Модифицирование полимеров в СК-СО<sub>2</sub>

- увеличение свободного объема;
- порообразование фторполимеров;
- крейзинг полимеров;

## 4. Сочетание методов СК-СО<sub>2</sub> и МПС

- «Форум»;
- ПТФЭ;

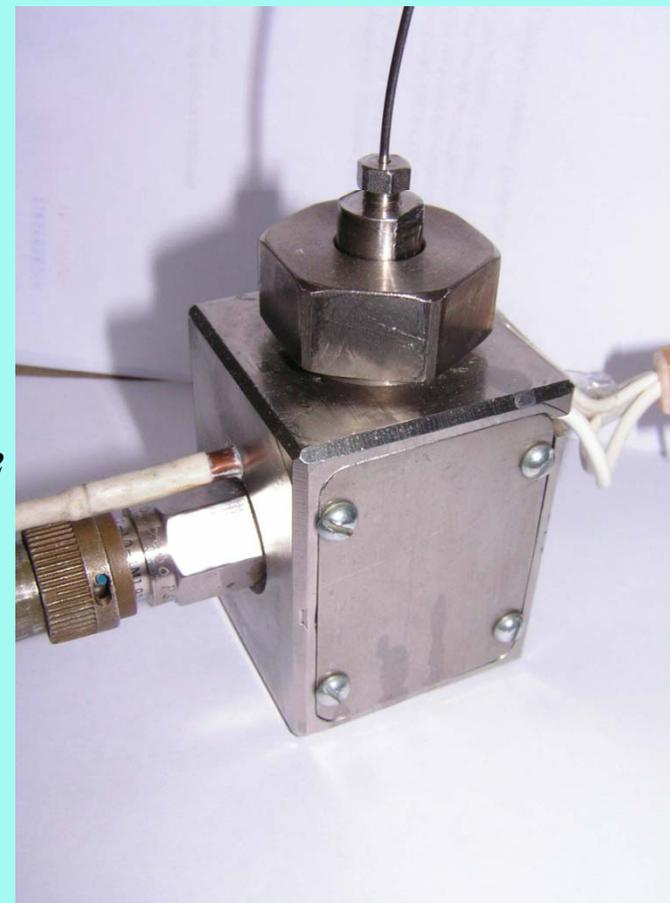
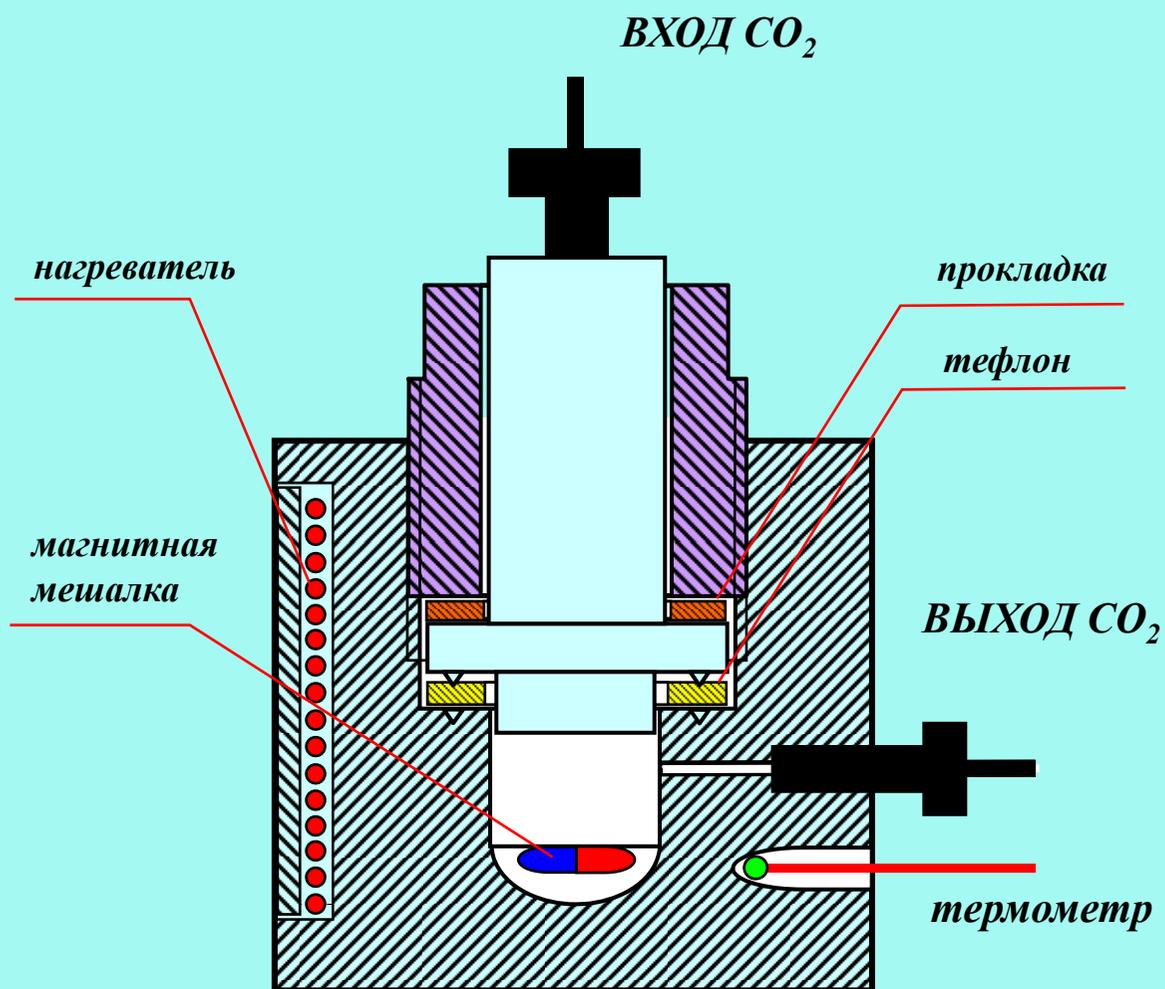
## 5. Придание материалам новых свойств

- гидрофобизация;
- гидрофилизация;
- регулируемая пластичность;

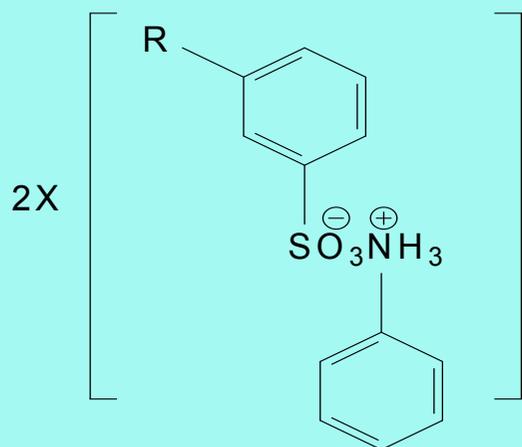
## 6. «Свежие» направления

- модифицирование с возникновением кристаллических структур;
- использование СК-СО<sub>2</sub> для модификации полимеров комплексами переходных металлов

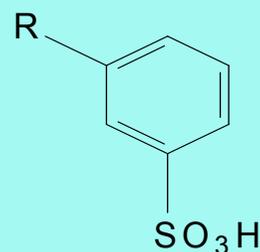
# РЕАКТОР ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ



# 1. Синтез в СК- $\text{CO}_2$ Полимеры: полианилин

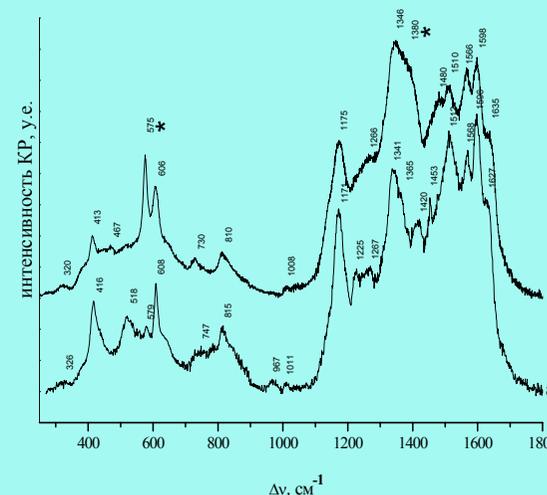


$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$   
 СК.  $\text{CO}_2$   
 $t = 70^\circ\text{C}$   
 $P = 350 \text{ атм.}$   
 $T = 120 \text{ мин.}$

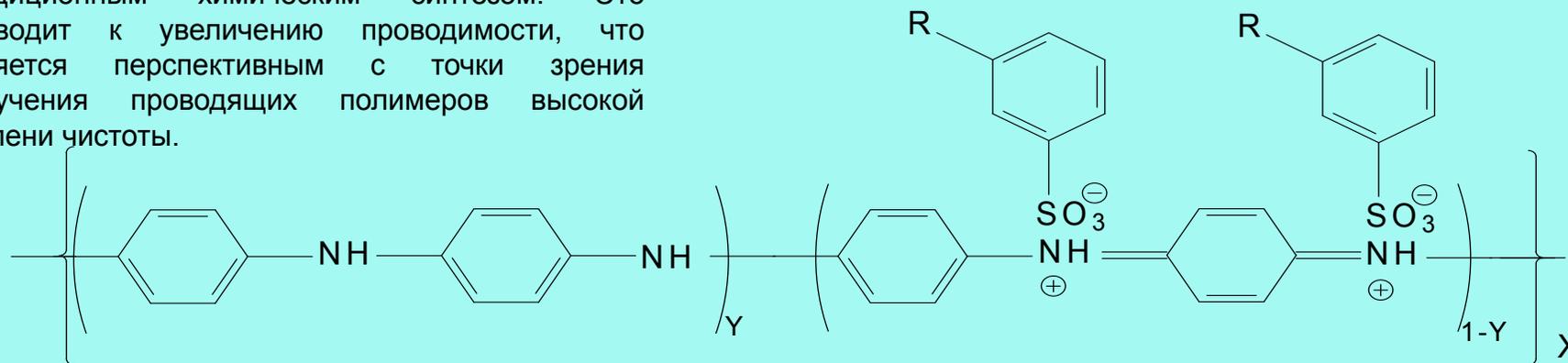


—  $2XY$

Впервые выполнен синтез ПАНИ в среде СК- $\text{CO}_2$ . Из данных КР-спектроскопии показано, что синтез ПАНИ в среде СК- $\text{CO}_2$  позволяет получить образцы с увеличенным количеством катион-радикальных звеньев по сравнению с традиционным химическим синтезом. Это приводит к увеличению проводимости, что является перспективным с точки зрения получения проводящих полимеров высокой степени чистоты.

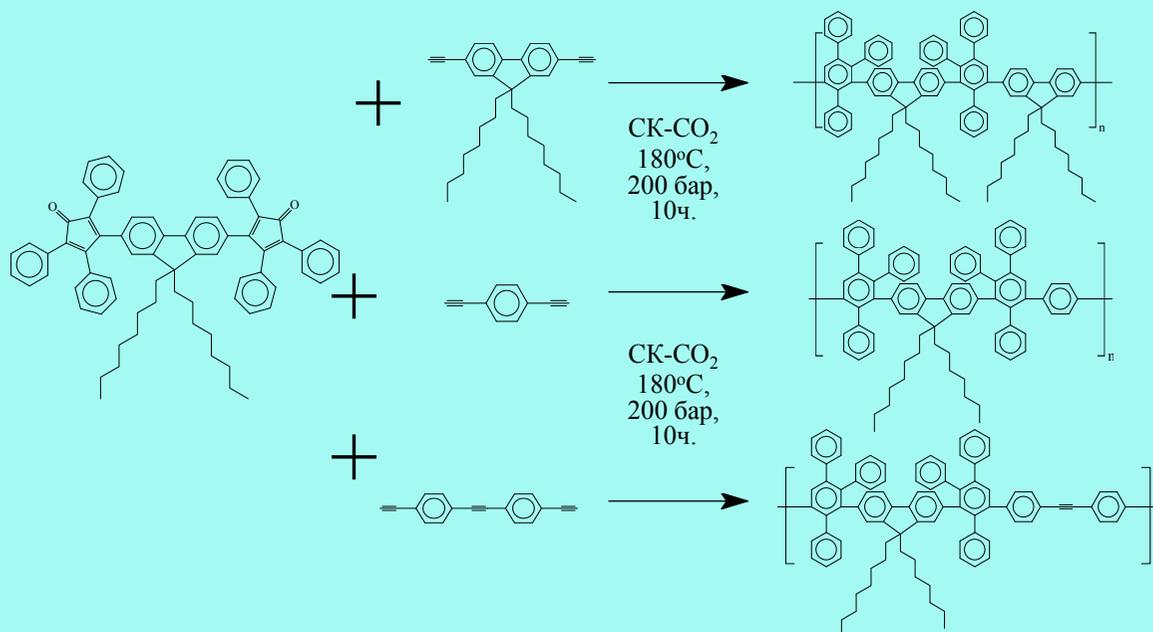


Спектры КР образцов ПАНИ, полученных в среде СК- $\text{CO}_2$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 632.8 \text{ нм}$ ). Спектры **а**) и **б**) зарегистрированы при одинаковой мощности лазера  $0.005 \text{ мВт}$ .

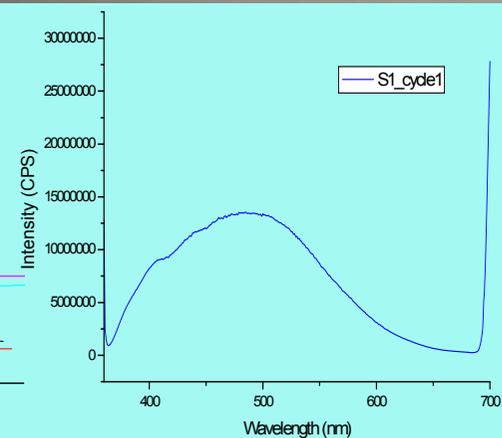
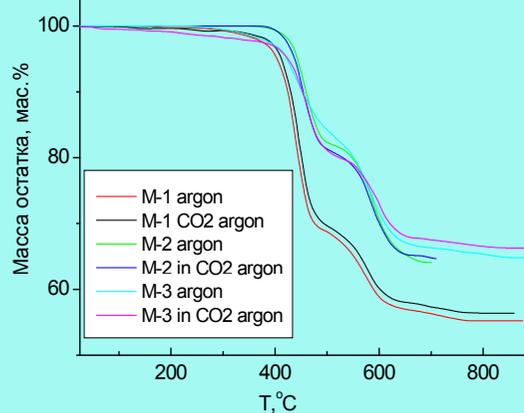


# 1. Синтез в СК-CO<sub>2</sub> Полимеры

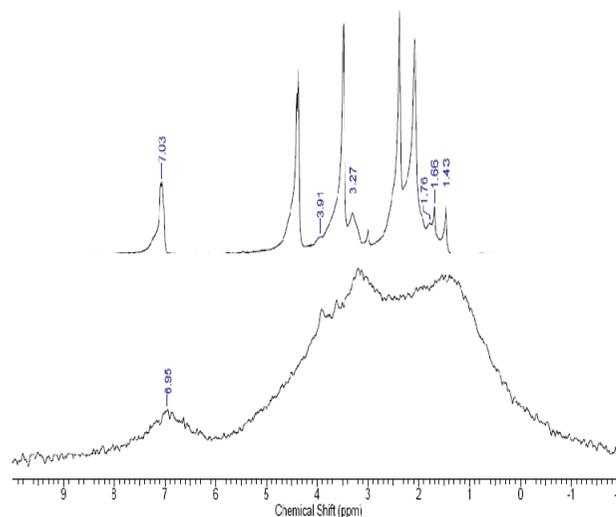
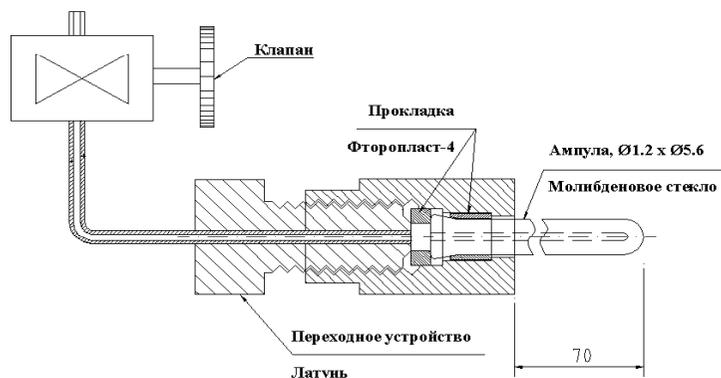
## Новые электролюминесцентные фенилированные полифлуорены



Полимер	M <sub>n</sub> × 10 <sup>4</sup> г/моль	M <sub>w</sub> × 10 <sup>5</sup> г/моль	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	4,18	1,29	3,09
2	3,50	0,72	2,05
3	4,38	1,25	2,84
1 СК-CO <sub>2</sub>	1,13	0,39	3,48
2 СК-CO <sub>2</sub>	0,57	0,30	5,26
3 СК-CO <sub>2</sub>	1,05	0,52	4,89



# 1. Синтез в СК- $\text{CO}_2$ Полимеры: поливинилпирролидон



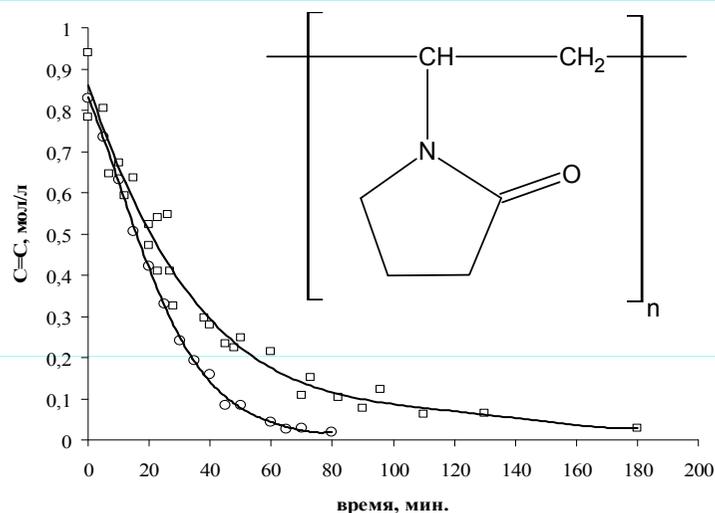
Обнаружено появление сигналов олигомеров при 1.76 м. д. –  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ , 3.27 м. д. –  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$  в пирролидоновом фрагменте и при 3.91 м. д. –  $\text{CH}$  в главной цепи; сигнал  $\text{CH}_2\text{CO}$  при 2.2 м. д. перекрывается с интенсивными сигналами винилпирролидона; сигналы при 7, 1.43 и 1.66 м. д. относятся к  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , циклогексану и азиоизобутиронитрилу, соответственно. Спектр через 90 мин позволяет установить концентрацию протонов в остатке жидкого мономера. Вид спектра обусловлен плохой растворимостью ПВП в СК- $\text{CO}_2$  и вязкой консистенцией образовавшегося полимера.

Разработана, изготовлена и испытана эффективная ячейка для выполнения экспериментов ЯМР при высоких давлениях и повышенных температурах.

Впервые продемонстрирована возможность *in-situ* мониторинга процессов полимеризации в сверхкритическом диоксиде углерода методом ЯМР  $^1\text{H}$ .

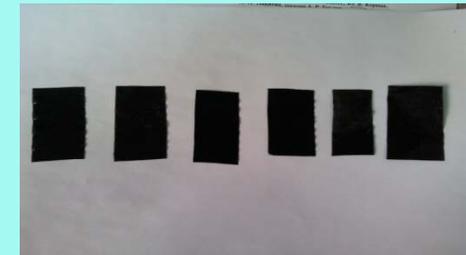
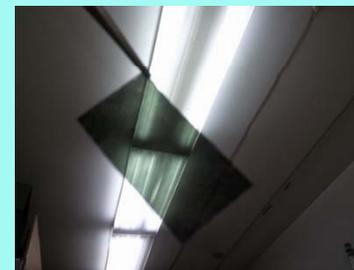
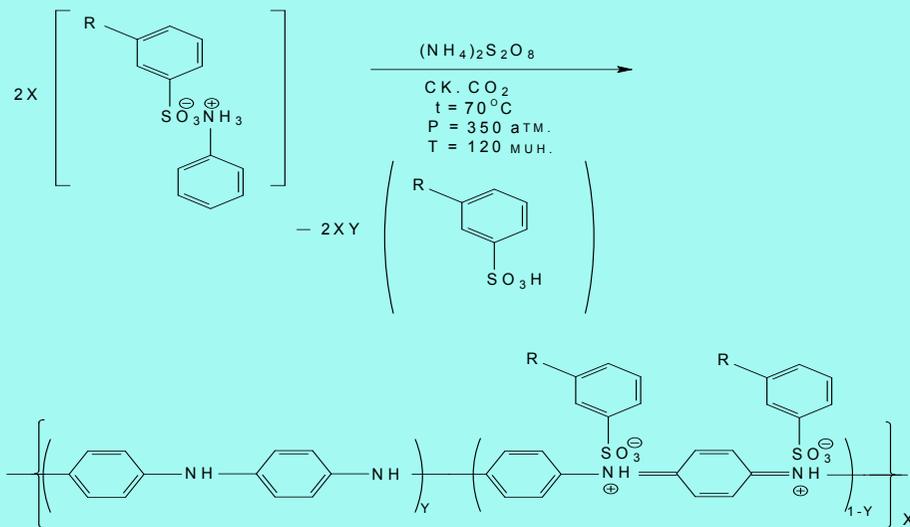
Показано, что при проведении полимеризации поливинилпирролидона в СК- $\text{CO}_2$ , происходит замедление скорости процесса в связи с возрастанием вязкости и гетерогенности реакционной массы, и, как следствие, из-за снижения эффективной диффузии ингредиентов реакционной смеси.

Показано, что эффективность полимеризации винилпирролидона в СК- $\text{CO}_2$  значительно выше установленной ранее

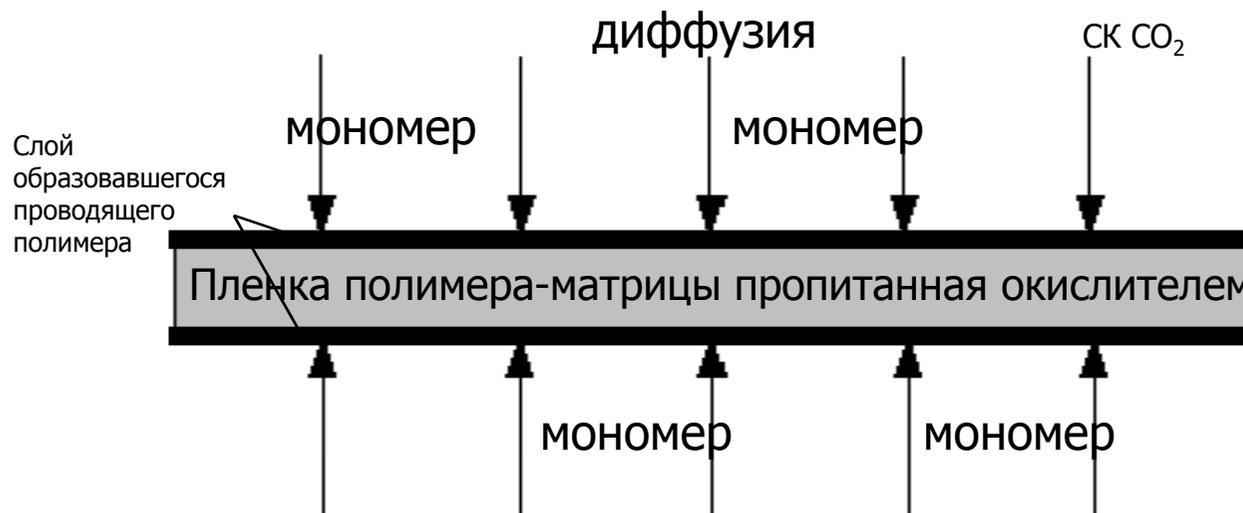
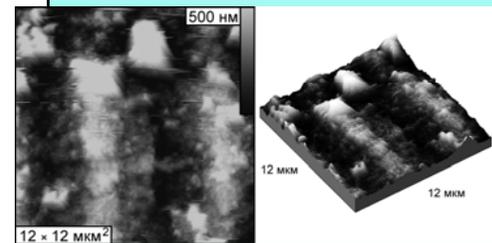
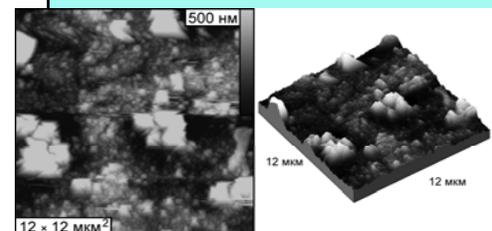
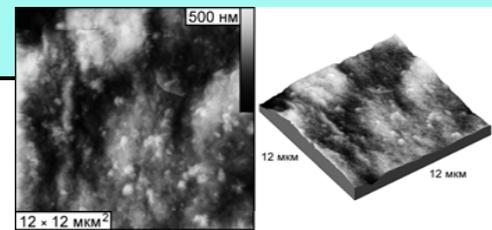


# 1. Синтез в СК- $\text{CO}_2$ Полимер-полимерные композиты

## Электроактивные полимер-полимерные композиционные материалы

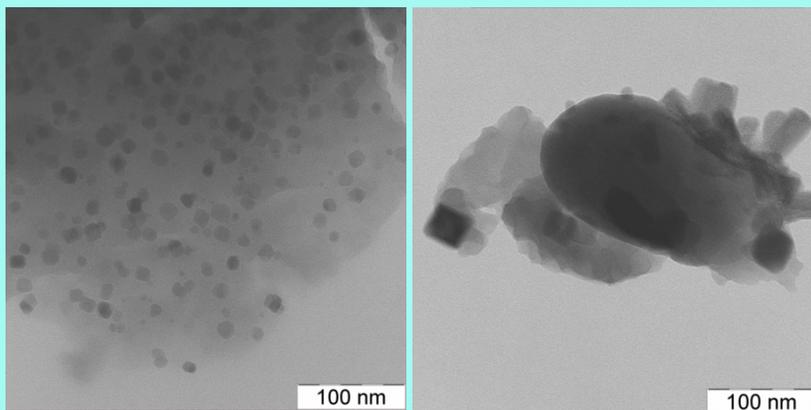
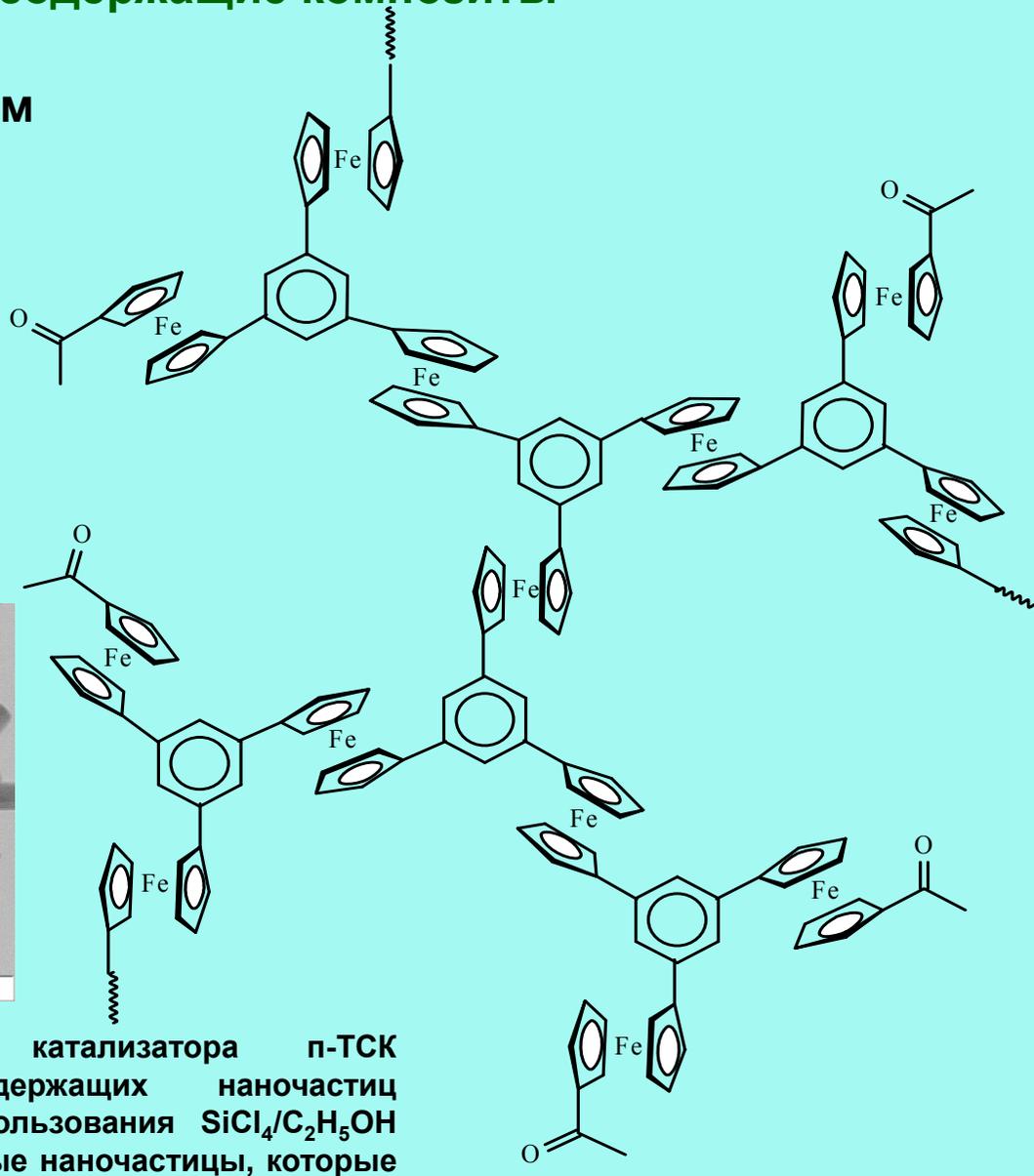
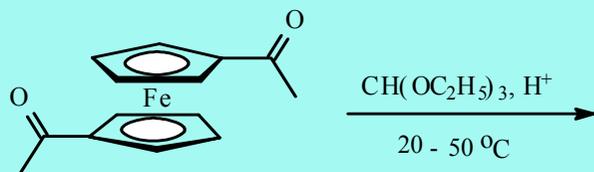


АСМ - изображения поверхности композиционных образцов с различным содержанием проводящего полимера



# 1. Синтез в СК-CO<sub>2</sub> Металлсодержащие композиты

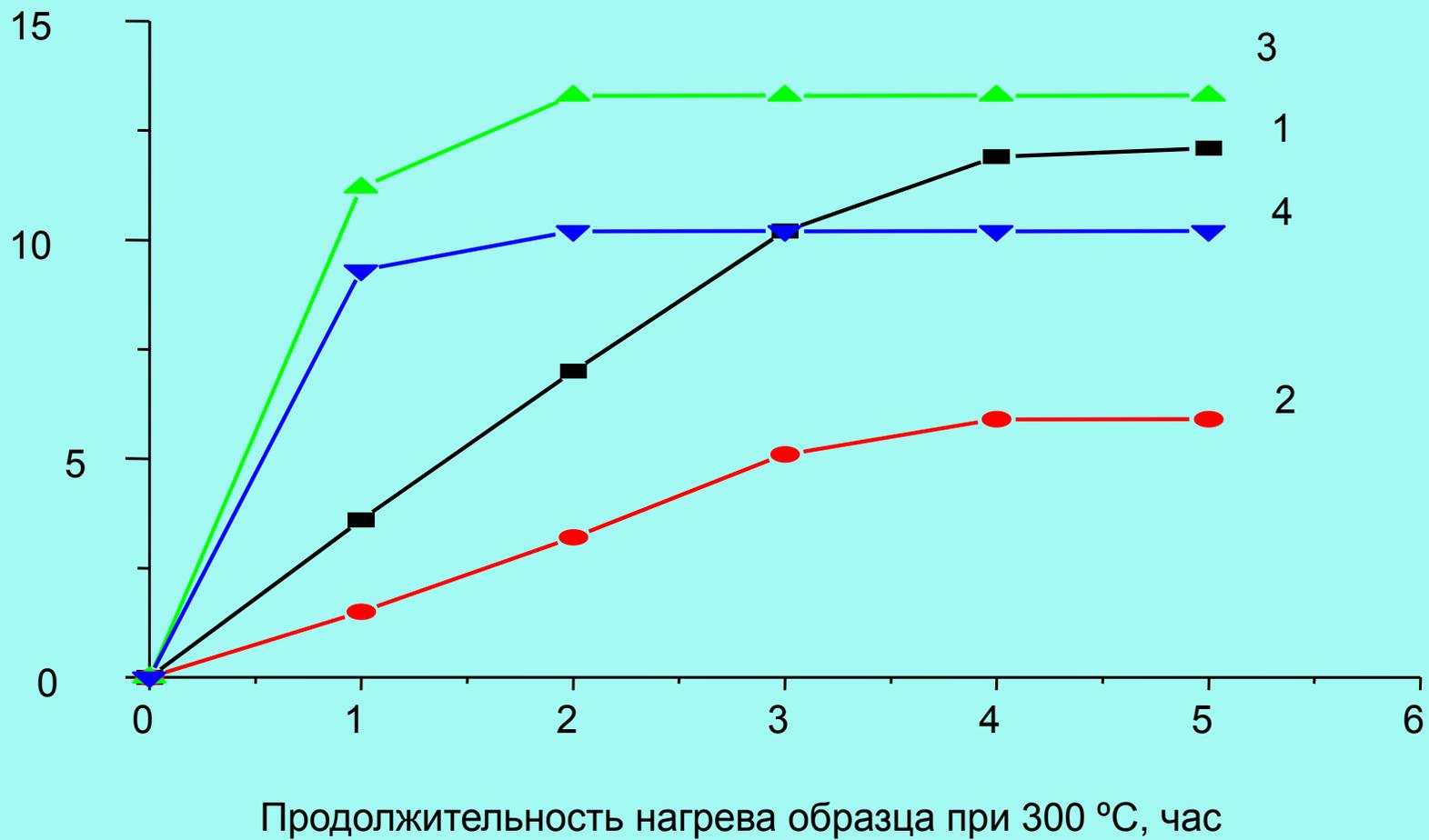
Полициклоконденсация  
1,1'-диацетилферроцена в жидком  
и СК-CO<sub>2</sub>, как в экологически  
благоприятном растворителе



В случае применения в качестве катализатора п-ТСК среднестатистические размеры железосодержащих наночастиц составляли порядка 10 нм, а в случае использования SiCl<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH преимущественно образовывались более крупные наночастицы, которые имели среднестатистические размеры около 40 нм

# 1. Синтез в СК-СО<sub>2</sub> Металлсодержащие композиты

Намагниченность в поле 2,5 КЭ, Гс см<sup>3</sup>/г

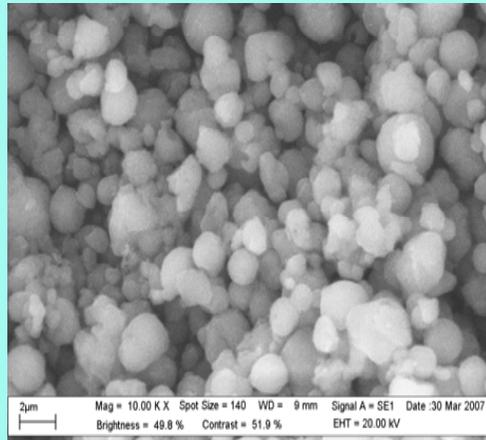




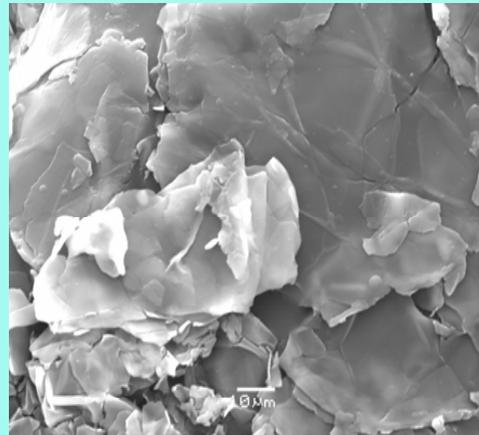
## 2. Изучение растворимости в СК-СО<sub>2</sub> -фторполимеры;

### СЭМ

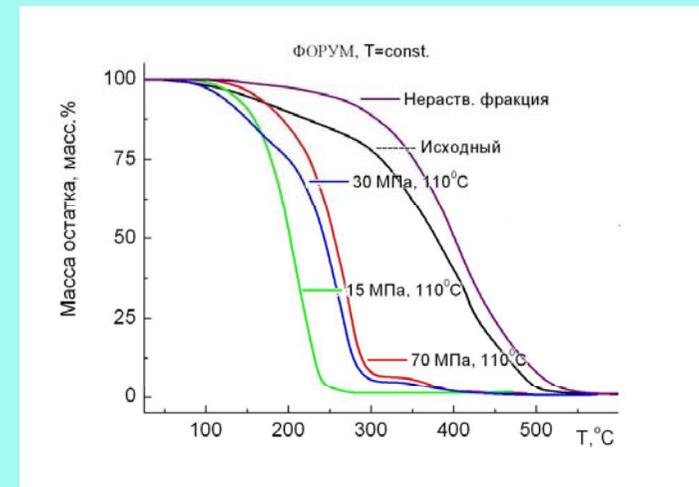
Исходный



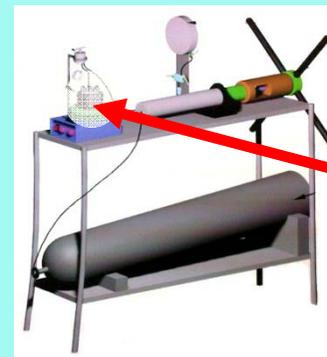
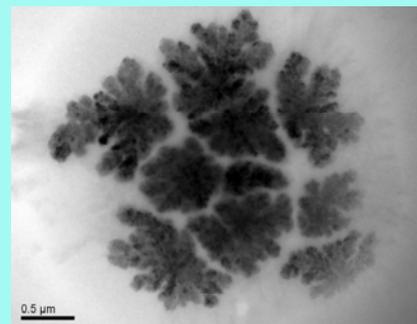
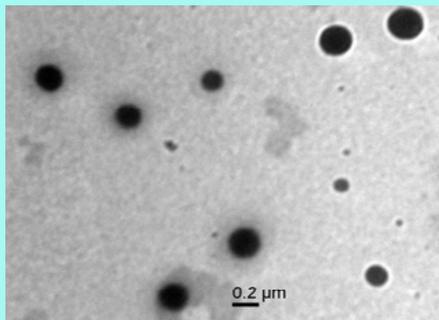
60°C, 60 МПа



### ТГА



### ПЭМ



## 2. Изучение растворимости в СК-CO<sub>2</sub> -фторполимеры;

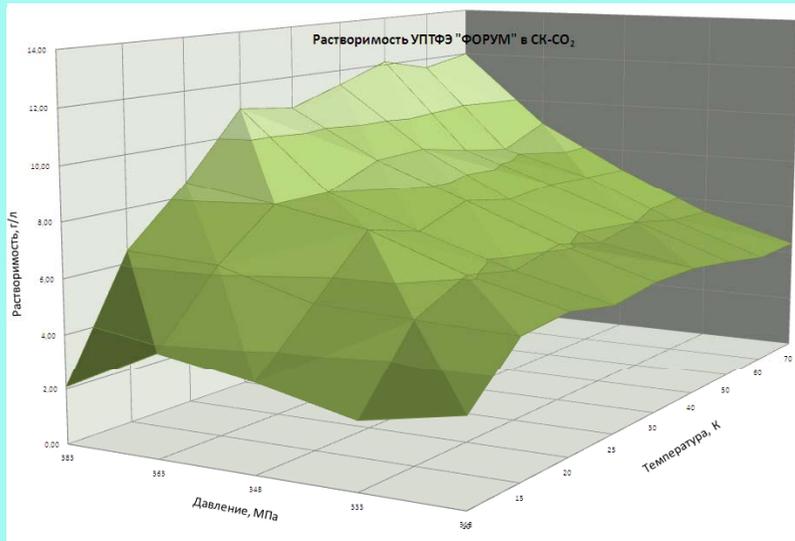
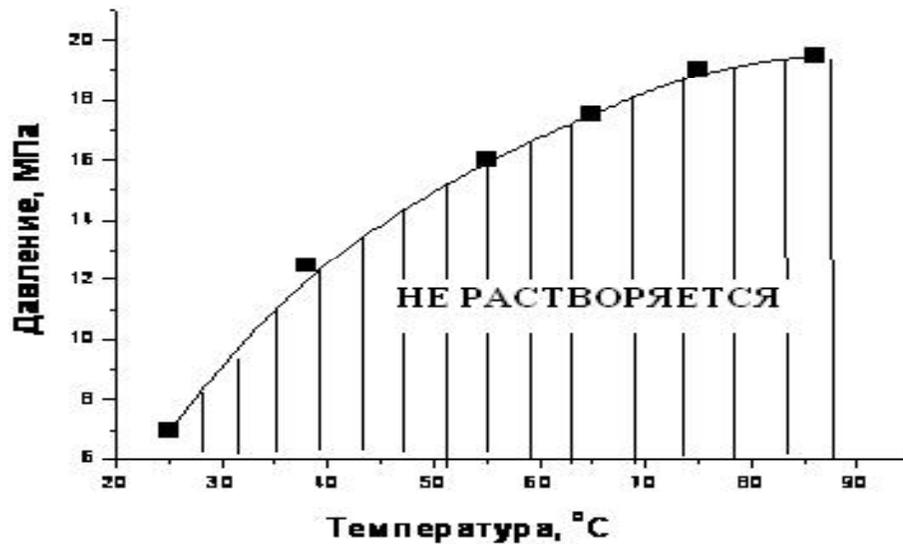
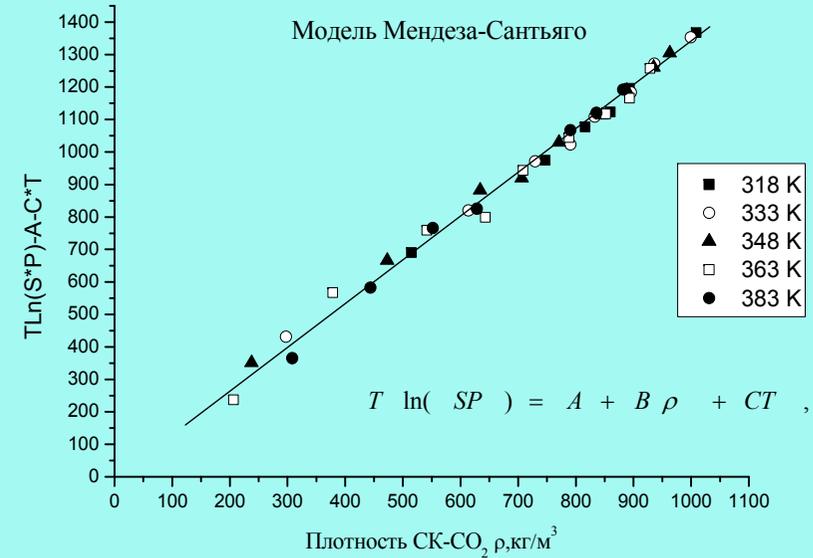


Диаграмма мутности

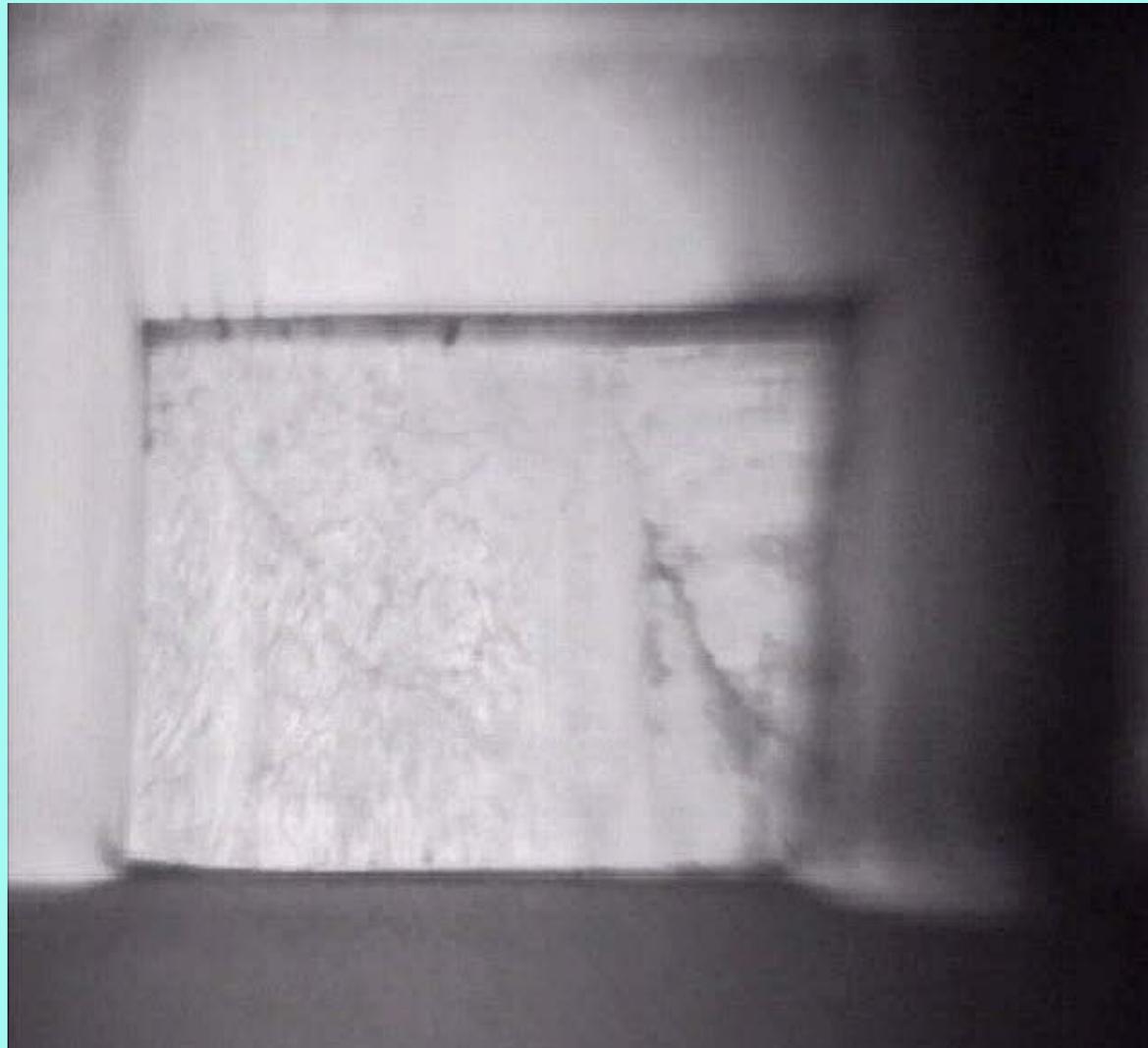


### Модель Мендеза-Сантьяго:

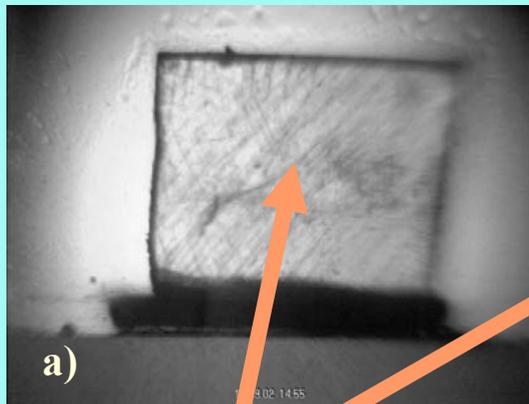


3. Модифицирование полимеров в СК-СО<sub>2</sub>  
Порообразование фторполимеров

# Процесс порообразования

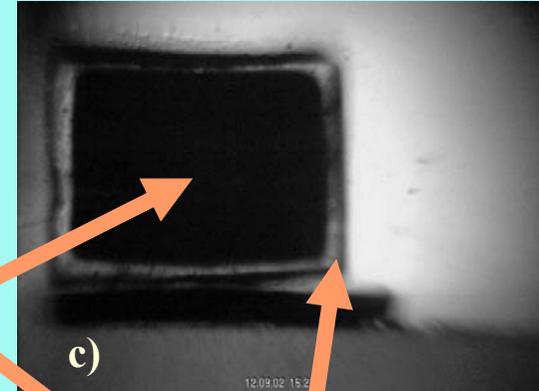
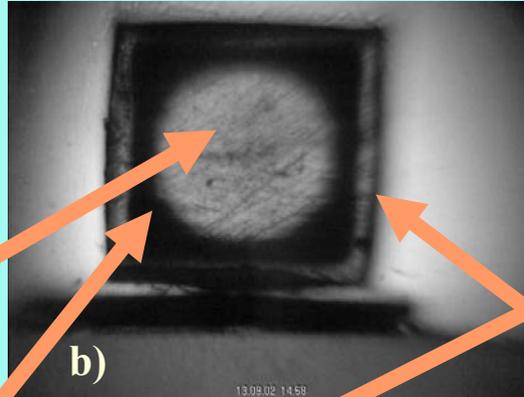


# Направленное создание пористых структур

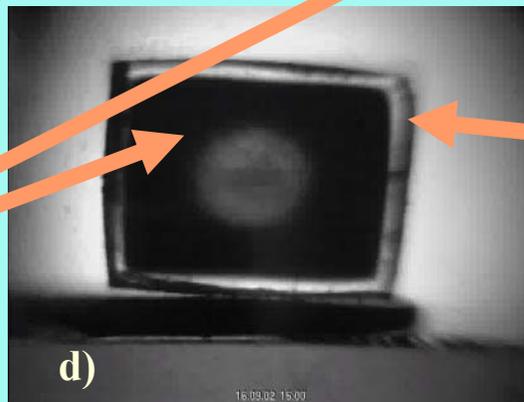


Без пор

Градиентные пористые структуры

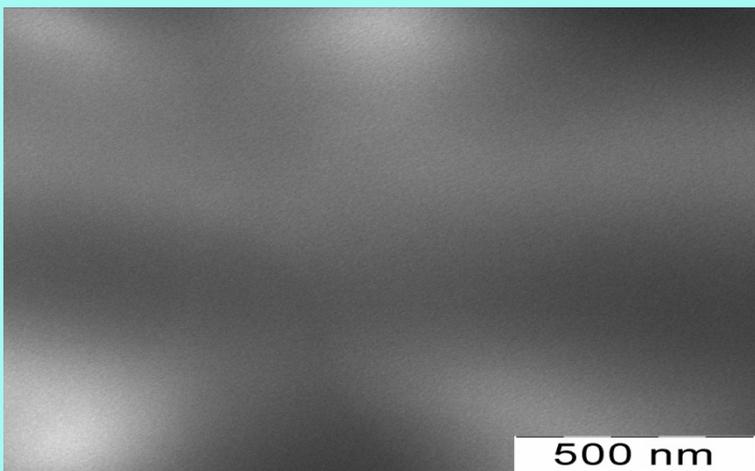
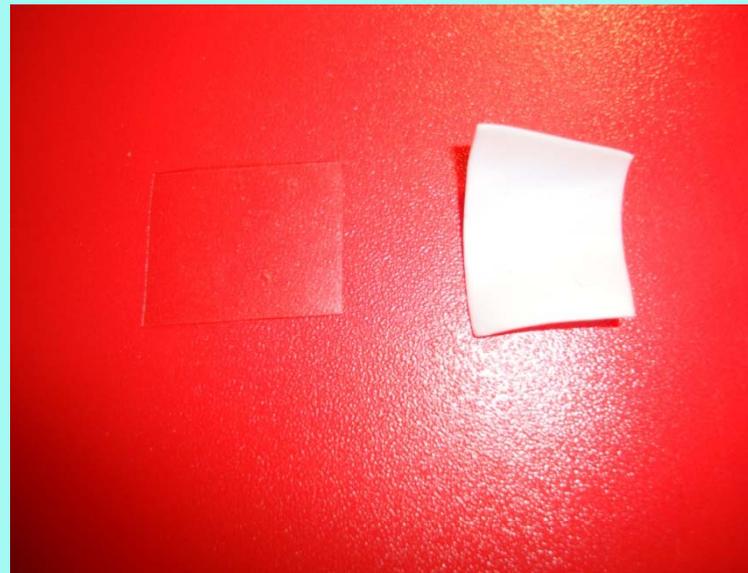


Тонкие слои без пористости

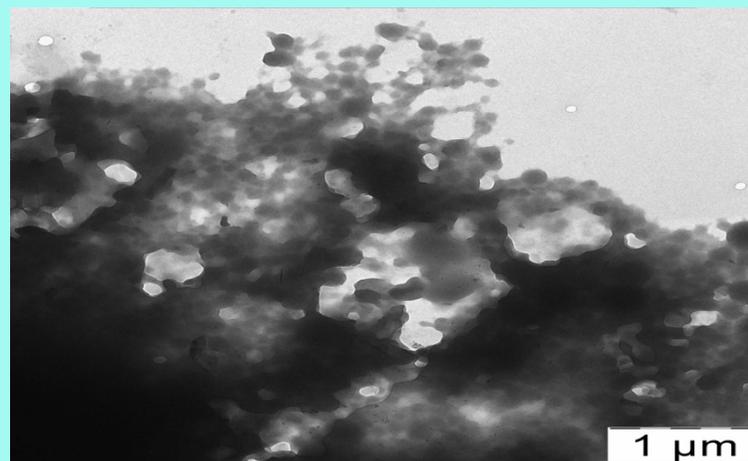


Создание пористых структур с различной морфологией

### 3. Модифицирование полимеров в СК- $\text{CO}_2$ Порообразование фторполимеров



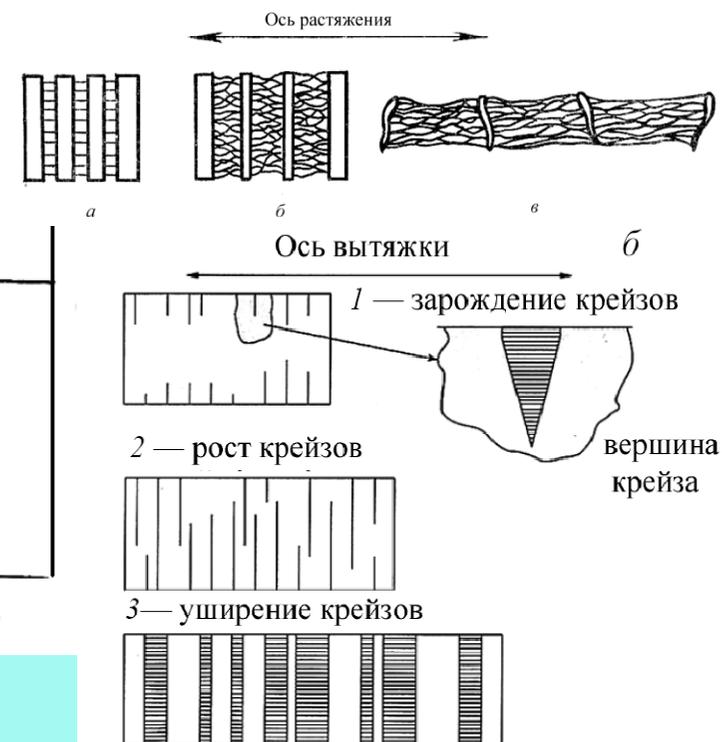
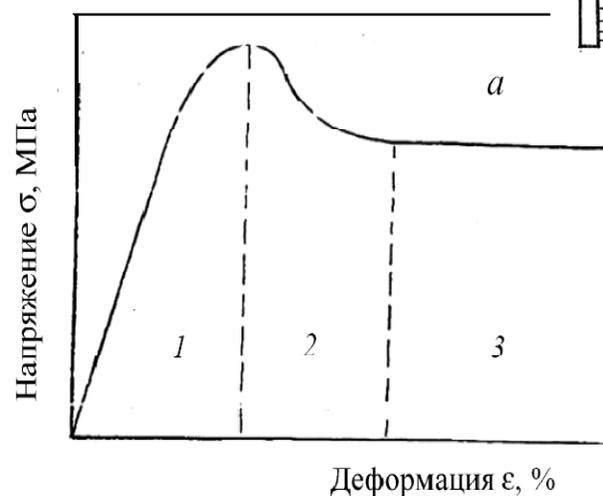
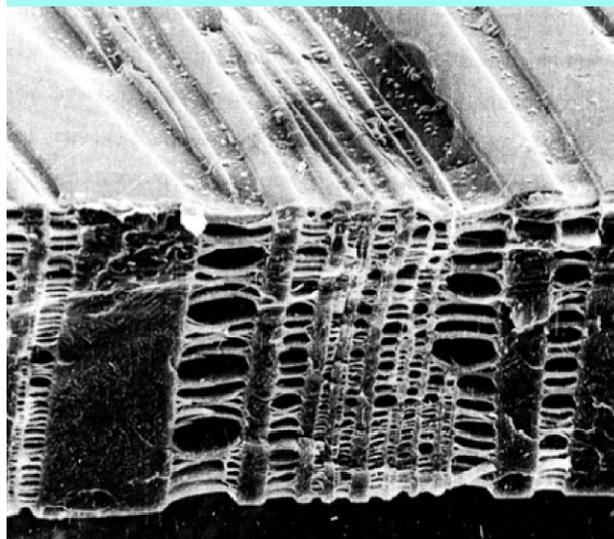
Φ-4



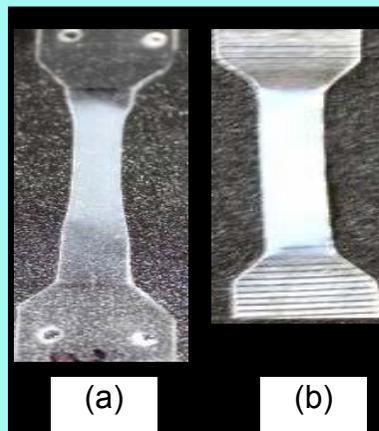
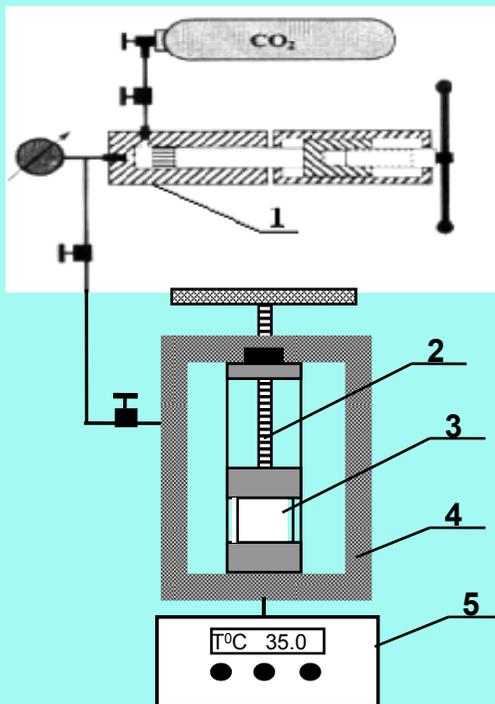
Φ-3м

### 3. Модифицирование полимеров в СК-СО<sub>2</sub> Крейзинг

Эффект Ребиндера — (адсорбционное понижение прочности), изменение механических свойств твёрдых тел вследствие физико-химических процессов, вызывающих уменьшение поверхностной (межфазной) энергии тела. Проявляется в снижении прочности и возникновении хрупкости, уменьшении долговечности, облегчения диспергирования. Эффект открыт П. А. Ребиндером в 1928 году



### 3. Модифицирование полимеров в СК-СО<sub>2</sub> Крейзинг



Фотографии образцов ПП, растянутых на 100% на воздухе (а) и в среде сверхкритического диоксида углерода (б) и усаженных в свободном состоянии

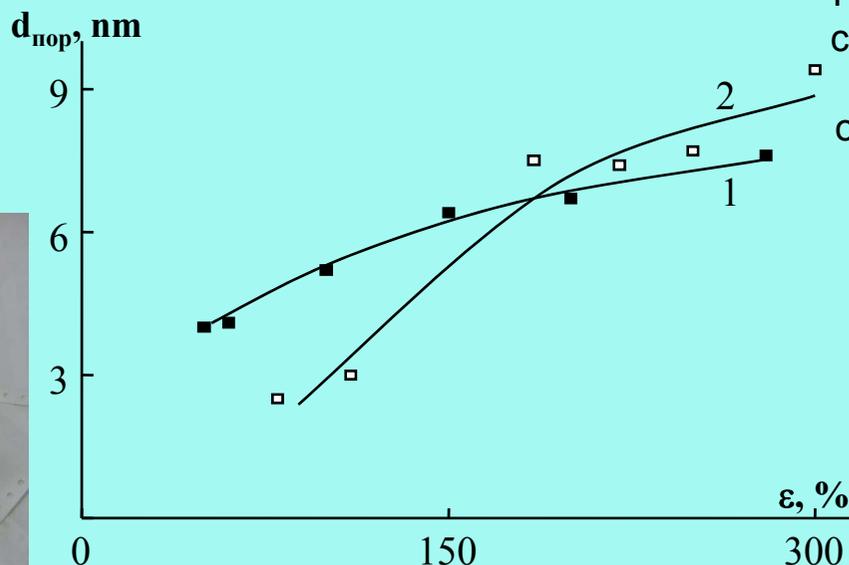
Крейзы локализованы преимущественно в межламелярных областях частично-кристаллических полимеров

Согласно закону Пуазейля проницаемость системы из N капилляров диаметром  $d_{пор}$  описывается следующим уравнением:

$$\bar{d}_{пор} = \sqrt{\frac{8 * \eta * h * G}{W * \Delta P}}$$

$$G = \frac{\pi D_{\Pi}^4 N \Delta P}{128 \eta \delta}$$

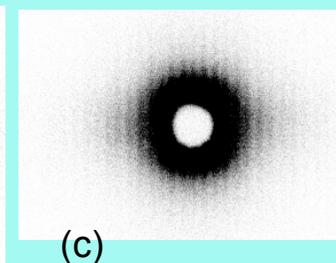
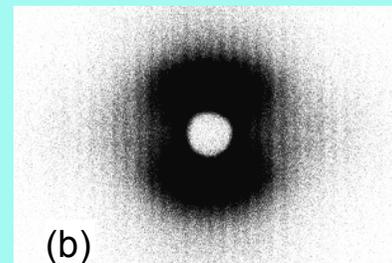
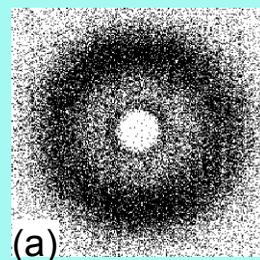
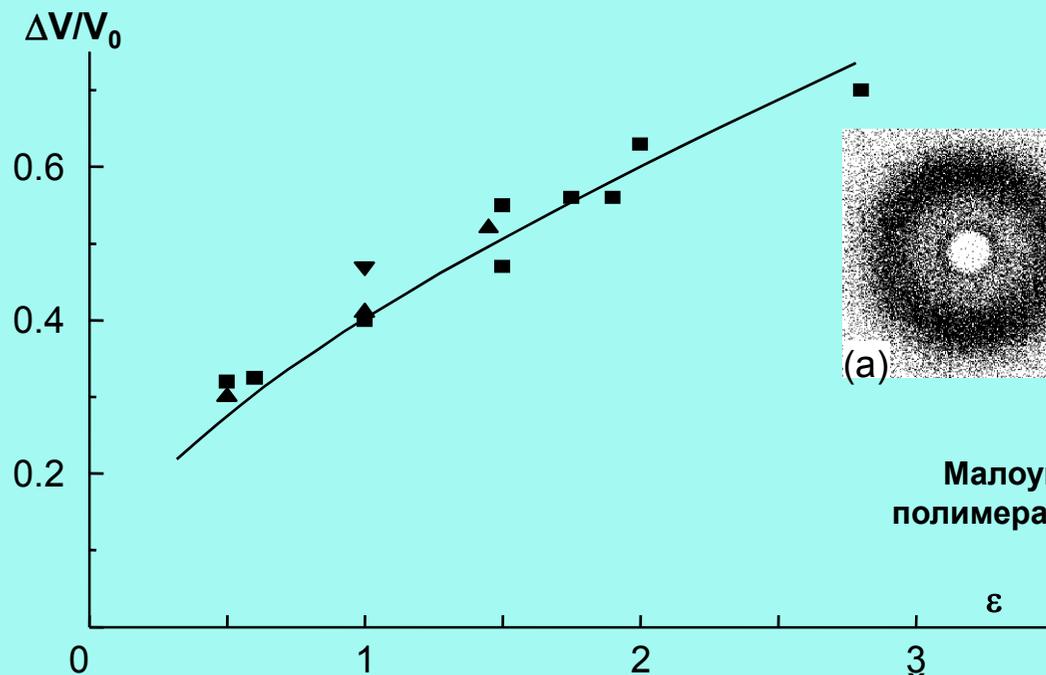
$$W = \frac{\pi D_{\Pi}^2 N}{4}$$



Зависимость эффективного диаметра пор образцов ОПП (1), ПЭВП (2) от степени деформации



### 3. Модифицирование полимеров в СК-СО<sub>2</sub> Крейзинг полимеров



Малоугловые фоторентгенограммы исходного ПП (а) и полимера, деформированного в СК-СО<sub>2</sub> при 10 МПа на 100 % (b) и 190 % (c)

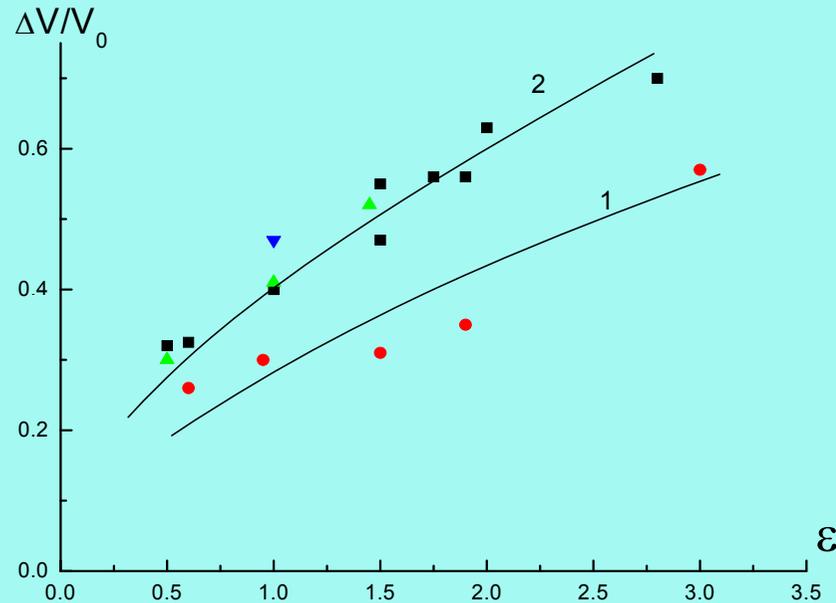
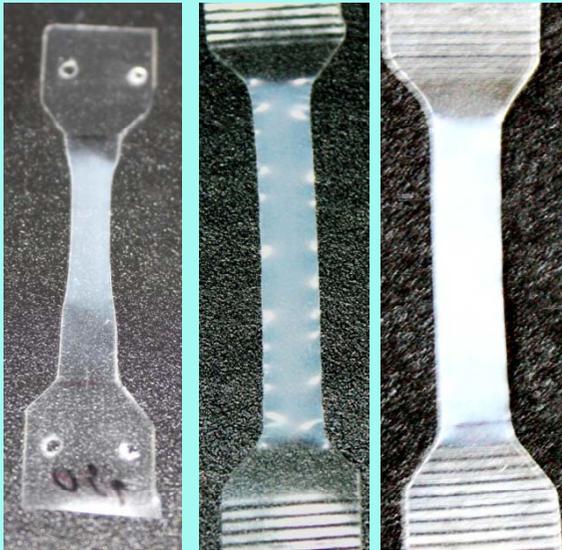
Характеристики микропористой структуры ПП, деформированного в СК-СО<sub>2</sub> при 10 МПа и 35°C

Зависимость приращения объема образцов ПП ( $DV/V_0$ ) от величины относительной деформации полимера в СО<sub>2</sub> при давлении 10 (■), 20 (▲) и 30 (▼) МПа.

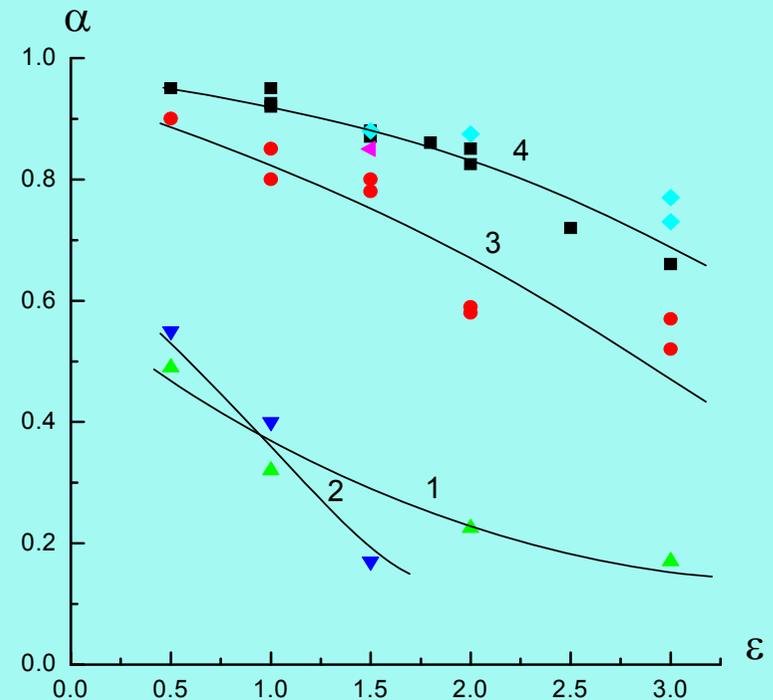
Степень деформации, %	$DV/V_0$	Площадь поверхности фибрилл, м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	Объемная концентрация фибрилл	Диаметр фибрилл, нм
50	0.34	75	0.34	12
100	0.4	90	0.38	11
150	0.37	130	0.43	11

По данным малоуглового рентгеновского рассеяния диаметр фибрилл, соединяющий стенки крейзов, образующихся в образцах ПЭВП и ОПП, составляет 8-12 нм, а удельная поверхность фибрилл достигает величины 100 – 150 м<sup>2</sup>/г.

# Влияние давления CO<sub>2</sub> на деформацию



Зависимость пористости ОПП от величины относительной деформации полимера в CO<sub>2</sub> при давлении 5 МПа (1), 10, 20, 30 МПа (2)



Зависимость относительной усадки от величины относительной деформации ОПП на воздухе (1), после деформации полимера в CO<sub>2</sub> при давлении 1 бар (2), 5,2 МПа (3), 10, 20 и 30 МПа (4).

## Выводы

- 1. Показано, что деформация частично-кристаллических полиолефинов – полиэтилена высокой плотности и изотактического полипропилена - в сверхкритическом диоксиде углерода приводит к созданию в них развитой системы сквозных пор нанометрового уровня. Средний диаметр пор, рассчитанный из данных проницаемости по уравнению Пуазейля, составил 4 - 10 нм.**
- 2. Установлено, что формирование открытопористой структуры нанометрового уровня связано с образованием в полиолефинах системы крейзов, локализованных преимущественно в межламелярных областях частично-кристаллических полимеров.**
- 3. Показано, что крейзы, образующиеся в частично-кристаллических полимерах в этих условиях, обладают высокодисперсной структурой и высокой удельной поверхностью. По данным малоуглового рентгеновского рассеяния диаметр фибрилл, соединяющий стенки крейзов, образующихся в образцах ПЭВП и ОПШ, составляет 8-12 нм, а удельная поверхность фибрилл достигает величины 100 – 150 м<sup>2</sup>/г.**
- 4. Максимальная эффективность CO<sub>2</sub> как крейзующего агента для ОПШ, наблюдается в сверхкритической области давлений (10-30 МПа), т.е. в той области, где плотность газа характеризуется высокими значениями, приближающимися к плотности низкомолекулярных жидкостей.**

## 4. Сочетание СК-СО<sub>2</sub> и МПС «Форум», метод «импульсного» модифицирования

### Изменения свойств частиц УПТФЭ после воздействия СК-СО<sub>2</sub>

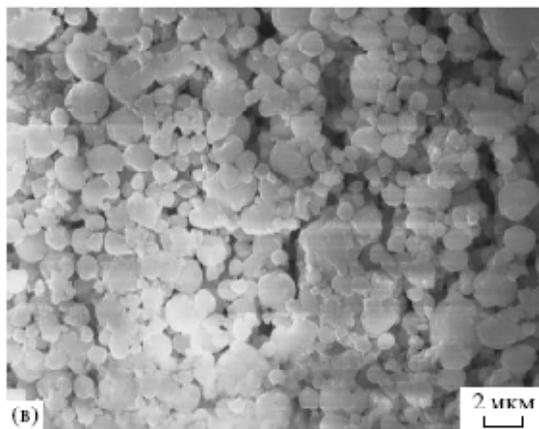
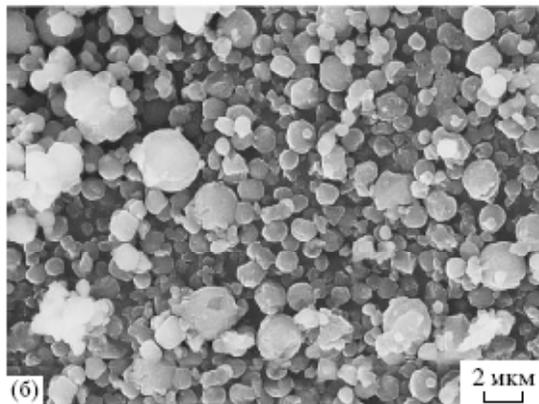
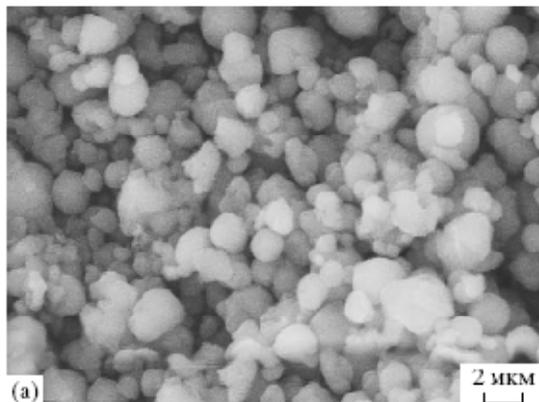


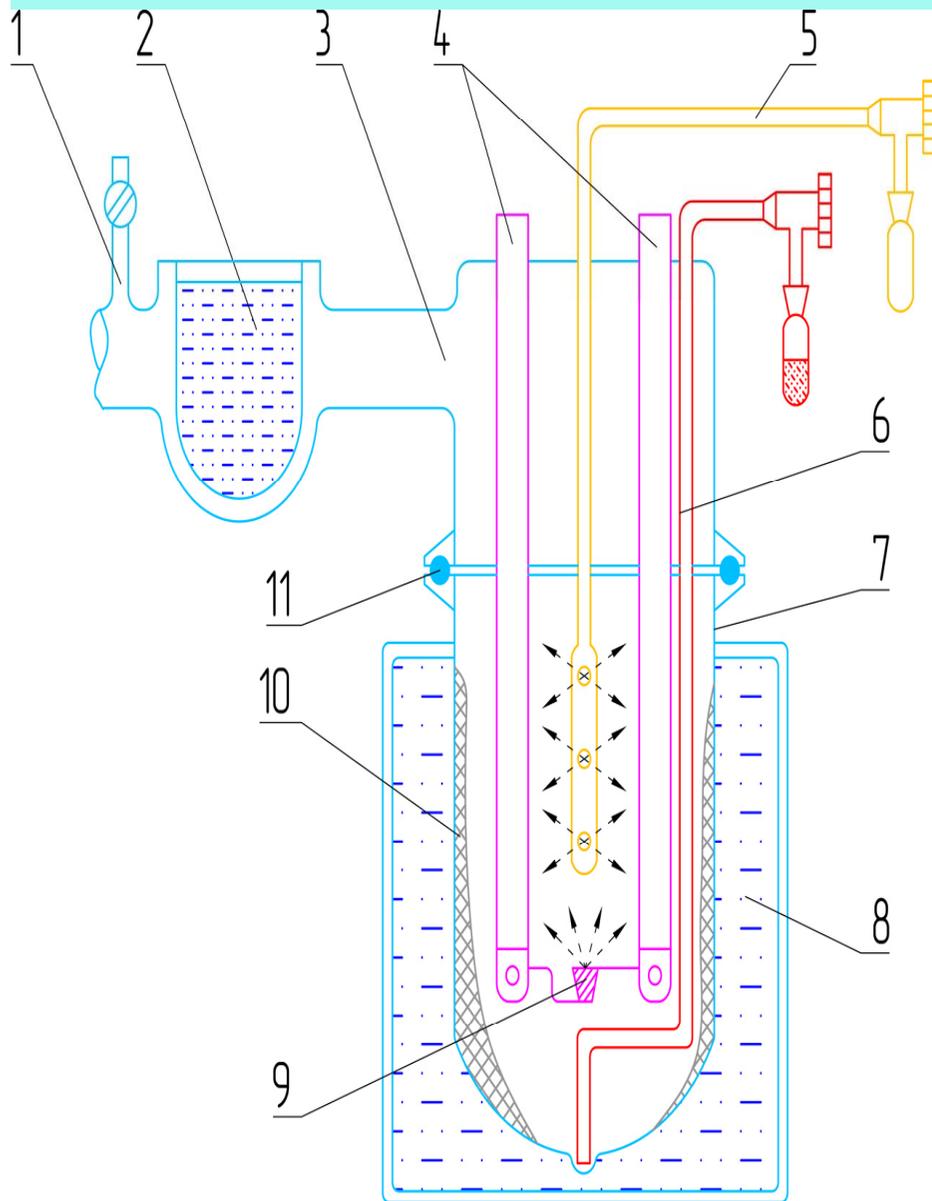
Рис. 1. Данные РЭМ для образцов УПТФЭ до (а), после одного (б) и четырех (в) воздействий при МИМ.

**Среднестатистический размер частиц:**  
**1.34±0.11 мкм; После 1 МИМ 0.88 ±0.04 мкм;**  
**После 4 МИМ – бимодальное распределение:**  
**0.78 ±0.03 и 2.17 ±0.23 мкм**  
**S<sub>БЭТ</sub> ↑ в 2.1 раза;**  
**S<sub>микро</sub> (до 6 нм) ↓ в 1.7 раза;**  
**S<sub>мезо</sub> (6-100 нм) ↑ в 3.8 раза.**

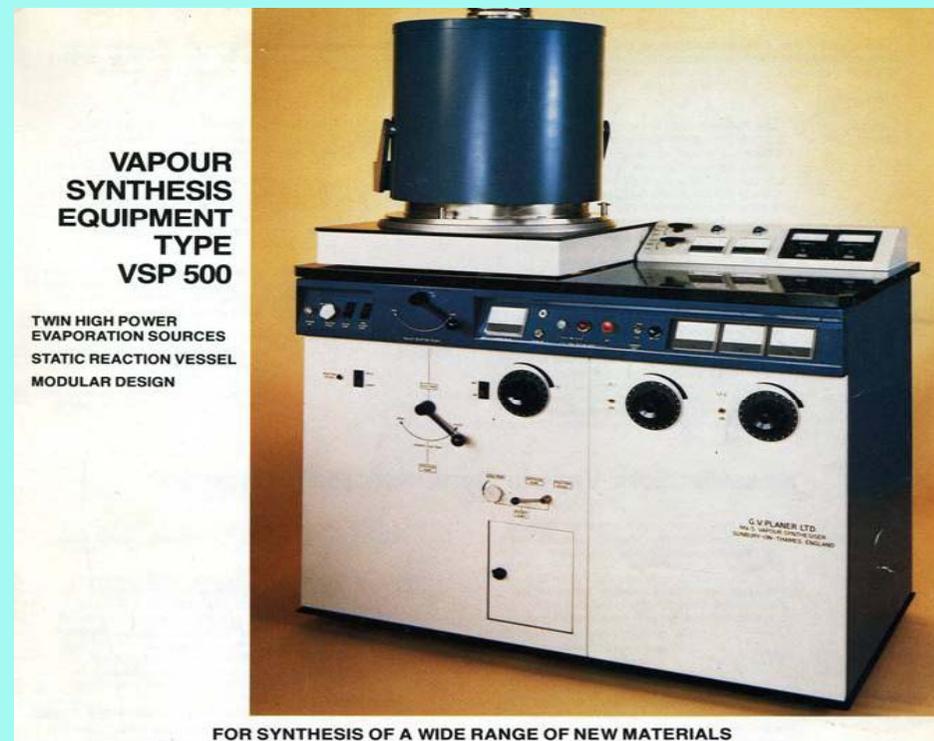
Число воздействий при МИМ	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	K <sub>БЭТ</sub>	S <sub>микро</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>мезо</sub> , м <sup>2</sup> /г	K <sub>t</sub>	D, нм
–	0.74	0.9961	0.390	0.35	0.9980	10.85
Одно	1.20	0.9922	0.333	0.863	0.9986	5.96
Два	1.45	0.9958	0.313	1.134	0.9988	3.96
Четыре	1.57	0.9994	0.228	1.338	0.9991	3.32

Примечание. K<sub>БЭТ</sub> – коэффициент корреляции; K<sub>t</sub> – коэффициент корреляции для t-метода, по которому вычисляли некоторые параметры микропор; D – диаметр пор, определенный из дифференциальной кривой распределения по объему.

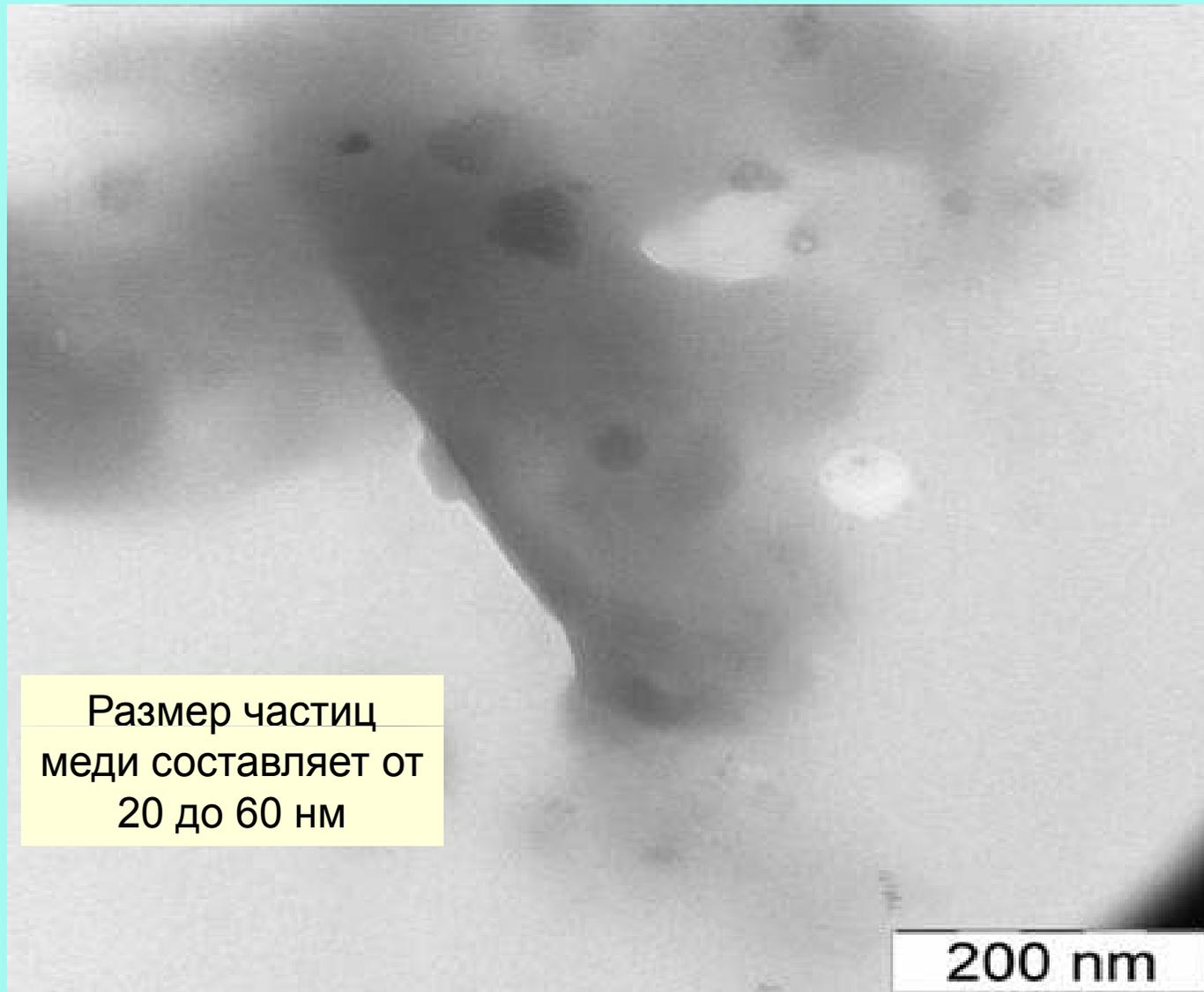
# Модифицирование УПТФЭ после МИМ с помощью МТС



1 - линия подачи инертного газа; 2 - азотная ловушка; 3 - базовый блок; 4 - водоохлаждаемые тоководы; 5 - линия подачи органического реагента; 6 - линия сифонирования продуктов; 7 - реактор из кварцевого стекла (объем 5л); 8 - емкость для жидкого азота; 9 - резистивный испаритель; 10 - твердая матрица низкотемпературного соконденсата; 11 - вакуумное уплотнение

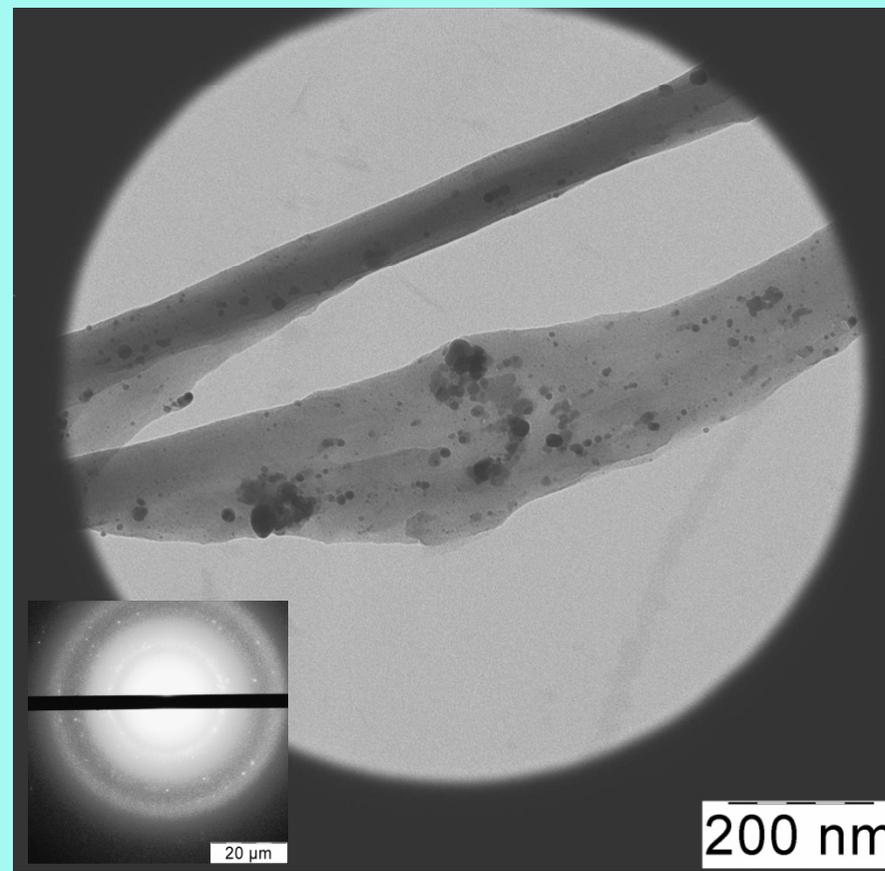
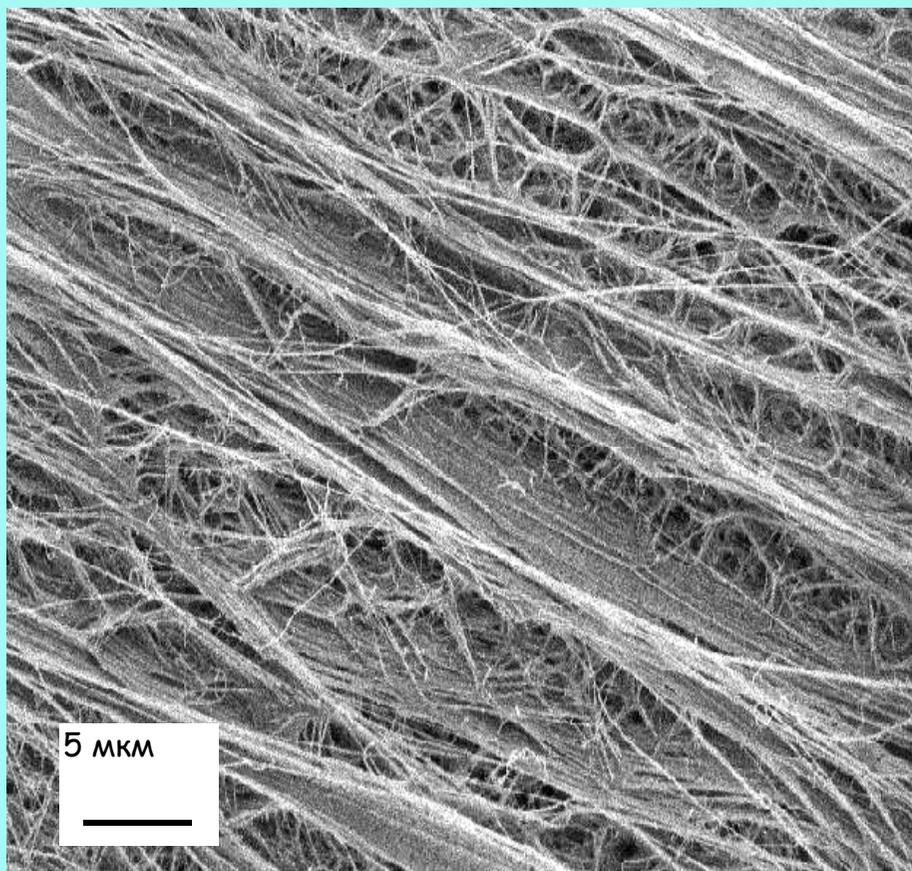


# Данные ПЭМ для УПТФЭ



4. Сочетание СК-СO<sub>2</sub> и МПС  
ПТФЭ (Беларусь)

Модифицирование волокнисто-пористых  
фторполимеров наночастицами серебра



## **Выводы:**

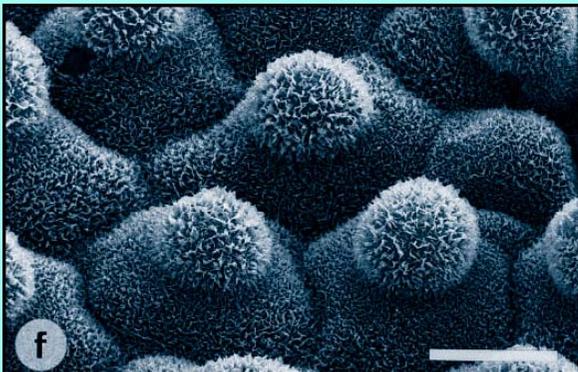
**Впервые разработан метод синтеза металлополимерных нанокомпозитов на основе ультрадисперсного политетрафторэтилена, совмещающий методики модифицирования порошковых полимерных материалов сверхкритическим диоксидом углерода и введения в них наночастиц металлов с помощью МПС**

## 5. Придание материалам новых свойств Гидрофобизация на примере тканей, кожи и меха

Венцель:

$$\cos \tilde{\theta}_k = k \cos \theta_0$$

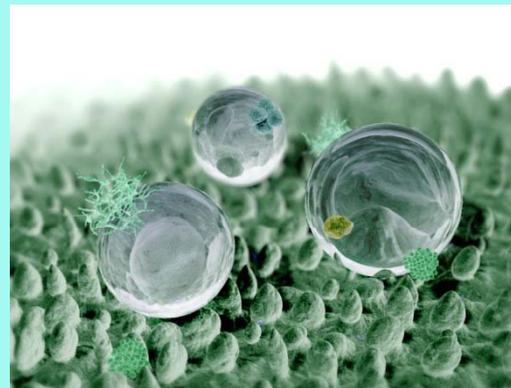
где  $\theta_k$  – угол смачивания шероховатой поверхности,  $\theta_0$  – угол смачивания гладкой поверхности того же материала,  $k=S/S_0$  – фактор шероховатости, определяемый отношением площадей реальной поверхности  $S$  к ее геометрической проекции на плоскость  $S_0$ ;  $f$  - доля проекции смоченной площади на поверхность подложки с учетом частичного заполнения пор. При реализации гетерогенного режима смачивания достигаются значительно более высокие значения краевых углов смачивания и может быть реализован «эффект лотоса». Обработка «Форумом» повышает краевой угол смачивания на 19 - 47 град. и снижает поверхностную энергию на 11 - 43%.



Касси и Бакстер:

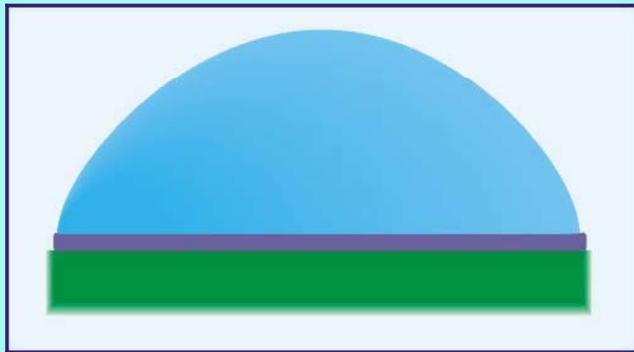
$$\cos \tilde{\theta}_k = -1 + f(1 + \cos \theta_0)$$

- Взаимосвязь углов смачивания шероховатой и гладкой поверхностей: либо через фактор шероховатости  $k$ ; либо через долю поверхности, контактирующей с каплей смачивающей жидкости



# Преимущества СК $\text{CO}_2$ как растворителя при получении полимерных покрытий

- Низкая вязкость
- Высокие коэффициенты диффузии
- Отсутствие остаточного растворителя
- Отсутствие жидкой фазы при нормальных условиях, а также «высыхающих капель», поверхностного натяжения и капиллярных сил

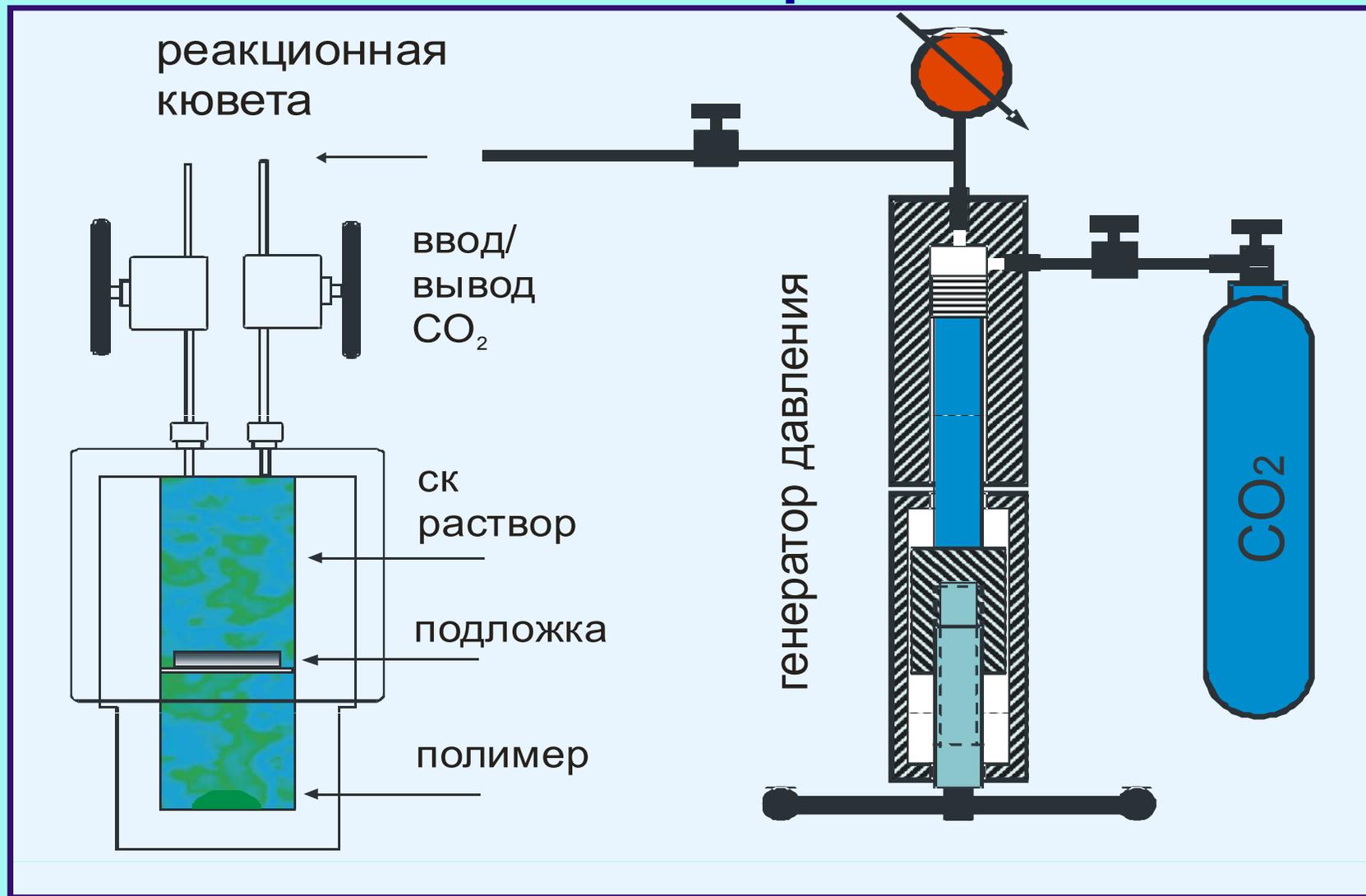


Жидкий растворитель



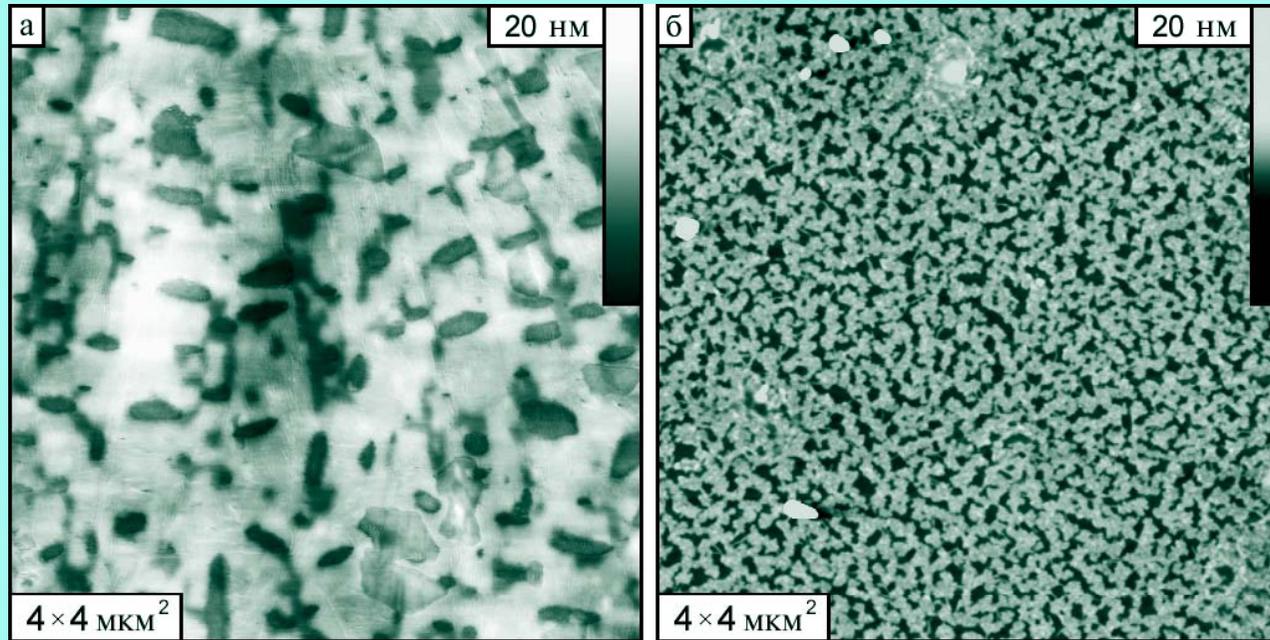
СК растворитель

# Схема эксперимента



# Морфология пленок «Форум»

## АСМ исследование



Пленки УПТФЭ, осажденные на подложки из пирографита (а) и слюды (б). Экспозиция при  $T = 65^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 75 \text{ МПа}$  в течение 3 ч, с последующим охлаждением до  $55^{\circ}\text{C}$  и декомпрессией. Топографические АСМ-изображения получены в режиме прерывистого контакта на воздухе

- Нанометровый уровень толщины:  
2-3.5 нм для слюды  
2-8 нм для пирографита
- Низкая шероховатость поверхности:  
0.4-0.6 нм (измерена для  $0.5 \times 0.5 \text{ мкм}^2$  областей)
- Высокая однородность и стабильность

М.О. Галлямов,  
В.М.Бузник, А.К.  
Цветников, Р.А.Винокур,  
Л.Н.Никитин и др. //  
Химическая физика  
2004, 23(6), 76-80

## 5. Придание материалам новых свойств

### Гидрофобизация

*Показатели гидрофобности ПЭТФ ткани, обработанной раствором препарата «Форум» в с.к. CO<sub>2</sub> при различных давлениях и температуре*

Условия обработки препаратом «Форум»	Удельное поверхностное содержание препарата «Форум», г/м <sup>2</sup>	Краевой угол смачивания, град.		Время впитывания водяной капли, мин	
		до истирания	после истирания	до истирания	после истирания
20 МПа, 90°С	0,752	137	133	>50	>50
40 МПа, 70°С	0,498	139	132	>50	>50
50 МПа, 70°С	0,925	138	136	>50	>50
50 МПа, 90°С	0,856	135	127	>50	>50
50 МПа, 90°С, быстрая декомпрессия	2,196	130	139	>50	>50

## 5. Придание материалам новых свойств

### Гидрофобизация на примере тканей, кожи и меха



2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-тридекафтор-N-[3-(триэтоксисилил)пропил]-гептанамид

**Гидрофобные свойства тканей различной природы, обработанных фторсодержащим силаном в СК-СО<sub>2</sub> при T= 50<sup>0</sup>С, P=15 МПа.**

\*После термообработки капля легко скользит по поверхности, не наблюдается впитывания капли

Вид ткани	Исходная	Модифицированная	
		до термообработки	после термообработки*
Миткаль	0	129	143
Джинса	0	132	136
Шерсть	0	139	139
Техническая ткань	0	133	145

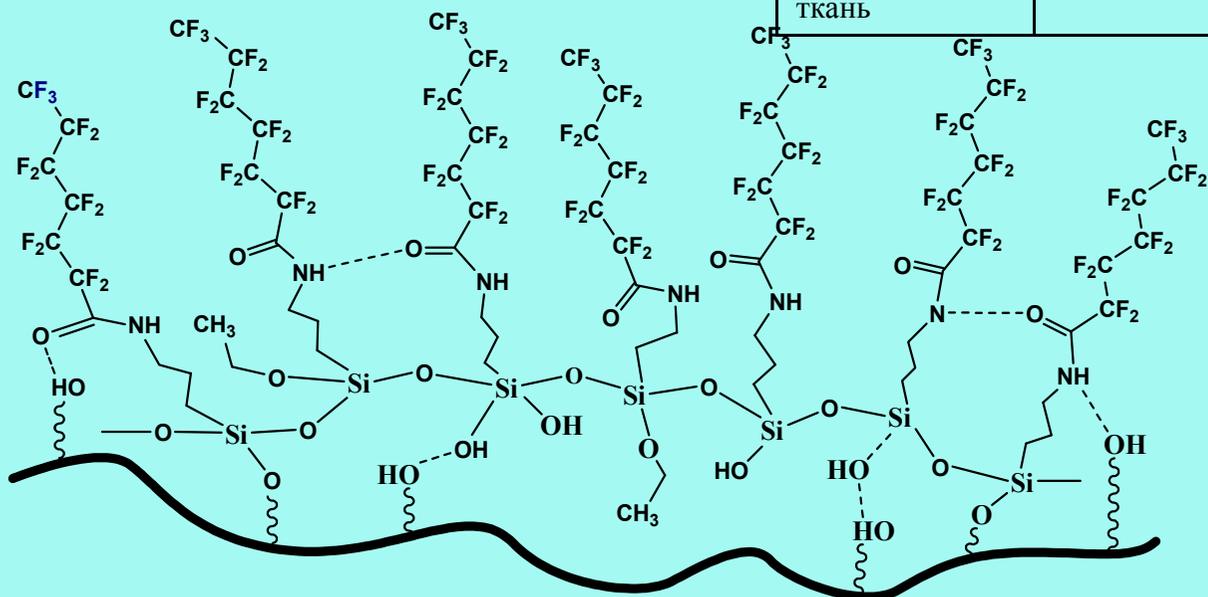


Схема  
формирования  
гидрофобного слоя  
на поверхности  
ткани

## ОБРАБОТКА КЕРАМИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ



## **Выводы:**

**Показано, что при обработке гидрофильных волокнистых материалов, керамики, металлов и др. раствором ультрадисперсного низкомолекулярного политетрафторэтилена или фторсодержащего силана в сверхкритическом диоксиде углерода на поверхности образуется ультратонкий слой фторполимера или силана, который обеспечивает придание различным материалам высокой степени гидрофобности**

## 5. Придание материалам новых свойств

### Гидрофилизация



Параметры сетчатой структуры радиационно-облученного ПВП

В качестве объектов выбирали СВМПЭ и ПВП. На первой стадии растворяли мономер ВП в СК-СО<sub>2</sub> и покрывали частицы ПЭ. Затем образцы облучали гамма-излучением <sup>60</sup>Со на установке «Гамматок-100» в течение различного времени (различная доза). При проведении полимеризации в среде жидкого СО<sub>2</sub> при дозе облучения выше 25 кГр происходило практически полное превращение ВП в частично-сшитый ПВП, слабо растворимого в воде.

Расчет числа молей цепей заключенных между узлами сетки ( $v_e$ ) проводили по уравнению Флори-Ренера:  $\rho/v_e = V_1[(2/f) \phi_2 - \phi_0^{2/3} \phi_2^{1/3}]/\ln(1-\phi_2) + \phi_2 + \chi\phi_2^2$ , где  $\phi_2$  - объемная доля полимера в равновесно набухшем геле,  $V_1$  - мольный объем растворителя,  $f$  - функциональность сетки,  $\phi_0$  - объемная доля полимера при сшивке,  $\chi$  - параметр взаимодействия полимер растворитель.

Параметр	образцы	
	Образец 1 Д <sub>обл</sub> = 25 кГр	Образец 2 Д <sub>обл</sub> = 40 кГр
доля геля $W_r$	0,145	0,025
Весовая доля золя $W_z$	0,855	0,975
Объемная доля полимера в равновесно набухшем геле $\phi_2$	0,003	0,007
Объемная доля растворителя в равновесно набухшем геле $\phi_1$	0,997	0,993
$v_e$ число молей цепей, заключенных между узлами сетки	$1,3396921 \times 10^{-7}$	$5,17464424 \times 10^{-7}$
Молекулярная масса золя $M_w$	$4,7 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^5$

Плотность ПВП-1.19.  $\chi = 0.480$

## 5. Придание материалам новых свойств

### Регулируемая пластичность

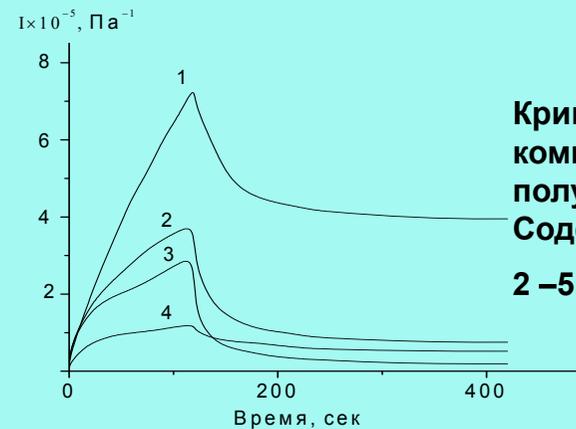
До сих пор не предпринималось попыток исследований изменений пластичности композитов на основе гибкоцепных каучуков и жесткоцепных электроактивных полимеров.

HO-[-Si(CH<sub>3</sub>)(CH=CH<sub>2</sub>)-O-]<sub>n</sub>-H – СКТВ

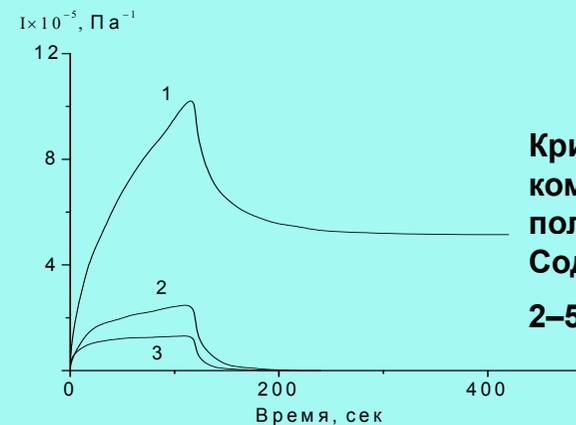
HO-[-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-]<sub>n</sub>-H – СКТН

В качестве катализатора выбран трихлорид железа. Установлено, что при добавлении FeCl<sub>3</sub> в образцы возрастает вязкость композиции, а при взаимодействии с пирролом происходит полимеризация последнего в матрицах и образуются пространственные структуры ППир.

Податливость наполненных композиций измеряли на модифицированных весах Каргина методом пенетрации сферического индентора. Вычисление величины податливости I, являющейся количественной мерой процесса ползучести, осуществляли по формуле Герца:  $I = (16/3) h^{3/2} r^{1/2} F^{-1}$ , где h – глубина пенетрации, r – радиус сферы, F – сила.



Кривые ползучести I ( $\text{Па}^{-1}$ ) композиций СКТН-ППир, полученных в СК-СО<sub>2</sub>. Содержание ППир (%): 1-1.7, 2-5, 3-12, 4-21. t- время (с).



Кривые ползучести I ( $\text{Па}^{-1}$ ) композиций СКТВ-ППир, полученных в СК-СО<sub>2</sub>. Содержание ППир (%): 1-1.7, 2-5, 3-12. t- время (с).

## **Выводы:**

**1. Установлено, что податливость кремнийорганических каучуков, модифицированных полипирролом, зависит от его количества в композите.**

**2. На основе низкомолекулярных кремнийорганических каучуков и полипиррола возможно формирование высоковязких композиционных материалов с регулируемой пластичностью при использовании методики «сверхкритического CO<sub>2</sub>».**

**3. Показано, что в исследованном композите полипиррол распределен гетерогенно в объеме композита.**

## 6. «Свежие» направления

### Модифицирование с возникновением кристаллических структур

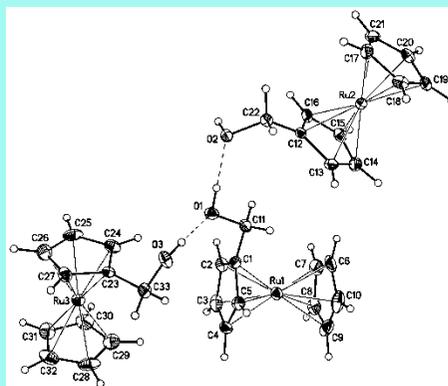
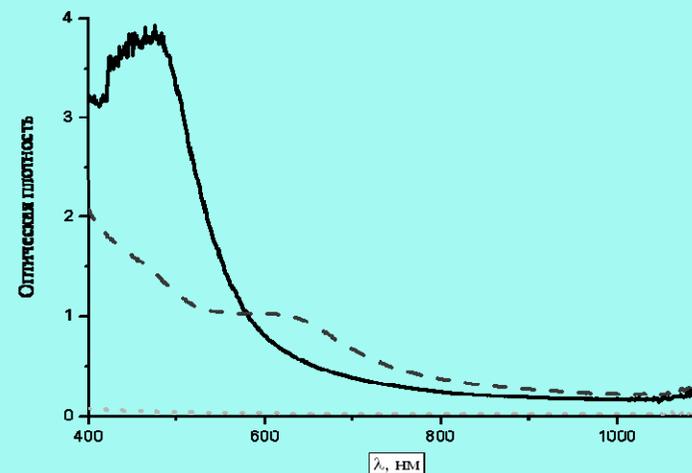
Показано, что СК- $\text{CO}_2$  совместно с активными сульфогруппами полимерной мембраны Nafion<sup>®</sup> воздействует на металлоценовые карбинолы общей формулы:

$(\text{C}_6\text{H}_5)_\text{M}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2\text{OH}$ , где  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ . Эти соединения в кислых средах образуют металлоценилкарбениевые ионы  $\text{Mc-CH}_2^+$ .

После проведения эксперимента при  $80^\circ\text{C}$  пленка в случае Fe имела поглощение в диапазоне  $\lambda_{\text{max}}$  600-630 нм, что

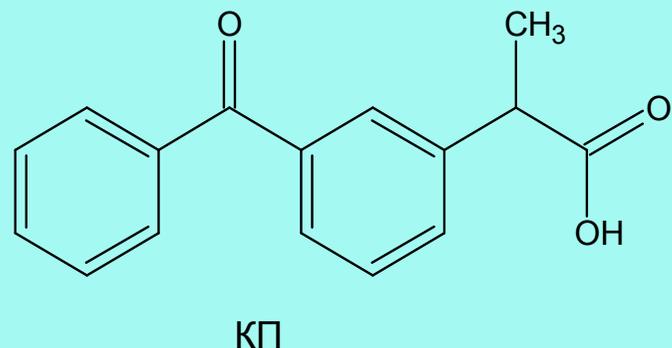
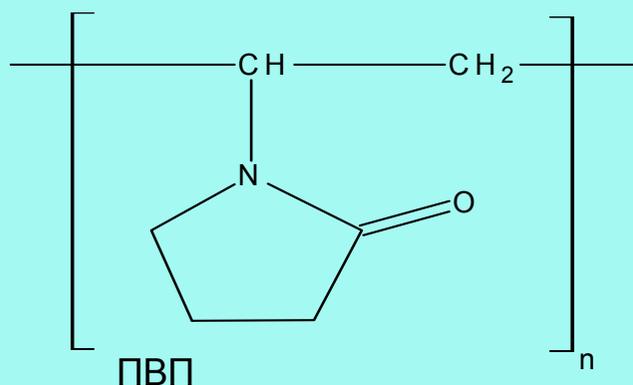
характерно для катионов феррициния  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{X}$ , где  $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3$  или  $\text{CH}_2\text{OH}$ , а в случае Ru – в диапазоне  $\lambda_{\text{max}} \sim 500$  нм, что

следует ожидать для ионов  $\text{Mc-CH}_2^+$ . При оставлении на воздухе цвет пленки Nafion<sup>®</sup> в эксперименте с  $\text{FcCH}_2\text{OH}$  не изменился, но в течение 30-60 минут на поверхности пленки стали появляться светложелтые игольчатые монокристаллы, которые были исследованы рентгеноструктурным методом и оказались кристаллами простого эфира  $\text{Fc-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-Fc}$ .

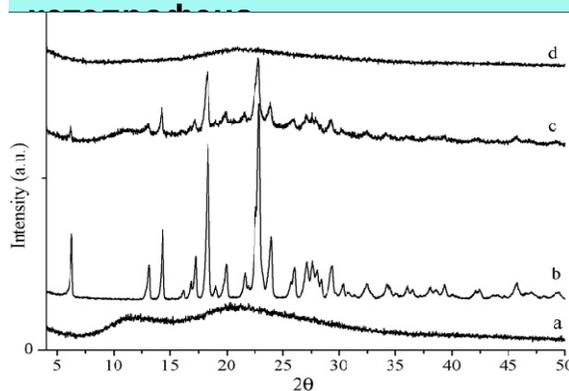


Впервые показано, что СК- $\text{CO}_2$ , хотя и не принимает участия в процессе как реагент, играет роль промотора образования простого эфира из металлоценилкарбинола, что является новым процессом в химии металлоценов.

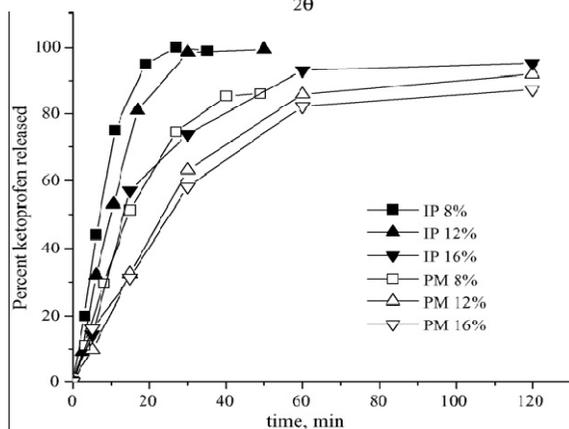
## 6. «Свежие» направления Модифицирование с исчезновением кристаллических структур



Химические структуры повторяющегося звена поливинилпирролидона и



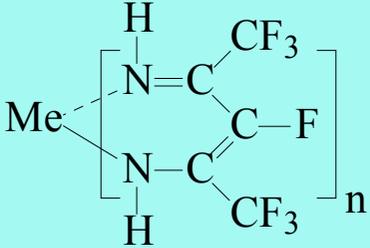
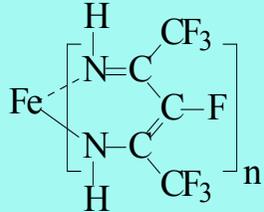
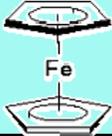
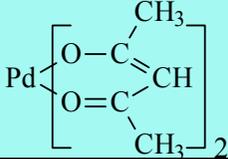
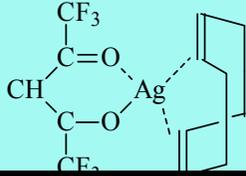
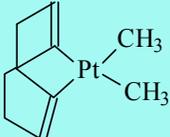
Дифракция рентгеновского излучения. а) ПВП; в) КП; с) физ. смесь 30% КП; d) импрегнированный образец 30% КП.



Процент выделения КП из ПВП для импрегнированных образцов (IP) и механических смесей (PM).

Впервые с помощью сочетания двух физико-химических подходов получены ФМ биомедицинского назначения, включающие обезболивающий препарат и наночастицы серебра, придающие материалу антибактериальные свойства. Путем воздействия на степень кристалличности КП удается направленно регулировать и изменять кинетику скорости выхода лекарственного препарата. Выполненные в работе исследования будут полезны при создании новых поколений гибридных функциональных наноматериалов с комплексом заданных медико-биологических характеристик.

# МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ

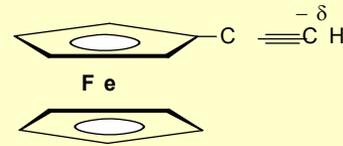
Название, аббревиатура	Структурная формула
<p>Me(II)-бис(1,1,1,3,5,5,5-гептафтор-2-иминопентен-2-амин-4-ат)                      Co(II)-ГФПДИ                      Cu(II)- ГФПДИ                      Ni(II)- ГФПДИ</p>	
<p>Железо(III) -трис(1,1,1,3,5,5,5)-гептафтор-2-иминопентен-2-амин-4-ат)                      Fe (III)- ГФПДИ</p>	
<p>Ферроцен  <math>(C_5H_5)_2 Fe</math></p>	
<p>Ацетилацетанат палладия (II)  <math>Pd(acac)_2</math></p>	
<p>(1,5-циклооктадиен)-                      (гексафторацетилацетонат) серебра (I)  <math>Ag(COD)(HFA)</math></p>	
<p>(1,5-циклооктадиен) диметилплатина (II)  <math>CODPt(CH_3)_2</math></p>	

Использование СК-СО<sub>2</sub> для модификации полимеров  
 комплексами переходных металлов

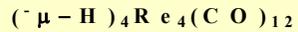
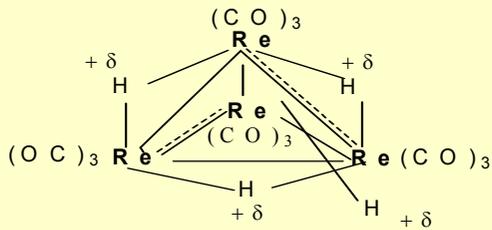
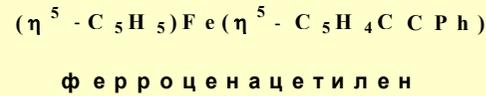
**6. «Свежие»  
 направления**

диффузия

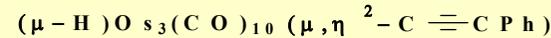
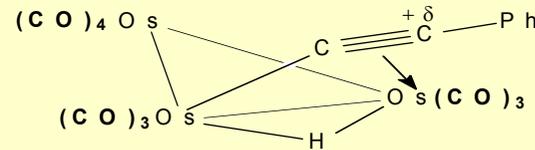
химические превращения



→ E-полимер

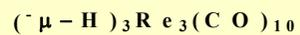
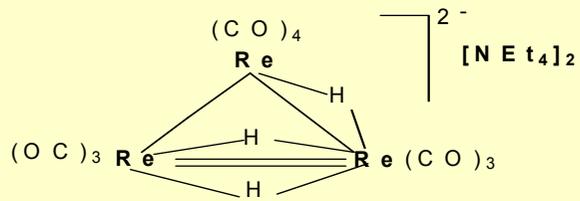


тетрагидридотетраренийдодекакарбонил

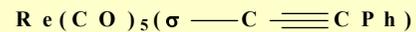
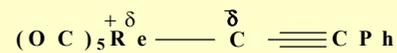


фенилацетиленидтриосмийдекакарбонил

→ Nu-полимер



дианион тригидридотриренийдекакарбонил



фенилацетиленидренийпентакарбонил

→ Nu-полимер  
 или  
 E-полимер

# Планы дальнейшей работы

- Использование других СК-сред;
- Использование преимуществ сочетания полезных свойств полимеров, сверхкритических сред и металлоорганики;
- Синтез новых МСС и изучение их растворимости в СК-СО<sub>2</sub>;
- Изучение совместимости различных соединений с полимерами при крейзинге;
- Освоение методов работы при давлениях до и выше 4 КБар;
- И др.

# **Статистика за 2008-2010 годы:**

**Опубликовано статей: 32**

**Патенты: 4**

**Участие в конференциях: 12**

**Участие в выполнении грантов РФФИ: 5**

**Участие в выполнении грантов ОХНМ: 2**

**Участие в выполнении грантов Президиума РАН: 1**

**Соруководитель аспирантов: 2**

**Консультация сторонних аспирантов: 2**

**Руководство дипломной работы: 3**

**Консультации студентов: 3**

**Участие в работе Ученых советов по защитам: 2**  
**ИНЭОС РАН; КБГУ**

## Публикации 2008-2010 гг.

1. Yi-Ming Wang, Yu Pan, Yi-Long Wang, Guang-Peng Wu, Yan-Juan Wang, Lev N. Nikitin, Xiao-Bing Lu Bulk graft modification of polyolefin membranes by combining pre-irradiation-induced graft and supercritical CO<sub>2</sub>-swelling polymerization // *J. Supercritical Fluids*, 2008, v. 44, p. 62-70.
2. Никитин Л.Н., Васильков А.Ю., Хохлов А.Р., Бузник В.М. Металлополимерные композиты, полученные с помощью сверхкритического диоксида углерода и металлопарового синтеза. *ДАН*, 2008, т. 422, № 4, с. 501-505.
3. Дворикова Р.А., Никитин Л.Н., Коршак Ю.В., Шандицев В.А., Русанов А.Л., Абрамчук С.С., Хохлов А.Р. Новые магнитные наноматериалы на основе высокоразветвленных ферроценсодержащих полифениленов, синтезированных в жидком и сверхкритическом диоксиде углерода. *ДАН*, 2008, т. 422, № 3, с. 335-339.
4. Никитин Л.Н., Галлямов М.О., Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р., Бузник В.М. Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2008, т. LII, № 3, с. 56-65.
5. Гамзазаде А.И., Никитин Л.Н., Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р. Способ импрегнации гидроксилсодержащих полимеров. Патент РФ № 2318839, 2008.
6. Ронова И.А., Никитин Л.Н., Сеницына О.В., Яминский И.В. Воздействие сверхкритического диоксида углерода на полимеры – эффективный метод увеличения свободного объема. *Физика и химия обработки материалов*, 2008, № 4, с. 18-25.
7. A. Vasil'kov, A. Naumkin, L. Nikitin, I. Volkov, V. Podshibikhin, G. Lisichkin Ultrahigh molecular weight polyethylene modified with silver nanoparticles prepared by metal-vapour synthesis. *AIP Conference Proceedings*, 2008, V. 1042, p. 255-257.
8. L. Nikitin, A. Vasilkov, Yu. Vopilov, M. Buzin, S. Abramchuk, V. Bouznic, A. Khokhlov Making of metal-polymeric composites. *AIP Conference Proceedings*, 2008, V. 1042, p. 249-251.
9. Патент № 2331532 Рос. Федерация : МПК7 В 60 R 13/00 / М. О. Галлямов, А. Р. Хохлов, В. М. Бузник, Л. Н. Никитин, А. Ю. Николаев; Водоотталкивающий элемент и способ получения гидрофобного покрытия; заявитель и патентообладатель Физический факультет Московского Государственного Университета им. М. В. Ломоносова. 2006134338/11; опубл. 20.08.2008, Бюл. 23. 15 с. : 2 ил.
10. L. N. Nikitin, A. Yu. Vasil'kov, A. V. Naumkin, A. R. Khokhlov, V. M. Bouznic Metal-polymeric composites prepared by supercritical carbon dioxide treatment and metal-vapor synthesis in: *Success in Chemistry and Biochemistry: Mind's Flight in Time and Space, Volume 4 (A Festschrift in Honor of the 75th Birthday of Professor Gennady E. Zaikov)*, Editor: G.E. Zaikov, 2009, Nova Science Publishers, Inc. N.-Y., Chapter 48, pp. 579-590.
11. R. A. Dvorikova, L. N. Nikitin, Yu. V. Korshak, V. A. Shanditsev, A. L. Rusanov, S.S. Abramchuk, A. R. Khokhlov New magnetic nanomaterials of hyperbranched ferrocenecontaining polyphenylenes prepared in liquid and supercritical carbon dioxide in: *Quantitative Foundation of Chemical Reactions*, Editors: Gennady E. Zaikov (N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia) Tanislaw Grzegosz (Kaminski Institute of Natural Fibres, Poland) Lev N. Nikitin (A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russia), 2009, Nova Science Publishers, Inc. N.-Y., Chapter 5, pp. 93-100.
12. Евсюкова Н.В., Мышковский А.М., Полухина Л.М., Серенко О.А., Никитин Л.Н., Музафаров А.М. Гидрофобизация тканей фторсодержащим силаном в среде сверхкритического диоксида углерода. *Химические волокна*, 2009, № 1, с. 39-44.
13. Н.П. Пророкова, Т.Ю. Кумеева, А.Е. Завадский, Л.Н. Никитин Модификация поверхности полиэтилентерефталатных тканей посредством нанесения гидрофобизирующего покрытия в среде сверхкритического диоксида углерода. *Химические волокна*, 2009, № 1, с. 26-30.
14. Горшенёв В.Н., Васильев В.Г., Коварский А.Л., Никитин Л.Н. Материалы с регулируемой пластичностью на основе низкомолекулярного кремнийорганического каучука. *ЖПХ*, 2009, т. 82, вып. 6, с. 1017-1022.  
V. N. Gorshenev, V. G. Vasil'ev, A. L. Kovarskii, and L. N. Nikitin Materials with Controllable Plasticity Based on Low Molecular Weight Organosilicon Rubber. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, Vol. 82, No. 6, pp. 1074-1079.
15. Ю.Е. Вopilov, Л.Н. Никитин, А.Р. Хохлов, В.М. Бузник Сепарация низкомолекулярных фракций ультрадисперсного политетрафторэтилена в сверхкритическом диоксиде углерода. *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*. 2009, т.4, № 2, с. 4-15.
16. А. А. Самойленко, Л. Н. Никитин, А. М. Лопатин, И. С. Ионова, Академик Ал. Ал. Берлин, академик А. Р. Хохлов Исследование полимеризации винилпирролидона в сверхкритическом диоксиде углерода с помощью ЯМР-спектроскопии. *Доклады академии наук*, 2009, том 428, № 5, с.624-627.
17. Е.С. Трофимчук, А.В. Ефимов, Л.Н. Никитин, Н.И. Никонорова, А.А. Долгова, Л.М. Ярышева, О.В. Аржакова, А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев, А.Р.Хохлов Крейзинг полимеров в среде сверхкритического диоксида углерода. *Доклады академии наук*, 2009, том 428, № 4, с. 480-483.
18. L. N. Nikitin, A. Yu. Vasilkov, A. V. Naumkin, A. R. Khokhlov, V. M. Bouznic Metal-polymeric composites prepared by supercritical carbon dioxide treatment and metal-vapour synthesis. *Journal of the Balkan Tribological Association*, 2009, Vol. 15, No 2, 253-262.
19. A. Yu. Vasilkov, L. N. Nikitin, A. V. Naumkin, I. O. Volkov, M. I. Buzin, S. S. Abramchuk, Yu. N. Bubnov, E. M. Tolstopyatov, P. N. Grakovich, Yu. M. Pleskachevskii Gold and Silver-Containing Fibroporous Polytetrafluoroethylene Obtained under Laser Irradiation, Supercritical Carbon Dioxide Treatment, and Metal-Vapor Synthesis. *Nanotechnologies in Russia*, 2009, Vol. 4, Nos. 11–12, pp. 834–840.
- А.Ю. Васильков, Л.Н. Никитин, А.В. Наумкин, И.О. Волков, М.И. Бузник, С.С. Абрамчук, Ю.Н. Бубнов, Е.М. Толстопятов, П.Н. Гракович, Ю.М. Плескачевский Золото- и серебросодержащий волокнисто-пористый политетрафторэтилен, полученный с использованием лазерного излучения, сверхкритического диоксида углерода и металло-парового синтеза. *Российские нанотехнологии*, 2009, т. 4, № 11-12, с. 128-132.

## Публикации 2008-2010 гг.

20. I. A. Ronova, L. N. Nikitin, E. A. Sokolova, I. Sava, M. Bruma Study of the Behavior of Some Polyheteroarylenes Treated with Supercritical Carbon Dioxide. *High Performance Polymers*, 2009, v. 21, P. 562–578.
21. R. A. Dvorikova, L. N. Nikitin, Yu. V. Korshak, V. A. Shanditsev, A. L. Rusanov, S. S. Abramchuk, A. R. Khokhlov New Magnetic Nanomaterials of Hyperbranched Ferrocene-containing Polyphenylenes Prepared in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of the Balkan Tribological Association*, 2009, Vol. 15, No 3, 329–335.
22. Y. E. Vopilov, L. N. Nikitin, A. R. Khokhlov, V. M. Buznik Separation of Low Molecular Weight Fractions of Ultrafine Polytetrafluoroethylene with Supercritical Carbon Dioxide. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2009, Vol. 3, No. 7, pp. 61–68.
23. L. N. Nikitin, M. O. Gallyamov, E. E. Said-Galiev, A. R. Khokhlov, V. M. Buznik Supercritical Carbon Dioxide: A Reactive Medium for Chemical Processes Involving Fluoropolymers. *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, Vol. 79, No. 3, pp. 578–588.
24. I. A. Ronova, L. N. Nikitin, E. A. Sokolova, I. Bacosca, I. Sava, M. Bruma Swelling of Polyheteroarylenes in Supercritical Carbon Dioxide *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2009, **46**, 929–936.
25. Л.Н.Никитин, В.Н.Горшенев, В.Г.Васильев, С.С.Букалов Изменение пластичности кремнийорганических каучуков с помощью модифицирования их полипирролом. *ЖПХ*, 2010, Т. 83, Вып. 3., с. 479–483.
26. В. И. Соколов, Л. А. Булыгина, В. Н. Хрусталева, З. А. Старикова, Л. Н. Никитин, А. Р. Хохлов Сверхкритический диоксид углерода как растворитель для кристаллизации и реакционная среда для производных металлоценов. *ДАН*, 2010, том 431, № 1, с. 52-57.
27. V. I. Sokolov, L. N. Nikitin, L. A. Bulygina, V. N. Khrustalev, Z. A. Starikova, A. R. Khokhlov. Supercritical carbon dioxide in organometallic synthesis: Combination of *sc*-CO<sub>2</sub> with Nafion film as a novel reagent in the synthesis of ethers from hydroxymethylmetallocenes. *J. Organomet. Chem.*, 2010, v. 695, pp. 799-803. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.12.017
28. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Ярышева Л.М., Никонорова Н.И., Аржакова О.В., Трофимчук Е.С., Долгова А.А., Семенова Е.В., Никитин Л.Н., Хохлов А.Р., Лопатин А.М., Ефимов А.В., Оленин А.В. «Способ получения нанопористых полимеров с открытыми порами» Патент РФ № 2382057 от 20.02.2010.
29. Н.П.Пророкова, Т.Ю.Кумеева, А.В.Хорев, В.М.Бузник, Л.Н.Никитин Обеспечение высокой степени гидрофобности полиэфирных текстильных материалов при обработке их с использованием сверхкритического диоксида углерода. *Химические волокна*, 2010, № 2, с. 31-35.
30. Р.А.Дворикова, Л.Н. Никитин, Ю.В. Коршак, М.И. Бузин, В.А. Шандицев, А.А.Корлюков, И.С.Бушмаринов, С.С. Абрамчук, А.Л. Русанов, А.Р. Хохлов Ферроценсодержащие полифенилены как прекурсоры магнитных наноматериалов. *Российские нанотехнологии*, 2010, т. 5, № 9-10.
31. А. М. Лопатин, С. С. Букалов, Л. А. Лейтес, Ю. В. Коршак, Л. Н. Никитин, А. Р. Хохлов Синтез полианилина в среде сверхкритического диоксида углерода. *Доклады академии наук*, 2010, том 432, № 1, с. 55-59.
32. М.Л.Кештов, Е.И.Мальцев, А.М.Лопатин, Л.Н.Никитин, И.А.Благодатских, М.Н. Бузин, С.И.Позин, А.Р.Хохлов Новые электролюминесцентные фенилзамещенные полифлюорены, синтезированные в сверхкритическом диоксиде углерода *ДАН*, 2010 Т.432, №4, С.490-495.

# Благодарности участникам работы:

## ИНЭОС РАН

ЛФХП: Абрамчук С.С., Благодатских И.В., Вопилов Ю.Е., Галлямов М.О., Григорьев Т.Е., Казначеев А.В., Кештов М.Л., Кизас О.А., Лопатин А.М., Николаев А.Ю., Ронова И.А., Саид-Галиев Э.Е.; акад. Хохлов А.Р.;

ЛВМС: Дворикова Р.А., проф. Русанов А.Л.; ЛТ: Васильков А.Ю.;

ЛСИП: Наумкин А.В., Волков И.О.; ЛМС: проф. Лейтес Л.А., Букалов С.С.;

ЛСТЕМОС: проф. Соколов В.И., Булыгина Л.А.; ЛРСИ: Хрусталев В.Н., Старикова З.А.; ЛФТОС: Курькин М.А.; ЛФП: Бuzин М.И., Васильев В.Г.;

ГАБОС: акад. Бубнов Ю.Н.

ФИЗ. ФАК. МГУ Галлямов М.О.; ХИМ. ФАК. МГУ акад. Бакеев Н.Ф., чл.-корр. Волынский А.Л., Ефимов А.В., Никонорова Н.И., Трофимчук Е.С.

ИСПМ РАН чл.-корр. Музафаров А.М., проф. Серенко О.А.

ИМЕТ РАН акад. Бузник В.М.

ИХР РАН Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П.

ИХФ РАН акад. Берлин Ал.Ал., проф. Самойленко А.А.,

ИБХФ РАН, Горшенев В.Н., проф. Коварский А.Л.,

ИПХФ РАН проф. Кирюхин Д.П.

ИК РАН Волков В.В., Штыкова Э.В., Дембо К.А.;

МГУДТ проф. Есина Г.Ф., Евсюкова Н.В., Никитская С.Н.