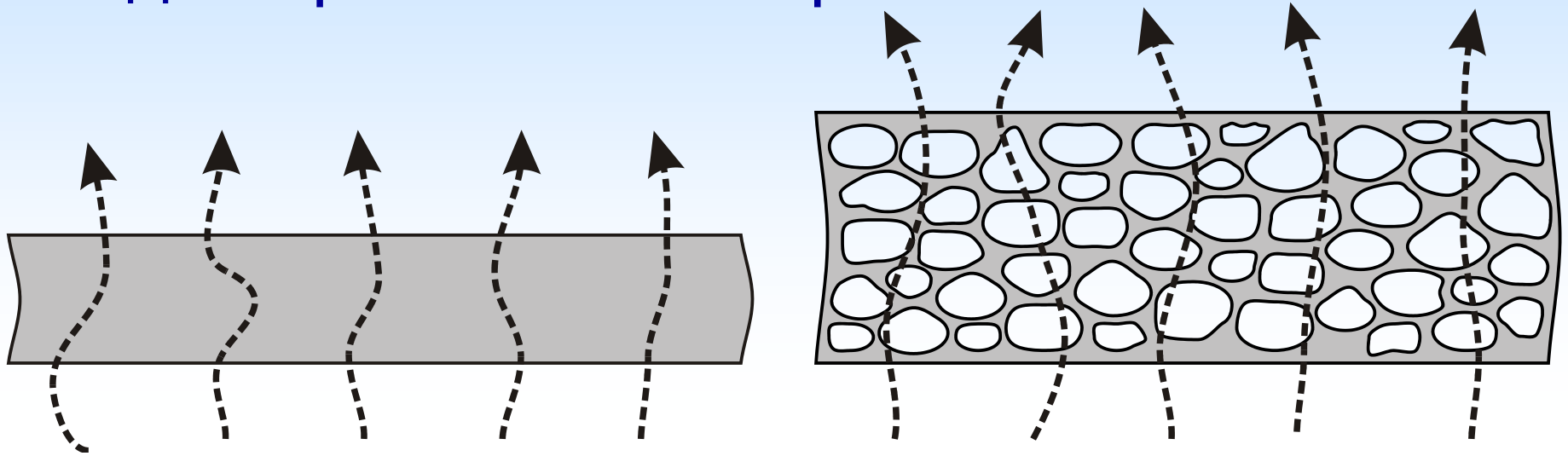


Создание пористости в  
полимерных мембранах как  
резервуара для электролита

# Ионный транспорт в пористых мембранах для проточных батарей

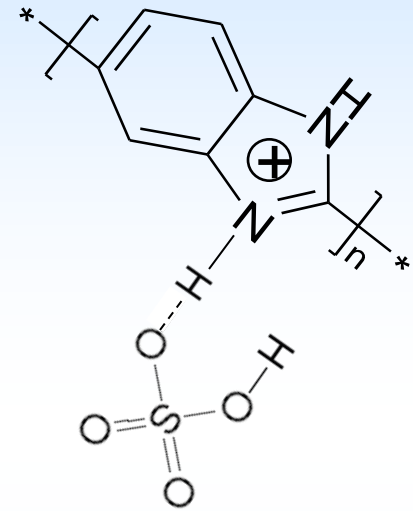
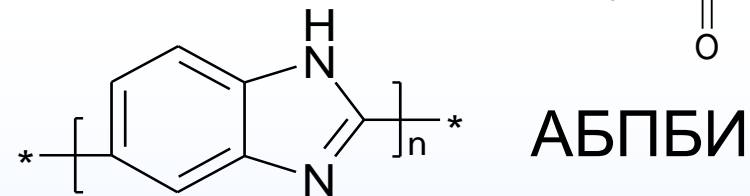
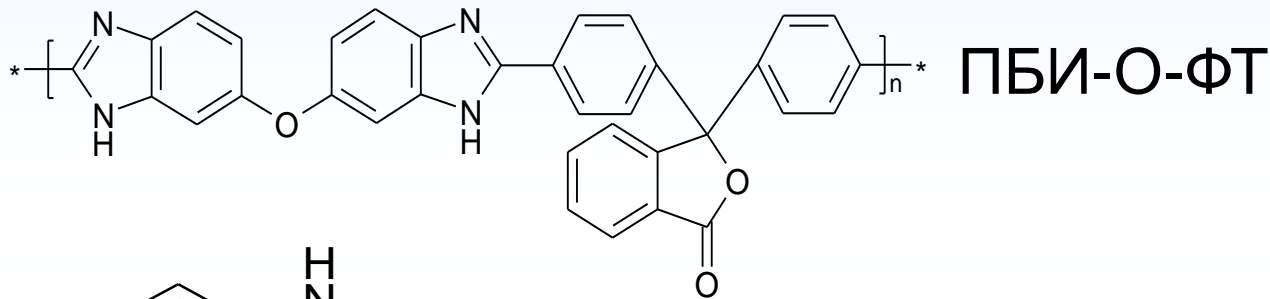
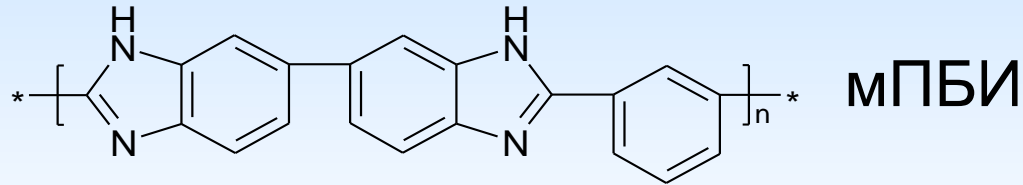


Длина траектории для пористой мембраны,  $l$ :

$$l = h \times \sqrt[3]{1 + \frac{n^3 a^3}{h^3}} - na < h$$

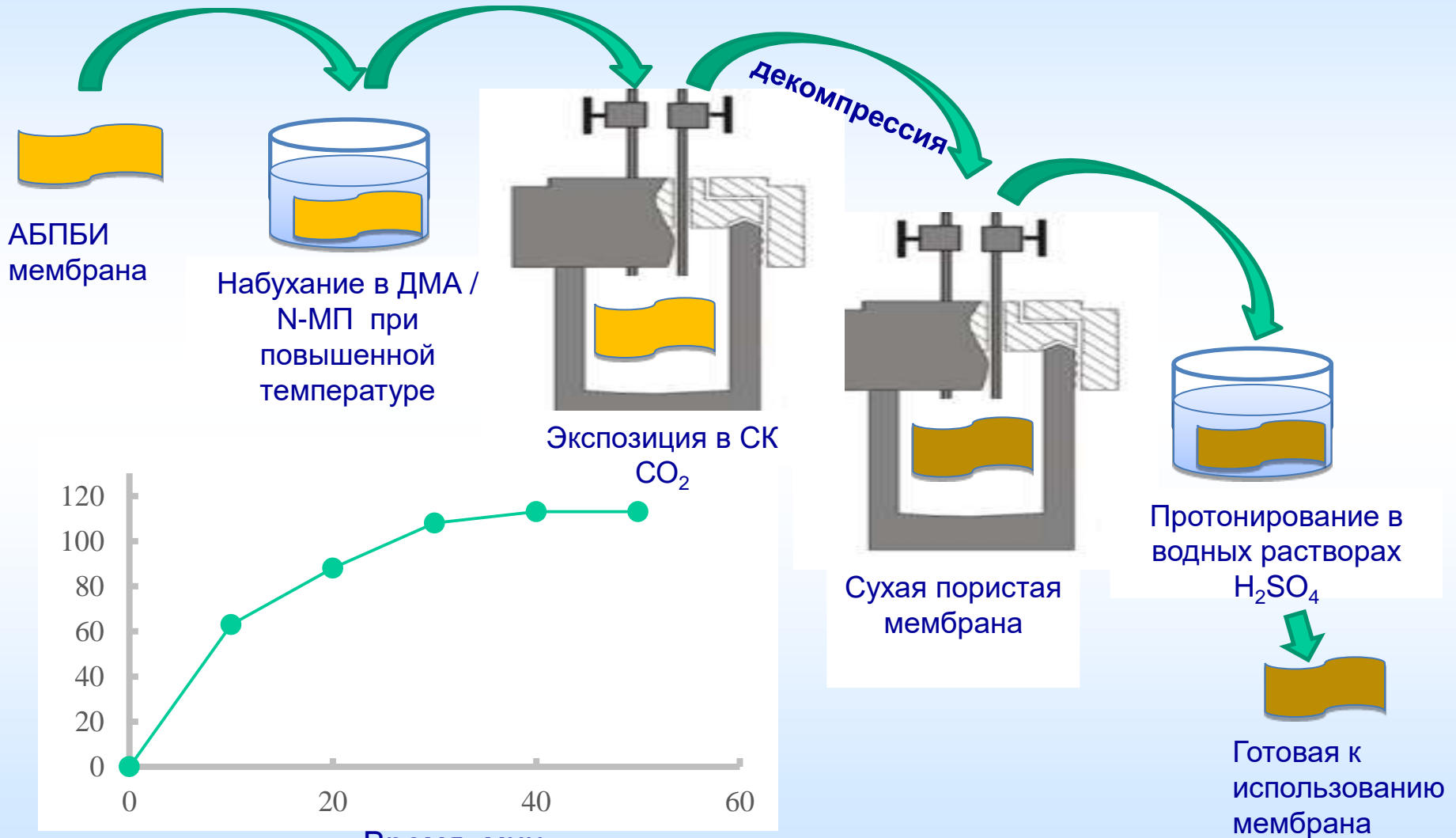
где  $h$  – толщина изначально гомогенной мембраны,  $a$  – характерный латеральный размер пор,  $n$  – число пор на единицу длины  $h$

# ПБИ мембраны для проточных батарей с водным электролитом

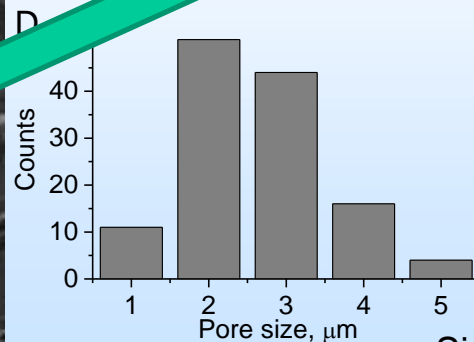
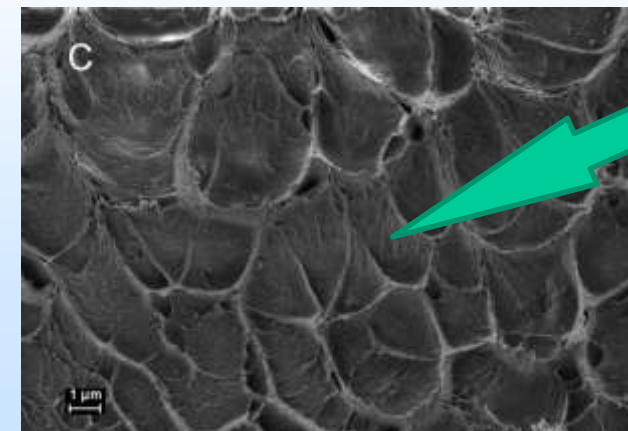
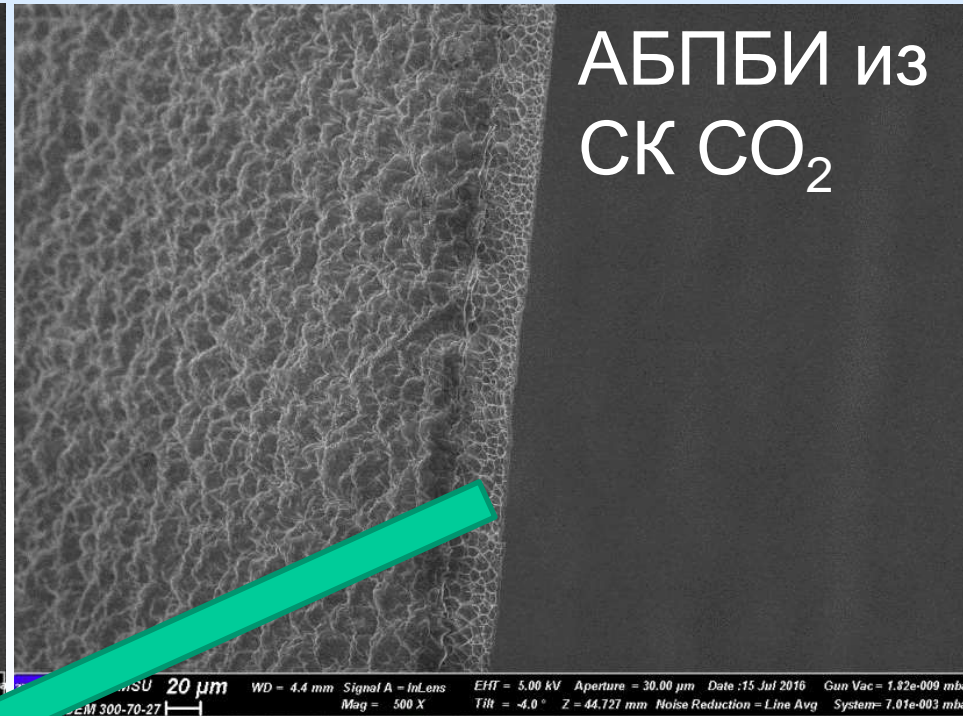
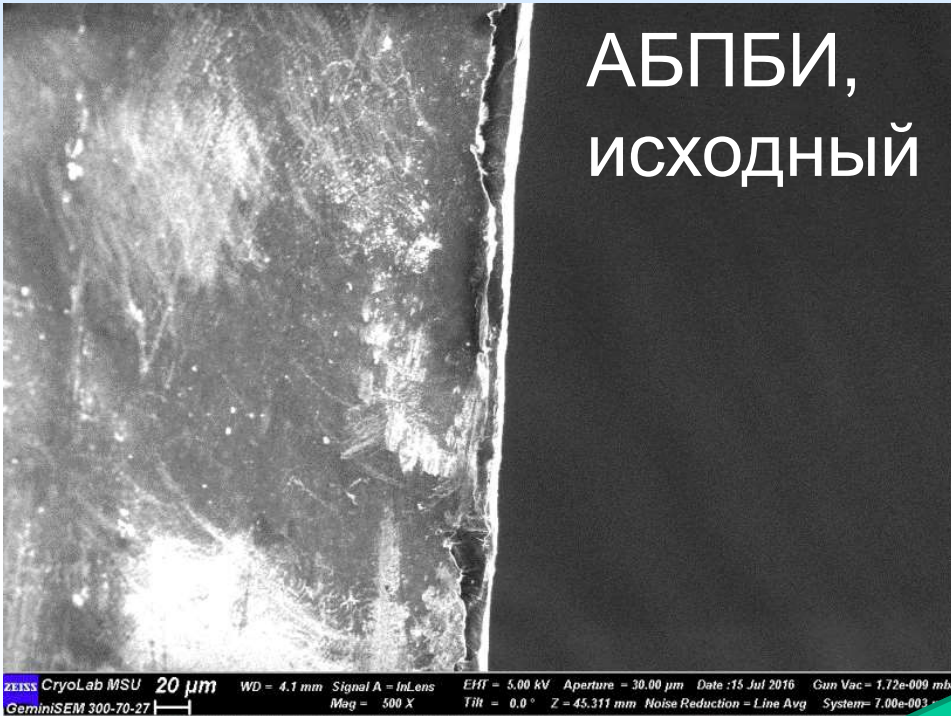


- ❑ Поликатионы в протонированной форме, низкая проницаемость по катионам ванадия
- ❑ Стабильны в водных растворах  $\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{SO}_4$
- ❑ Существенно дешевле Нафiona
- ❑ Основной недостаток – низкая протонная проводимость: 10 мСм/см

# Получение пористых ПБИ мембран путем индуцированного СК $\text{CO}_2$ фазового разделения

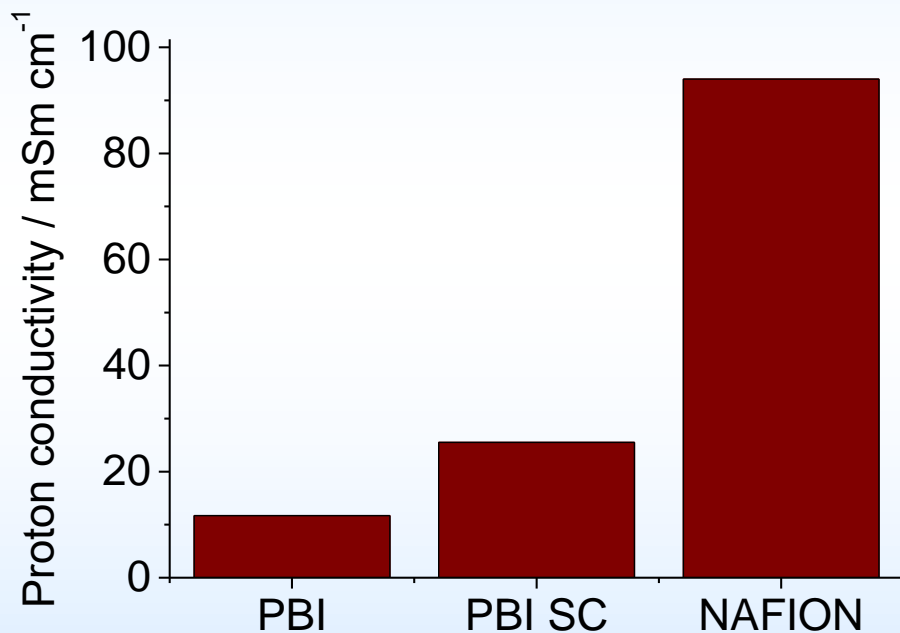


# Морфология, СЭМ

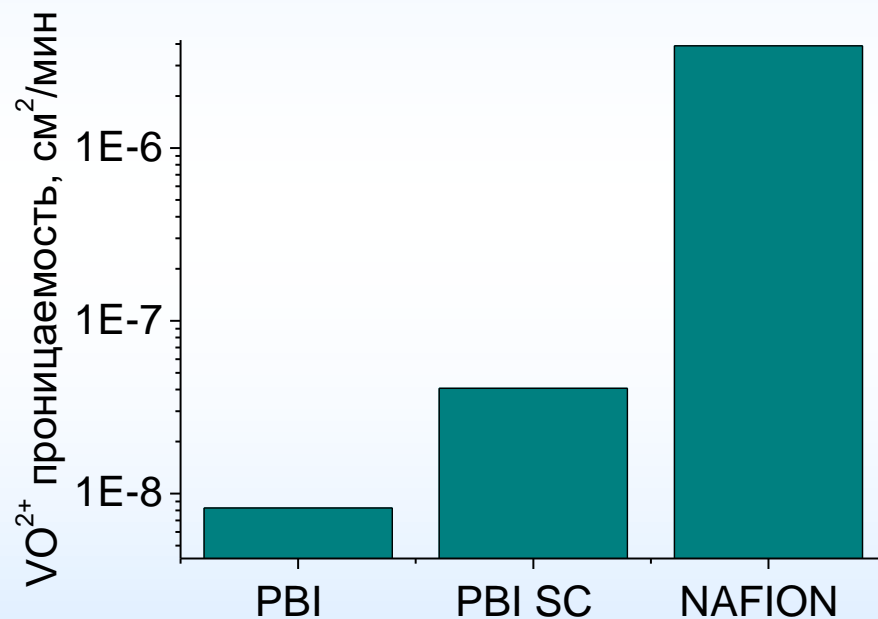


N,N-диметилацетамид,  
сколы (жидкий азот),  
средний размер пор ~  
2,7 мкм

# Ионный транспорт

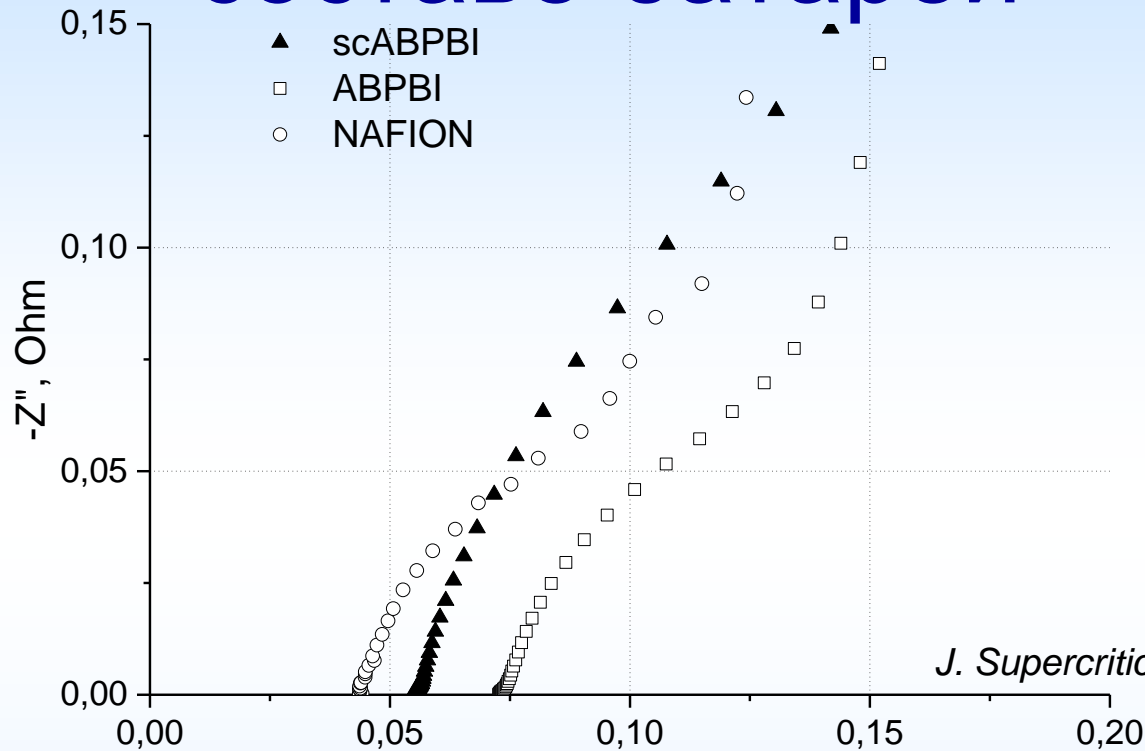


4-х электродные  
измерения



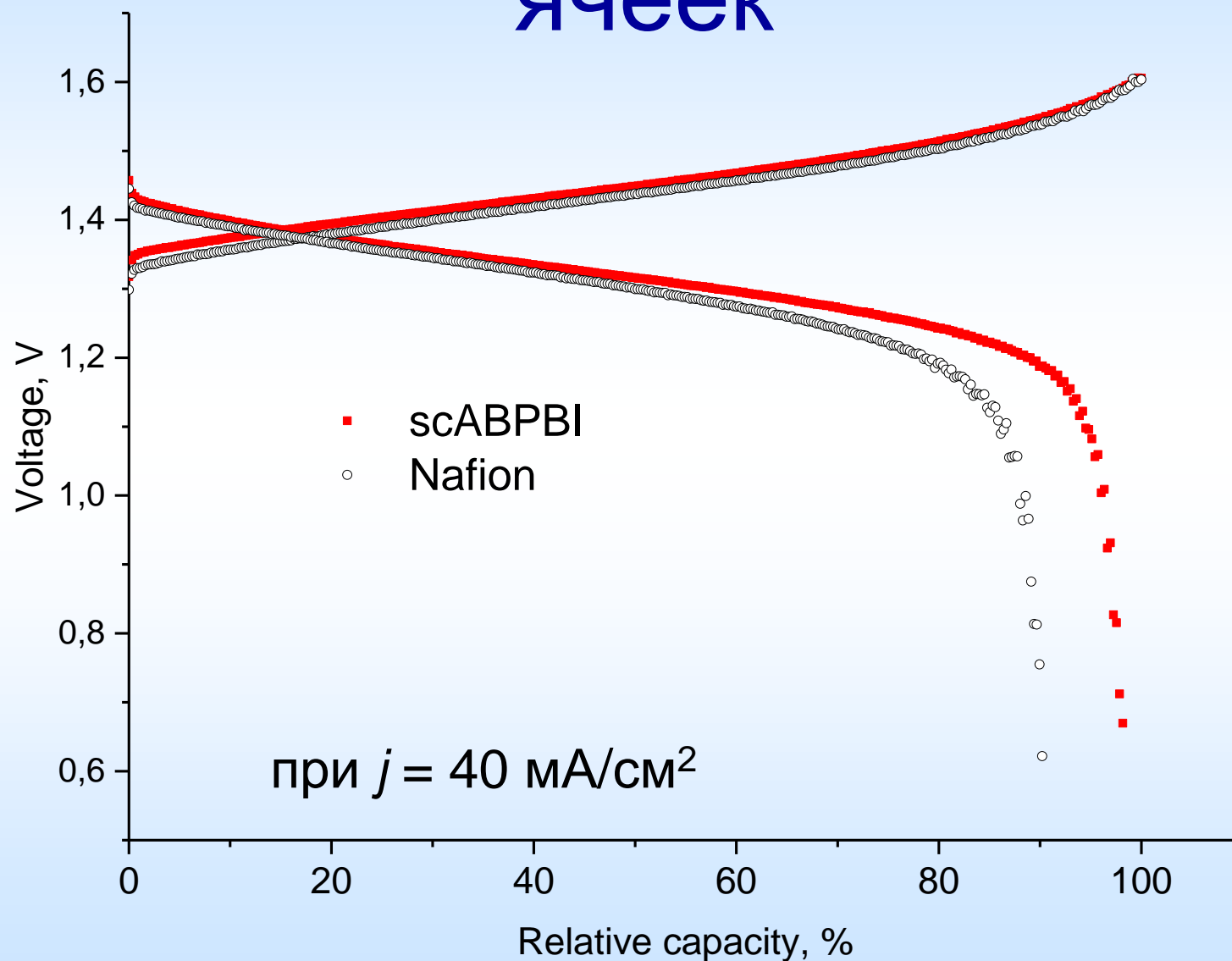
спектрофотометрия

# Протонная проводимость в составе батарей



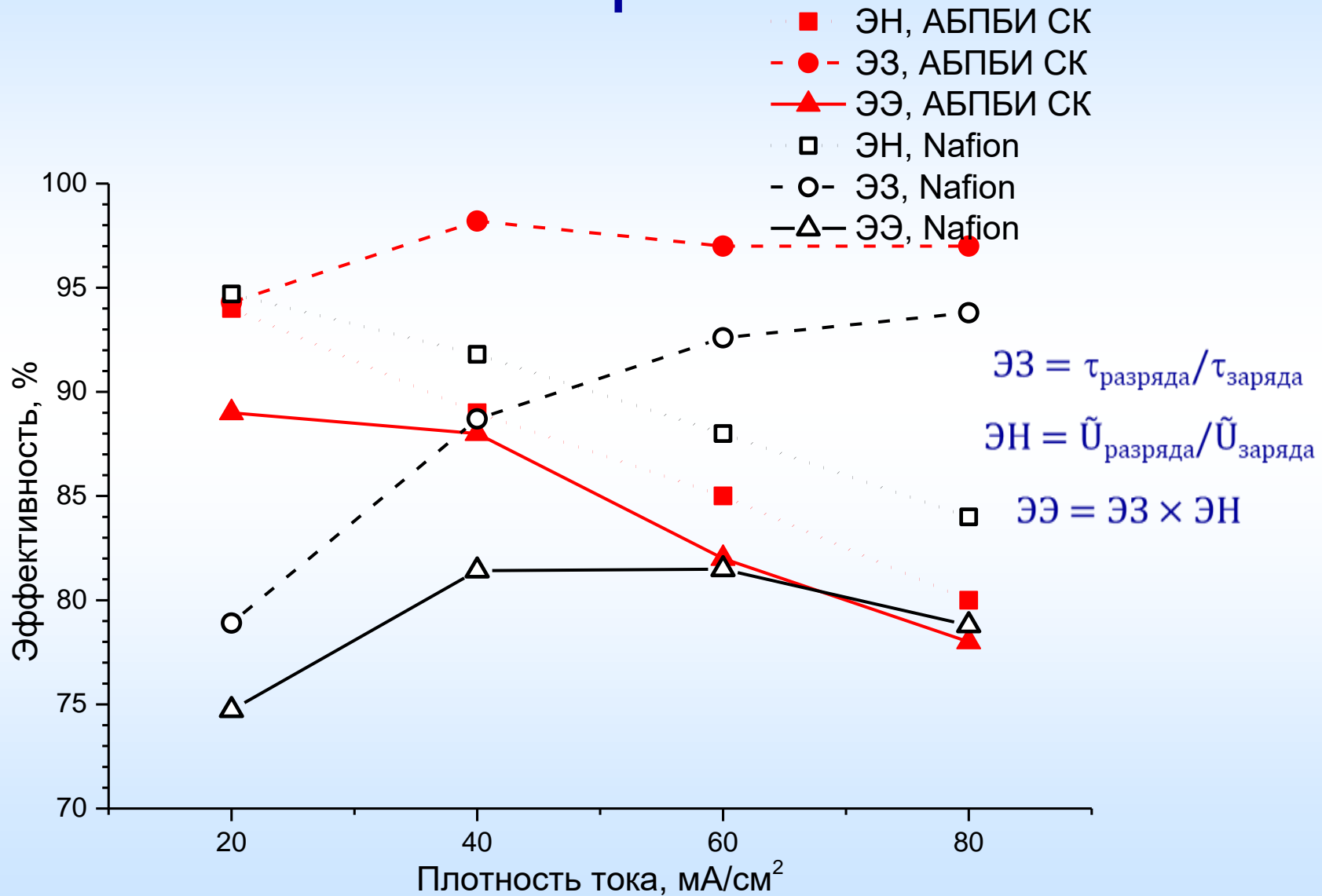
	$Z'$ , Ohm АБПБИ	АБПБИ СК	NAFION 115
Уд. сопротивление, Ом/см <sup>2</sup>	0.51 ± 0.12	0.34 ± 0.06	0.19 ± 0.03
Проводимость в бат., мСм/см	<b>6 ± 2</b>	<b>19 ± 4</b>	<b>70</b>
Проводимость 4-эл. изм., мСм/см	12 ± 1	27 ± 4	95
Толщина, мкм	24 ± 2	65 ± 4	130

# Зарядные и разрядные кривые ячеек

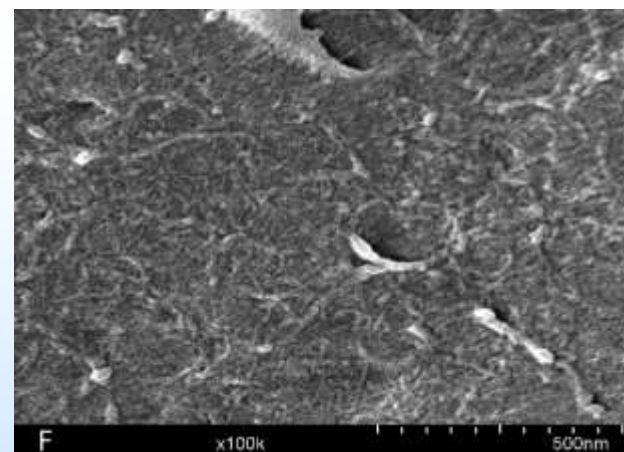
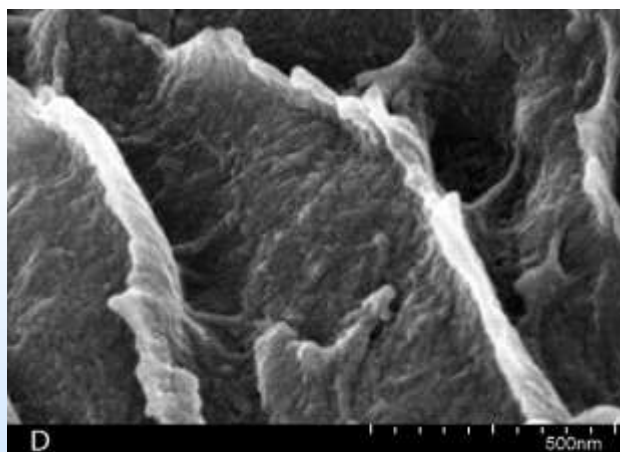
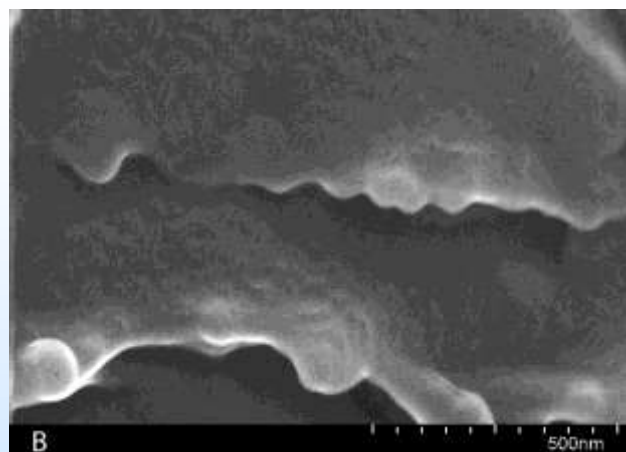
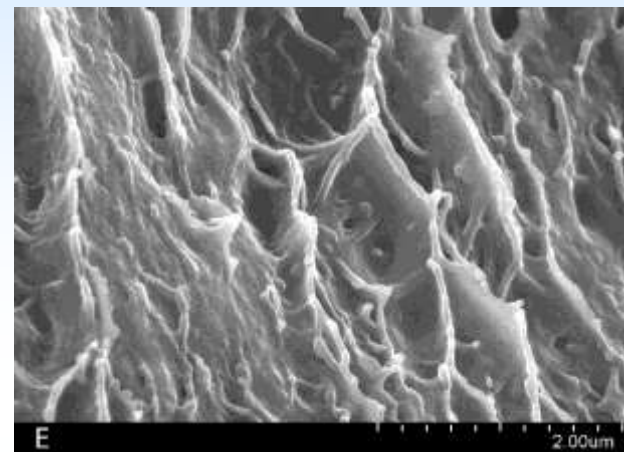
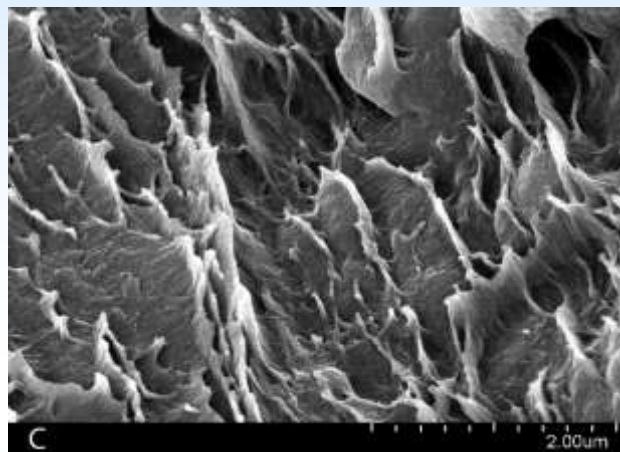
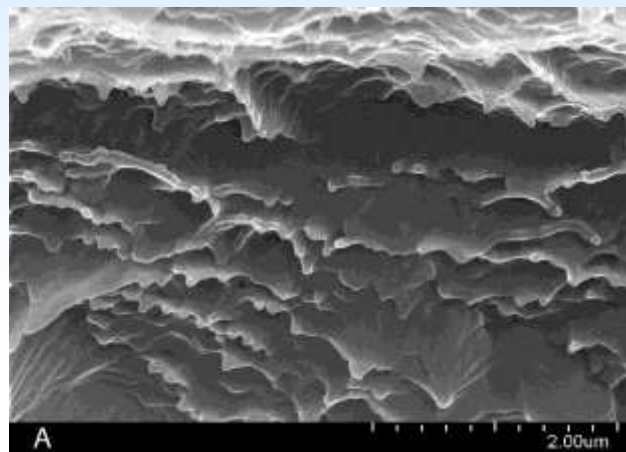




# Эффективности проточных батарей



# Преднабухание в различных растворителях, замена на СК CO<sub>2</sub>



N,N-диметилформаид

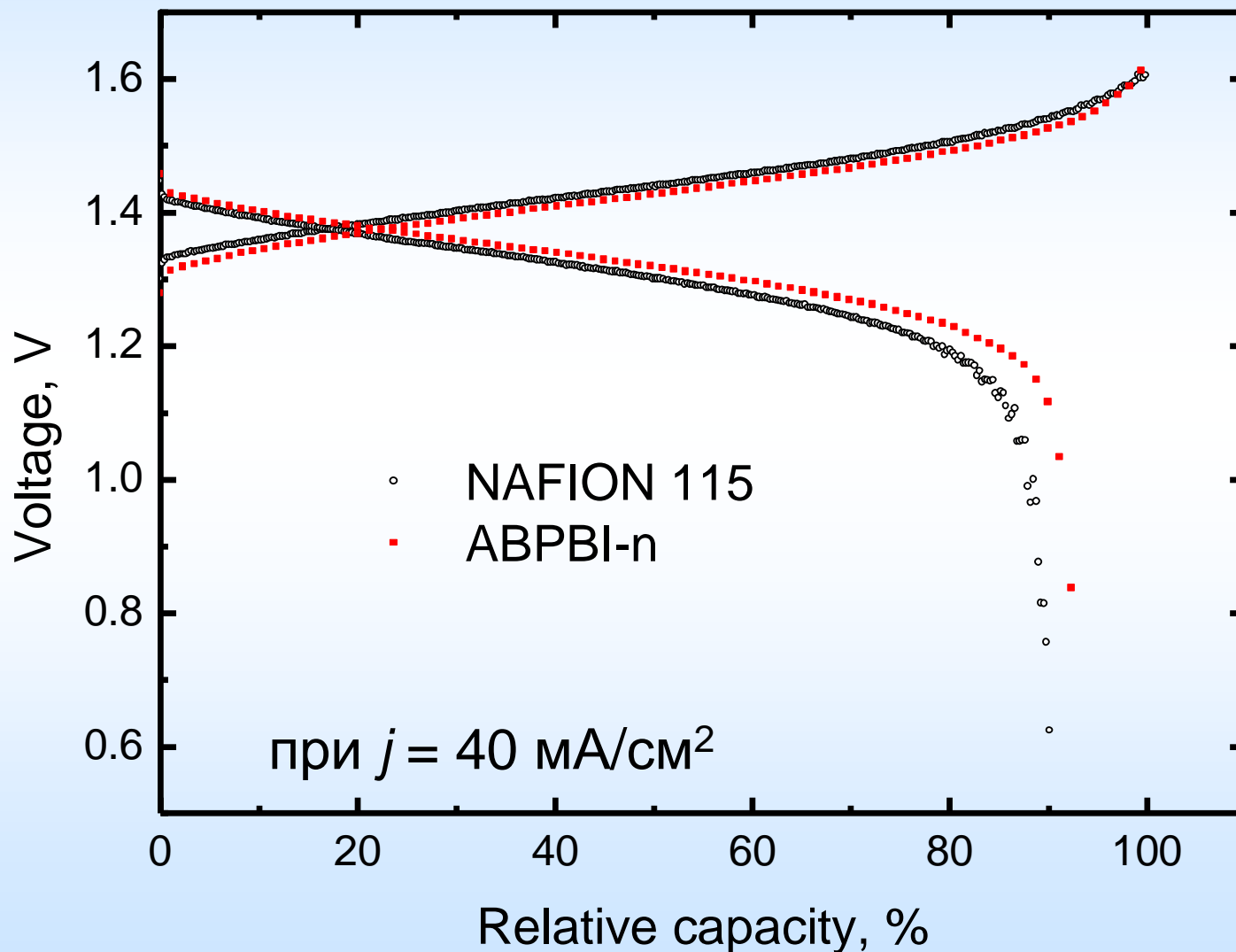
N,N-диметилацетаид

N-метил-2-пирролидон

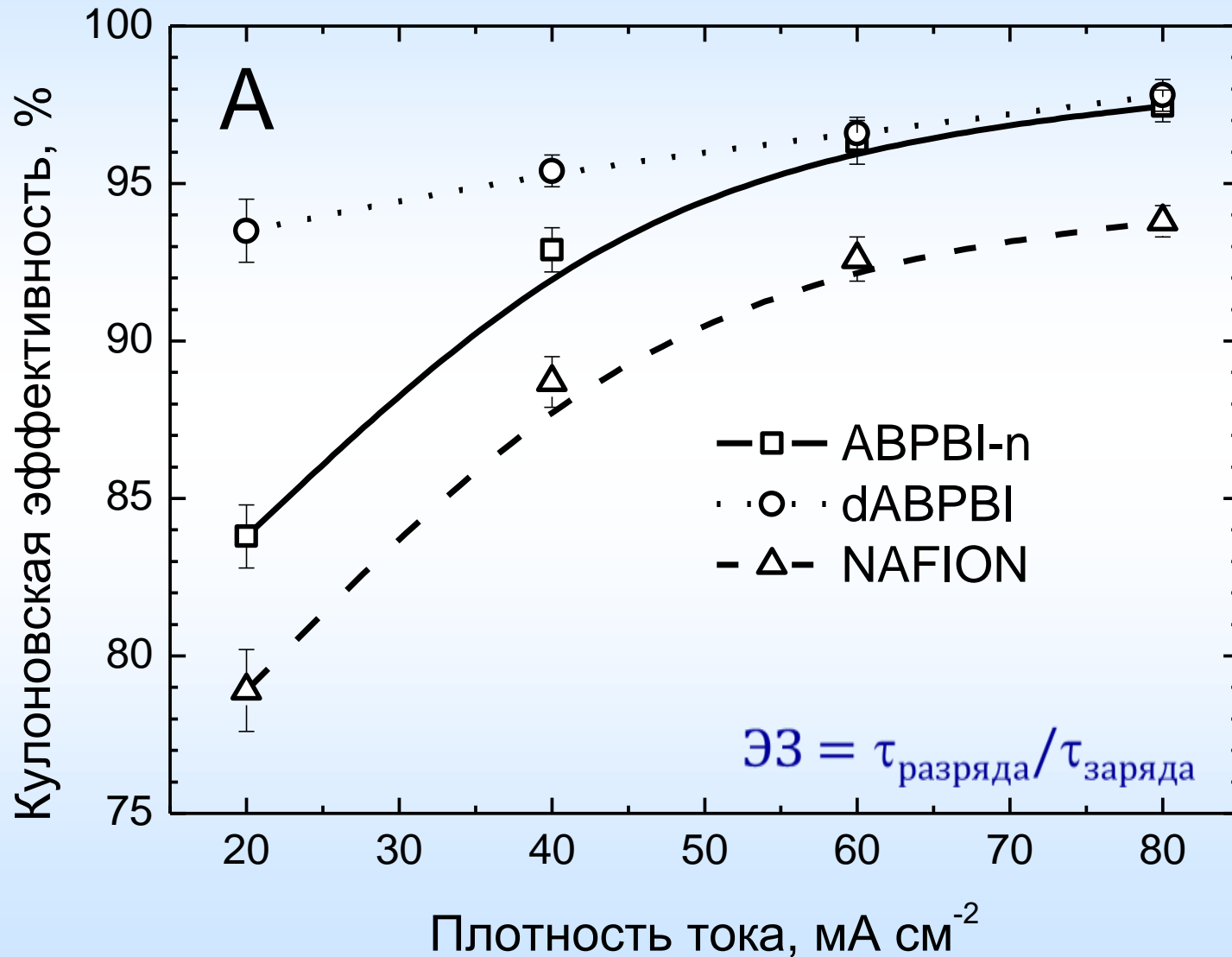
# Протонная проводимость и проницаемость мембран

мембрана	протонная проводимость (2.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), $\sigma_{SA}$ , мСм/см	протонная проводимость (1 M VOSO <sub>4</sub> + 2.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), $\sigma_{VS}$ , мСм/см	проницаемость, ванадил-ион, P, см <sup>2</sup> /мин
АБПБИ-исходный	7	5	$1,7 \times 10^{-9}$
АБПБИ-ДМФА	14	11	$1,6 \times 10^{-8}$
АБПБИ-ДМА	20	15	$3,2 \times 10^{-8}$
АБПБИ-НМП	27	19	$4,0 \times 10^{-8}$
нафион 115	79	63	$3,7 \times 10^{-6}$

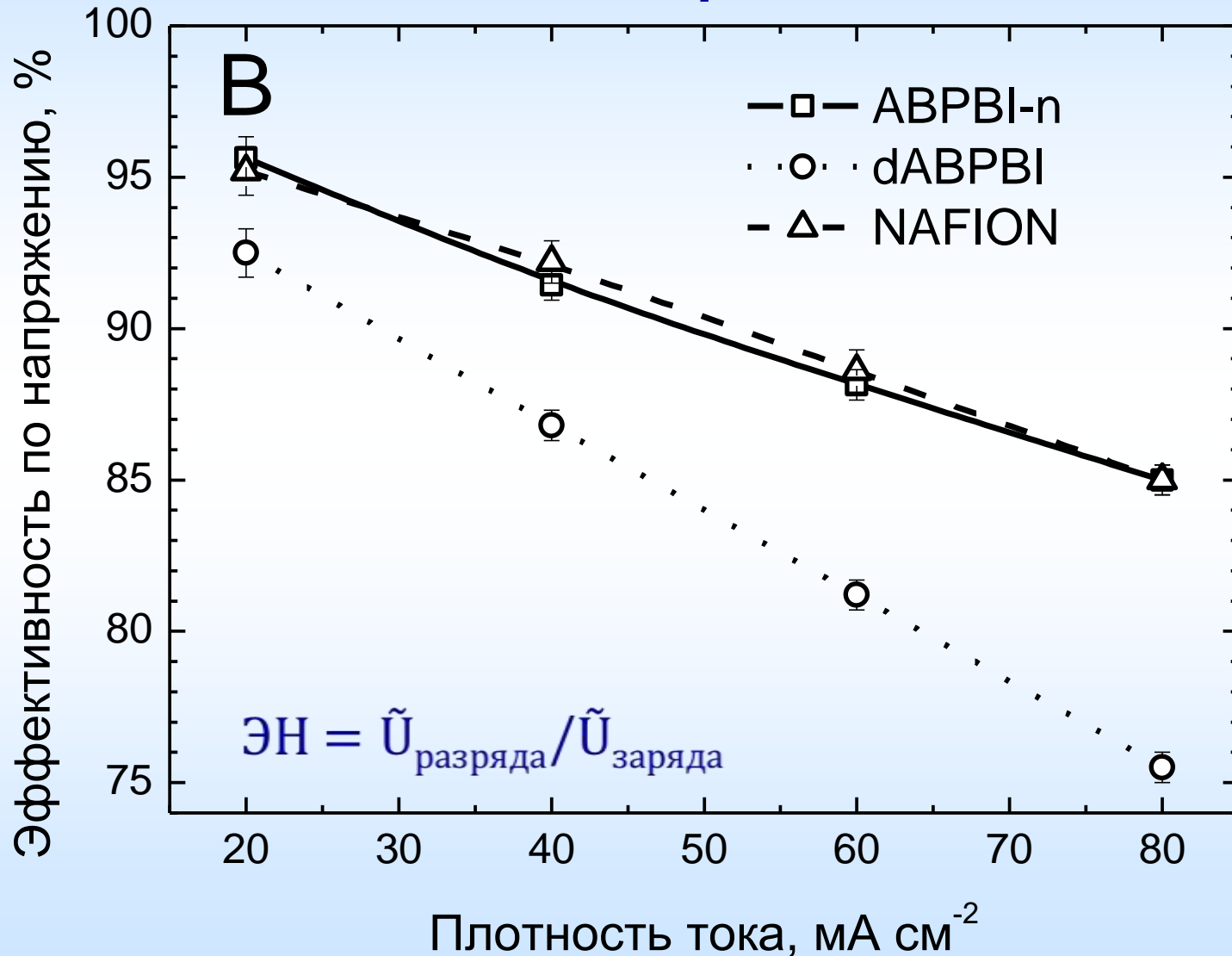
# Зарядные и разрядные кривые ячеек



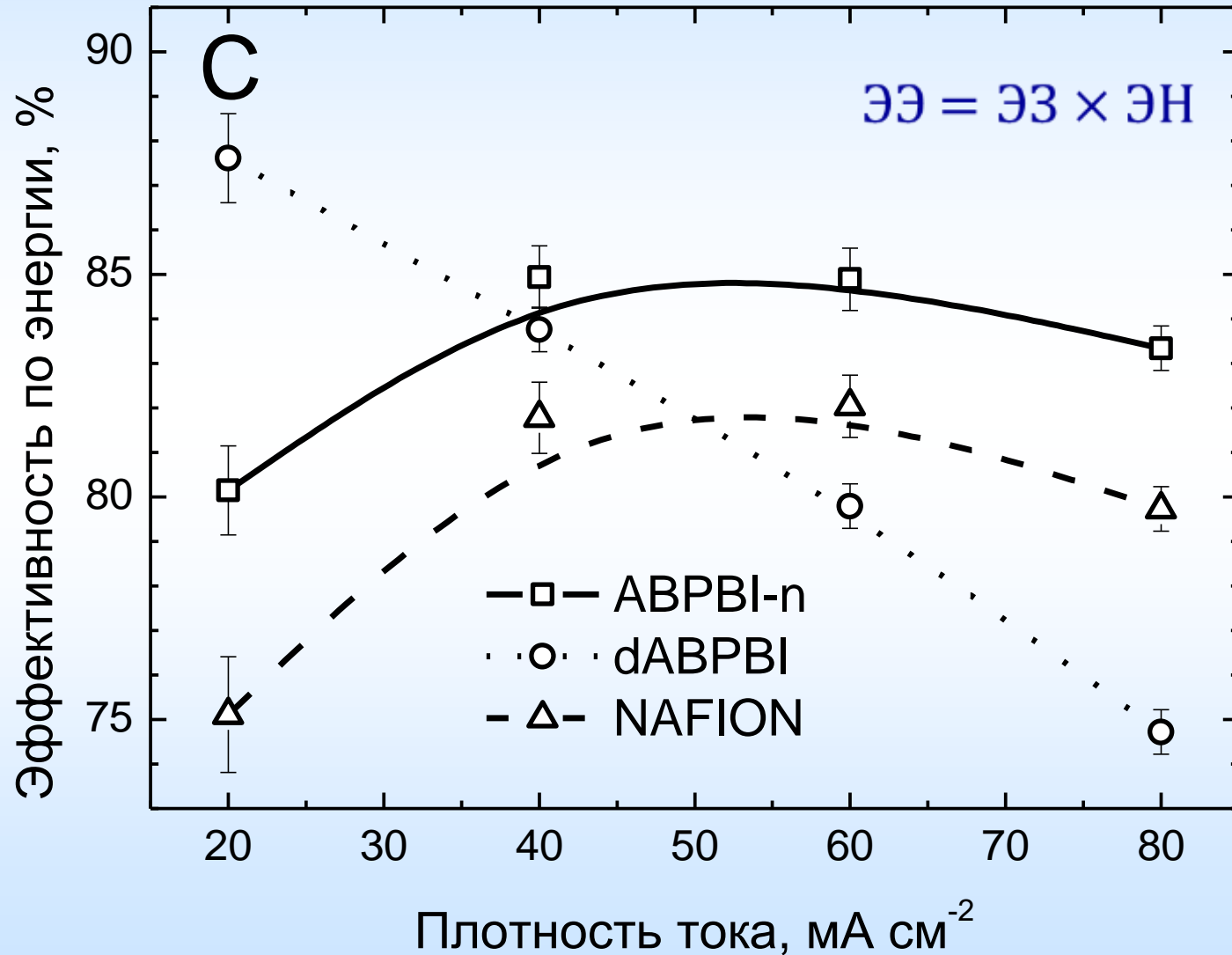
# Эффективности проточных батарей



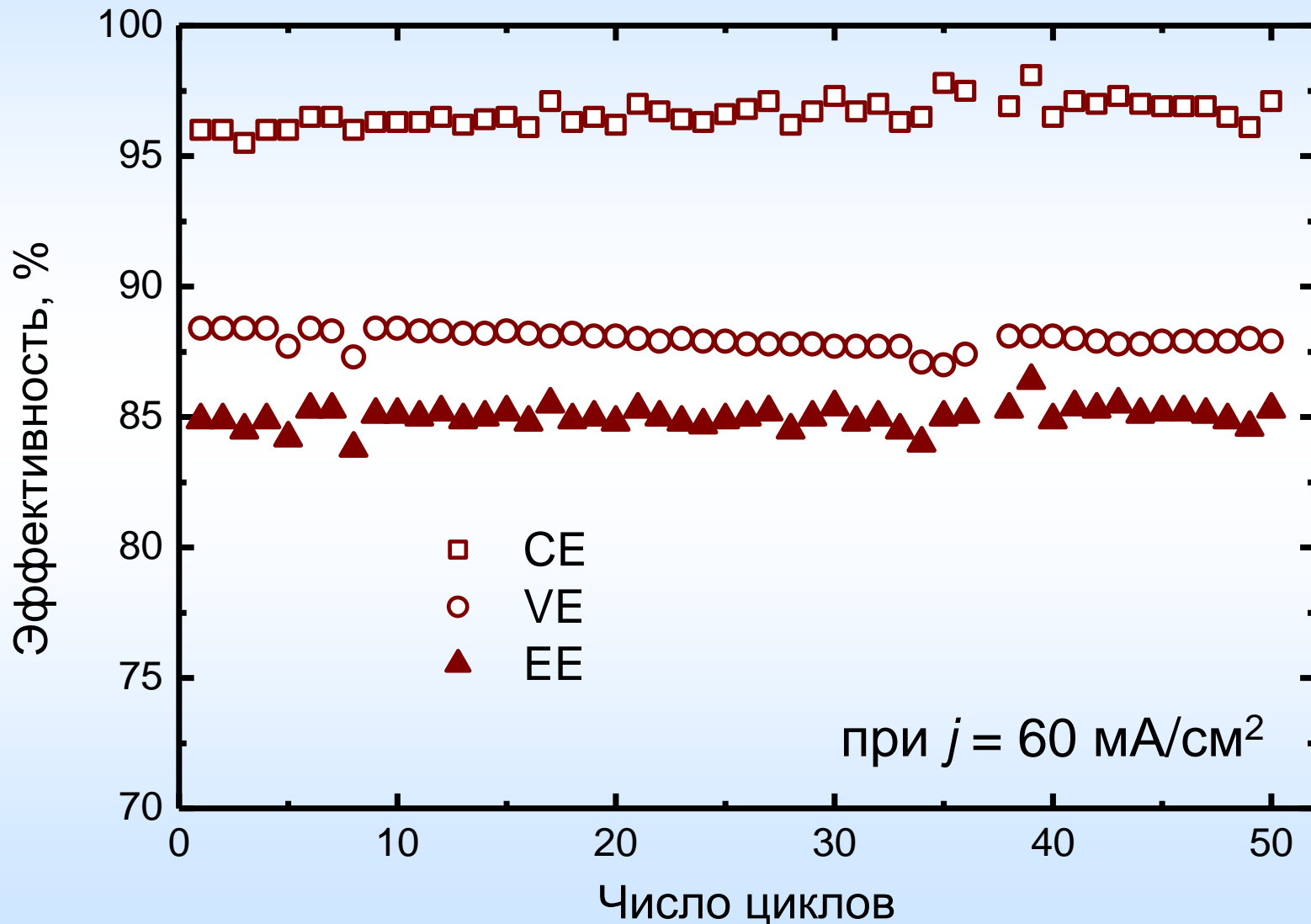
# Эффективности проточных батарей



# Эффективности проточных батарей

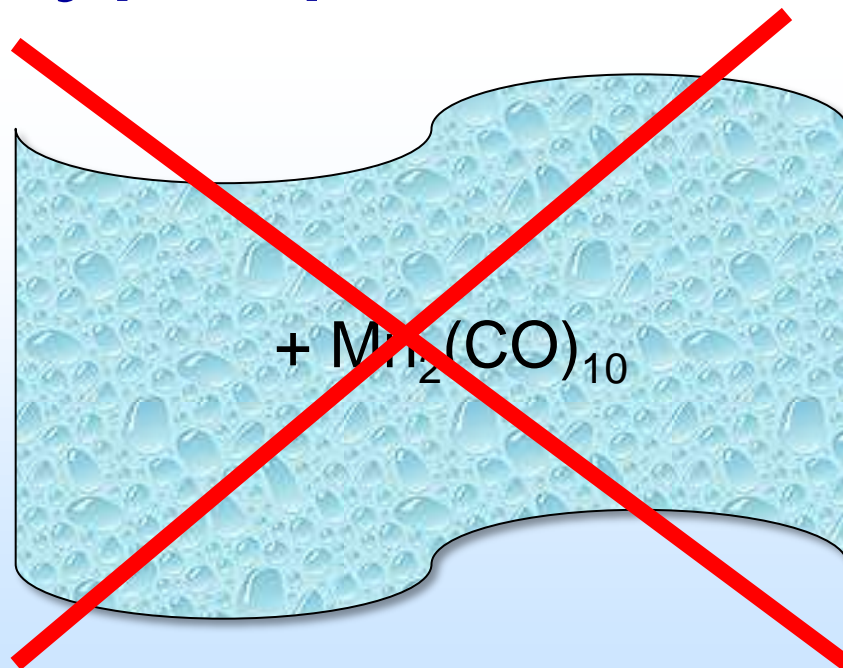


# Ресурсные испытания





Деструкция  
полиолефиновых матриц  
при совместной экспозиции  
с карбонильным  
прекурсором в СК  $\text{CO}_2$



# Проблемы утилизации пластика

Мотивация: накопленные отходы



Механическая переработка



жигание



ля  
ка

# Термодеструкция полиолефинов

## Состояние исследований

### *Некаталитический (термический) пиролиз*

- температуры выше 500 °С
- продукты – смесь сложного состава

### *Каталитический пиролиз*

- температуры меньше: 100–200 °С
- выше чистота выхода продуктов
- подходящие катализаторы – цеолиты, оксиды металлов

# Термодеструкция полиолефинов

## Состояние исследований

### *Бескислородная атмосфера*

- большинство экспериментальных работ

### *Кислородсодержащая атмосфера*

- давление кислорода влияет на распределение продуктов
- типичными продуктами являются ацетон и уксусная кислота
- конкретное распределение продуктов варьируется от исследования к исследованию

# Термодеструкция полиолефинов

## Состояние исследований

### *Химическая переработка в СК средах*

- главным образом: СК вода и спирты
- предложены разные механизмы для различных типов пластика [Goto // *J. Supercrit. Fluids.* **2009**, 47, 500]

### *Химическая переработка в СК CO<sub>2</sub>*

- как сорастворитель в каталитическом гидролизе ПЭТФ [Li *et al.* // *AIChE J.* **2015**, 61, 200]
- очистка восков, как продуктов переработки полиолефинов [Azimi *et al.* // *Waste Manag.* **2019**, 97, 131]

# Термодеструкция полиолефинов

## Перспективность исследований

*Химическая переработка в сверхкритическом диоксиде углерода*

- ✓ пластификация матрицы
- ✓ растворение низкомолекулярных продуктов
- ✓ хорошо развитые технологии экстракции
- ✓ перерабатываемый растворитель

# Термодеструкция полиолефинов в СК CO<sub>2</sub>

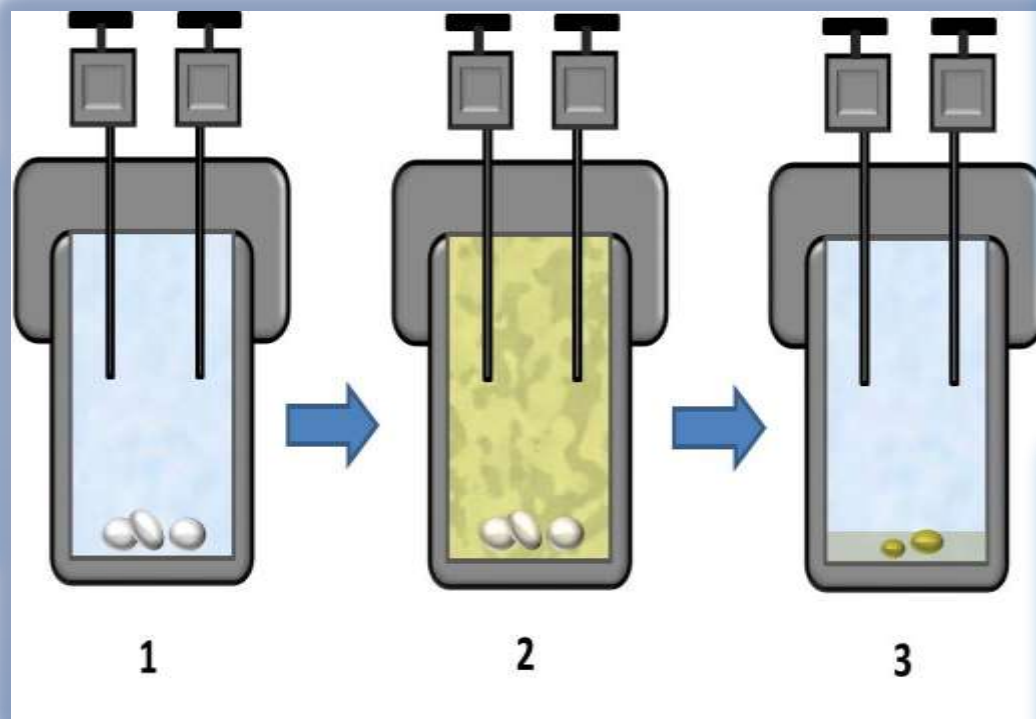
CC(C)C

sc CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 135°C,  
MnO<sub>x</sub> aerogel

O<sub>2</sub>, 135°C,  
MnO<sub>x</sub> aerogel

- ✓ sc CO<sub>2</sub> enhances thermal oxidation of polypropylene
- ✓ manganese oxide catalyst promotes selective oxidation
- ✓ acetic acid is the main product of the process









# Термодеструкция полиолефинов в СК CO<sub>2</sub>



**135 °C, 280 атм**

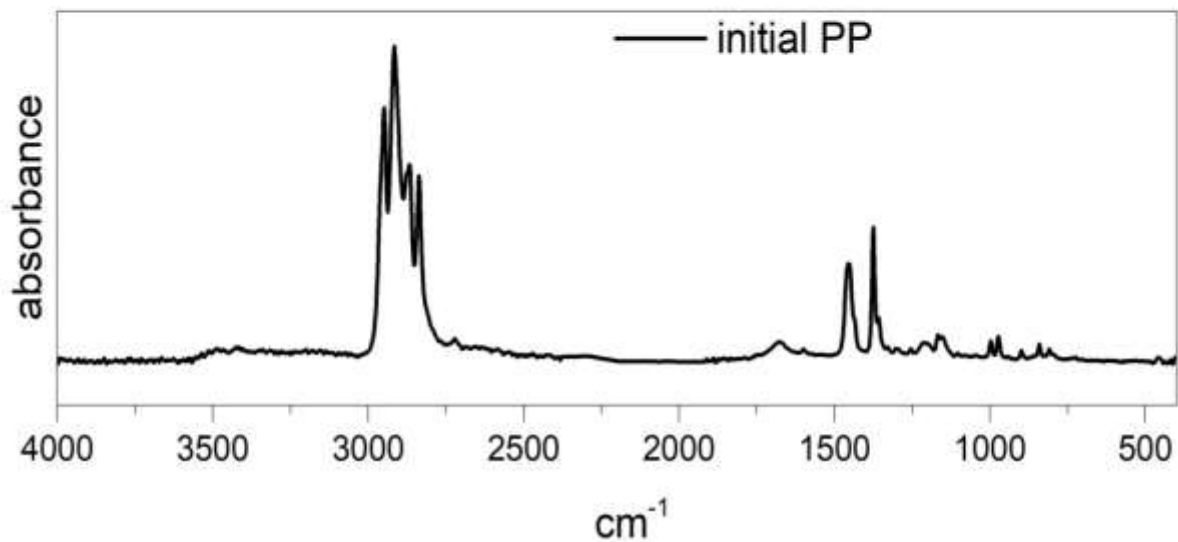
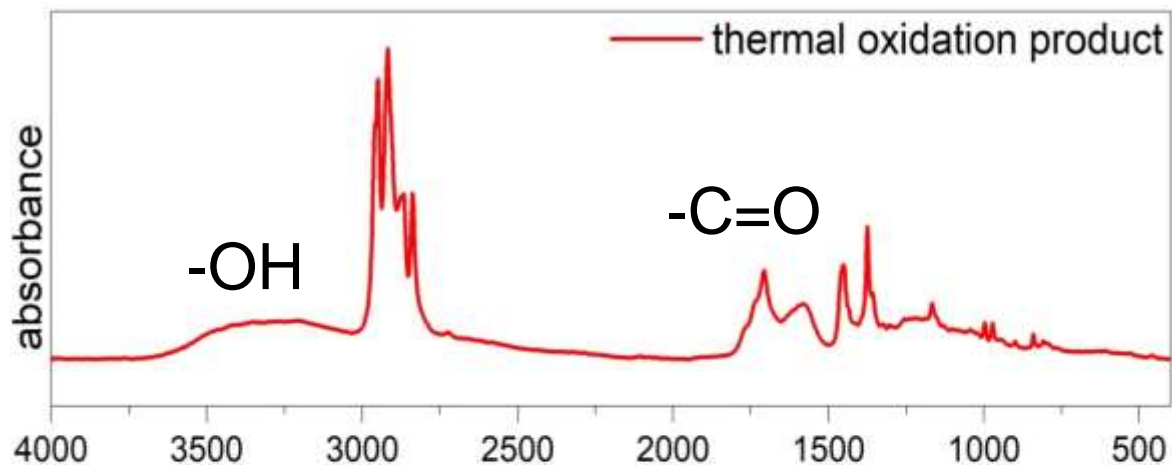


# Термодеструкция ПП в СК CO<sub>2</sub>

O <sub>2</sub> :ПП, г/г	O <sub>2</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	СК CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	СК CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>
1,5				
3,0				

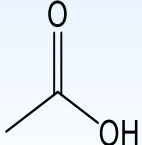
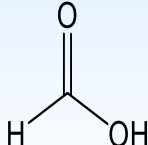
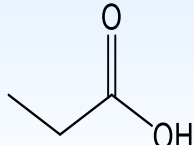
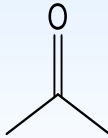
**135 °C, 280 атм**

# Термодеструкция ПП в СК CO<sub>2</sub>



# Термодеструкция ПП в СК CO<sub>2</sub>

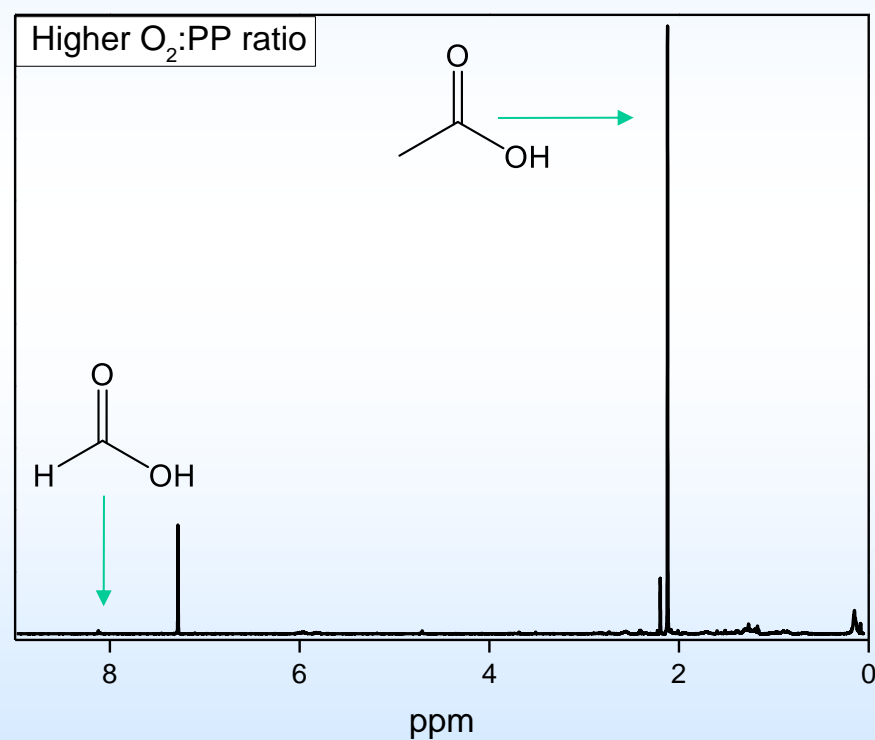
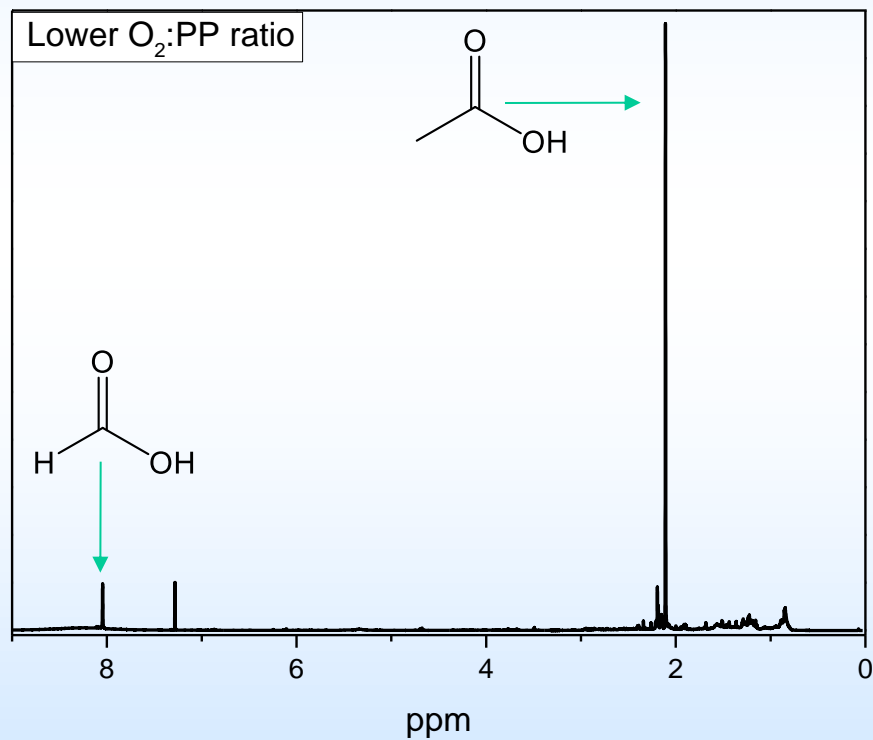
## Газовая хроматография/масс-спектрометрия

	O <sub>2</sub> : ПП, г/г Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Уксусная кислота, % 	Муравьиная кислота, % 	Пропионовая кислота, % 	Ацетон, % 
O <sub>2</sub>	1.5	82	8	2	8
СК CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	+	87	6	2	5
O <sub>2</sub>	3	97	—	3	—
СК CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	+	86	—	14	—
O <sub>2</sub>	1.5	68	14	6	12
СК CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	-	34	28	10	28
O <sub>2</sub>	3	64	13	7	6
СК CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	-	62	18	5	15

# Термодеструкция ПП в СК CO<sub>2</sub>

## <sup>1</sup>H ЯМР

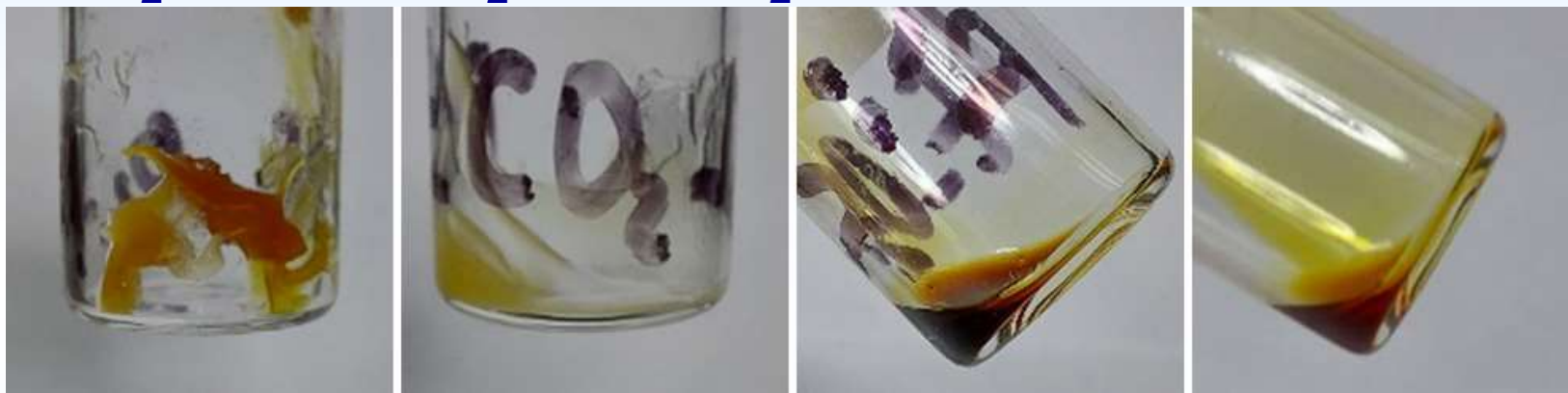
Разные отношения O<sub>2</sub>:ПП



# Термодеструкция ПЭ в O<sub>2</sub> и смеси O<sub>2</sub> + СК CO<sub>2</sub>

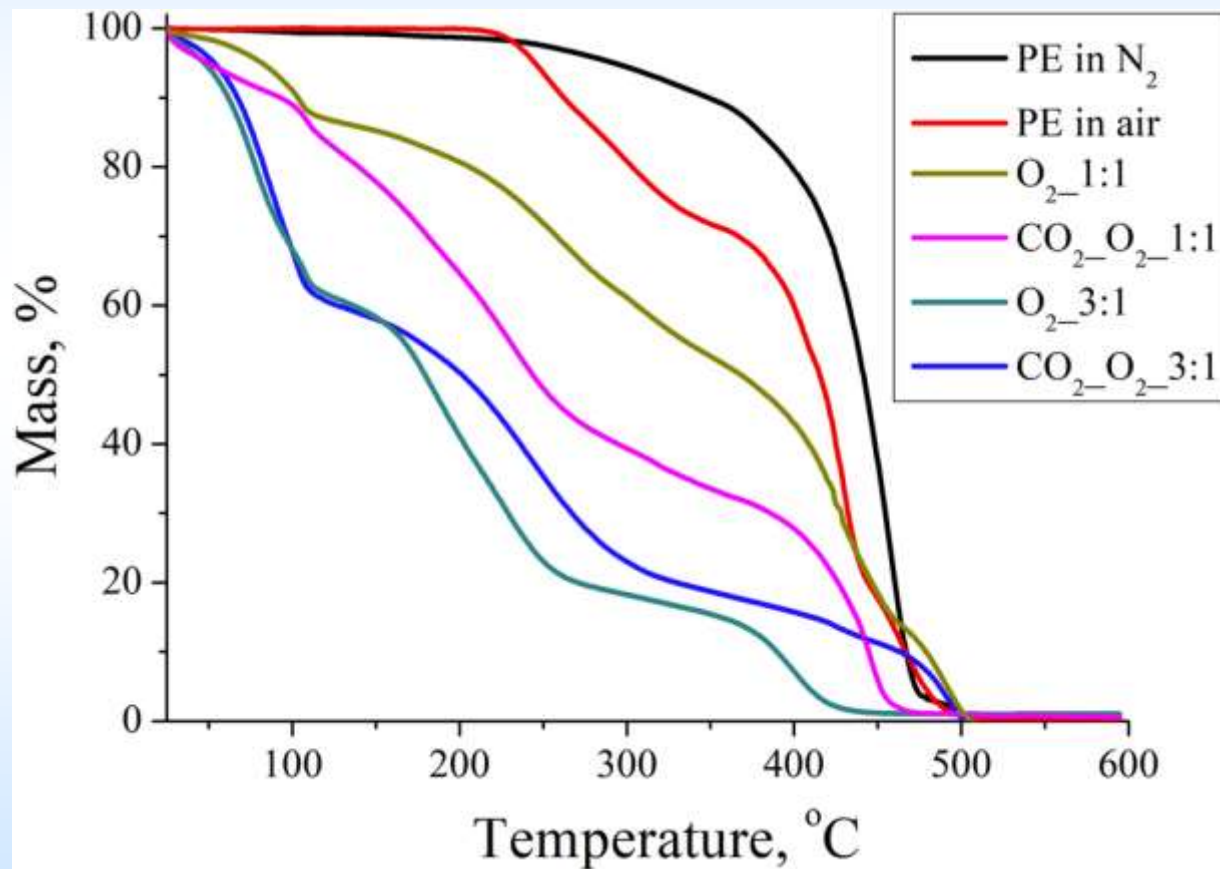
14 атм O<sub>2</sub>, 215 атм O<sub>2</sub> + СК CO<sub>2</sub>

140 °С, 24 ч



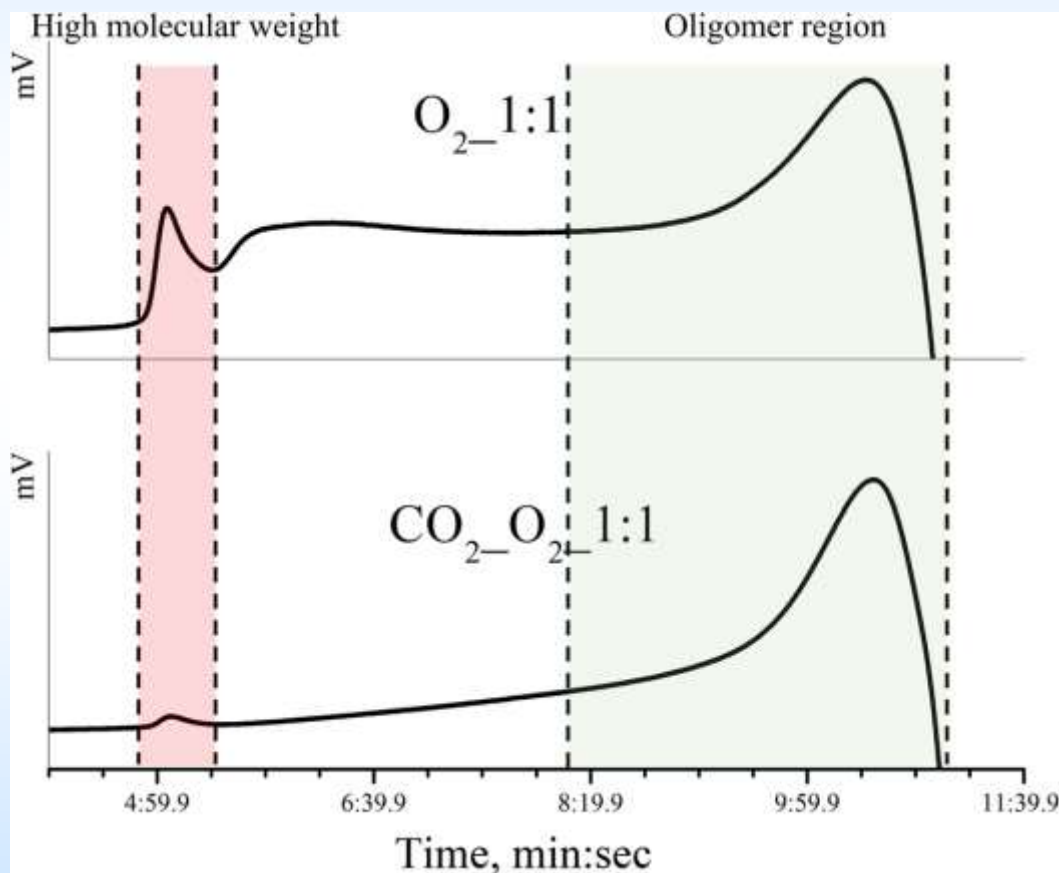
O <sub>2</sub> :PE	1:1 wt	1:1 wt	3:1 wt	3:1 wt
СК CO <sub>2</sub>	-	+	-	+
Mw, г/моль	2400-18000	450-2400	170-620	140-1250
уксусная	1/0.9/<0.1*	1/0.7/0.1*	1/0.6/0.1*	1/0.8/0.1*
/муравьиная/пропионовая	1/0.5/0.2**	1/0.4/0.2**	1/0.3/0.1**	1/0.5/0.5**
	*ЯМР, **ГХ-МС			

# Термодеструкция ПЭ в $O_2$ и смеси $O_2 +$ СК $CO_2$



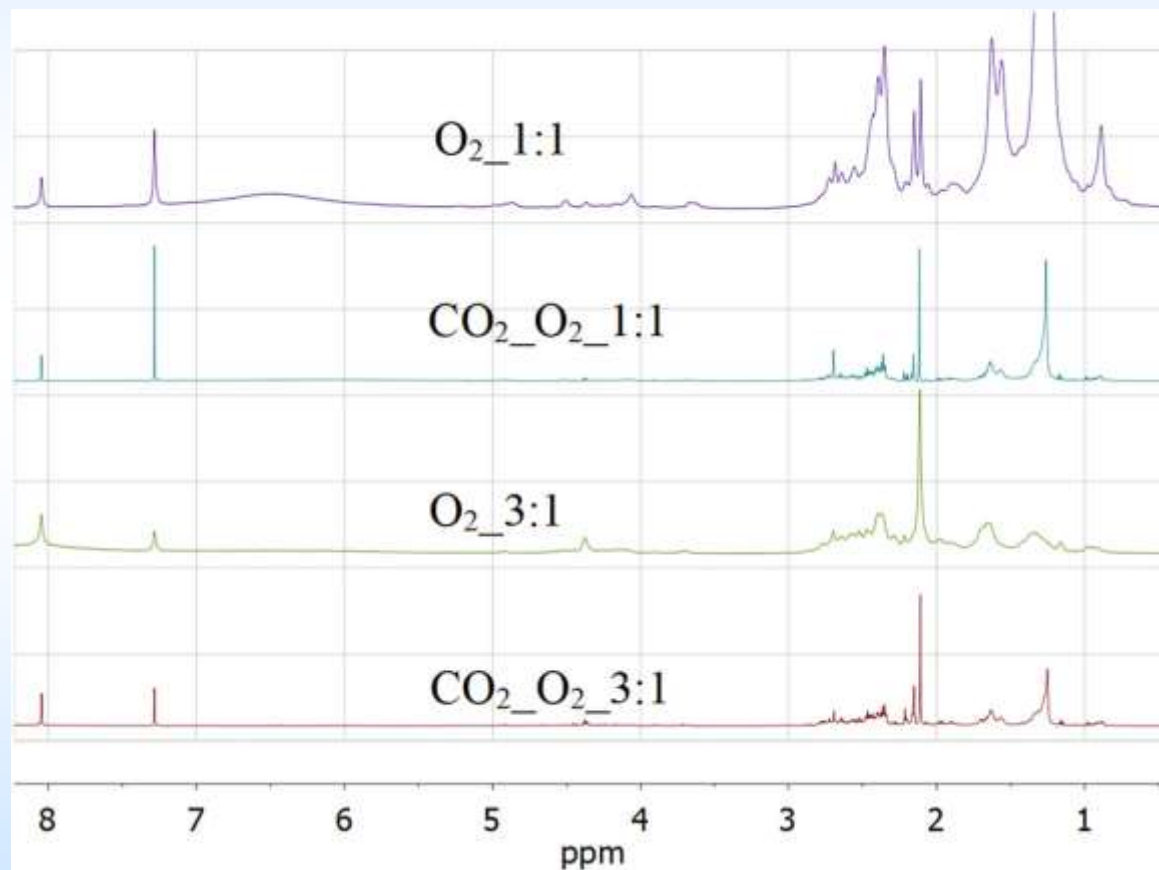
ТГА

# Термодеструкция ПЭ в $O_2$ и смеси $O_2 + СК CO_2$



ГПХ

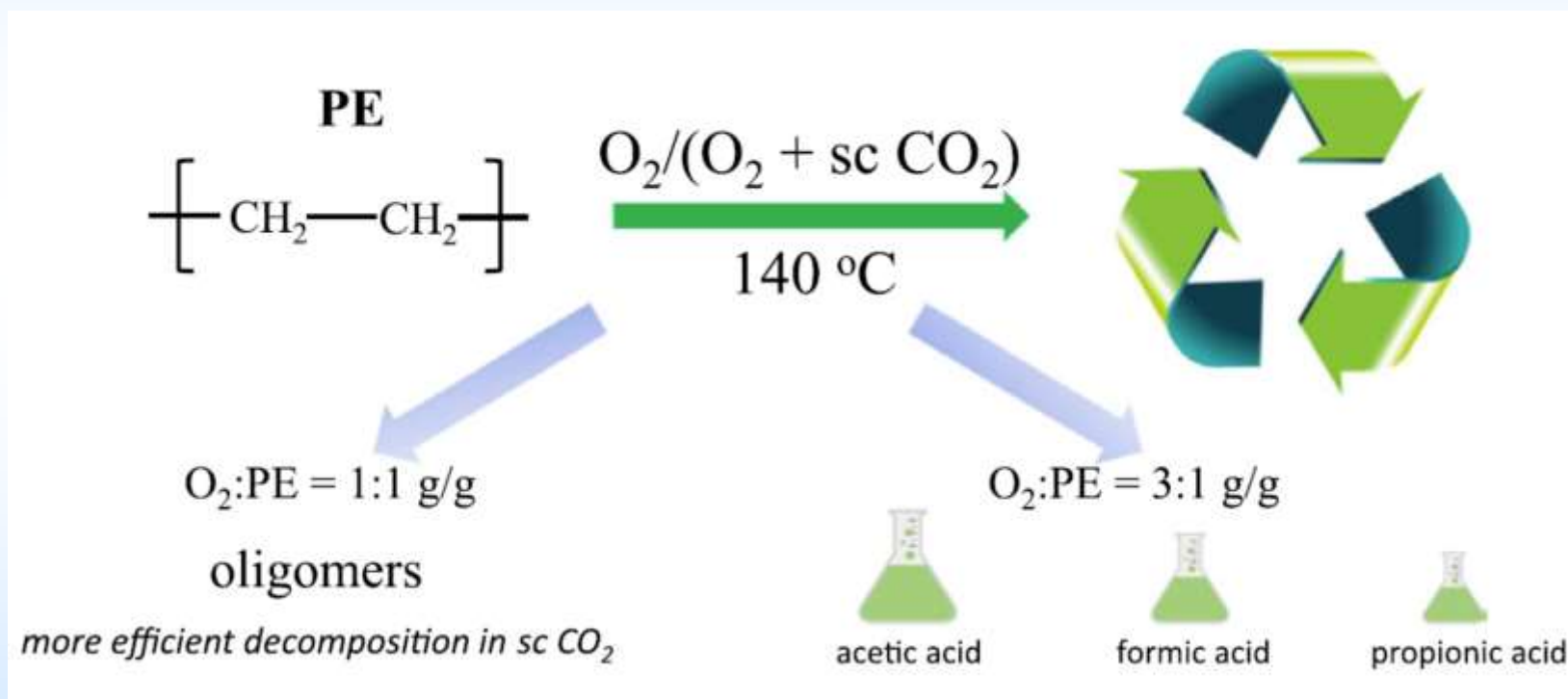
# Термодеструкция ПЭ в $O_2$ и смеси $O_2 + СК CO_2$



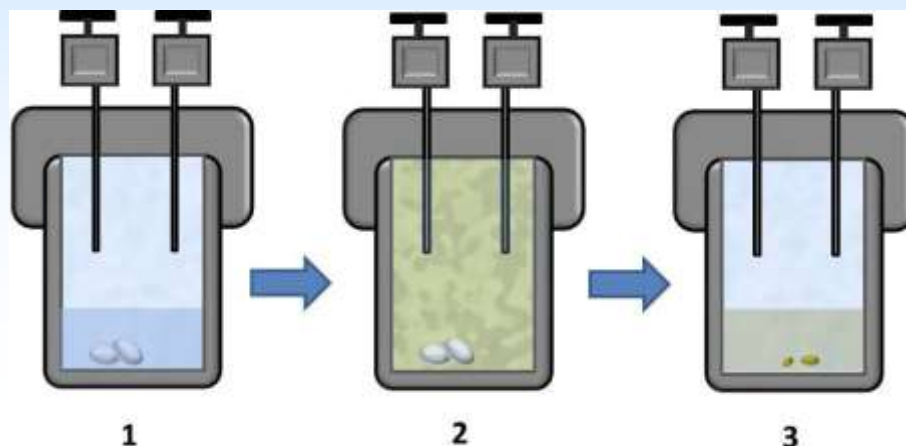
$^1H$  ЯМР



# Термодеструкция ПЭ в O<sub>2</sub> и смеси O<sub>2</sub> + СК CO<sub>2</sub>



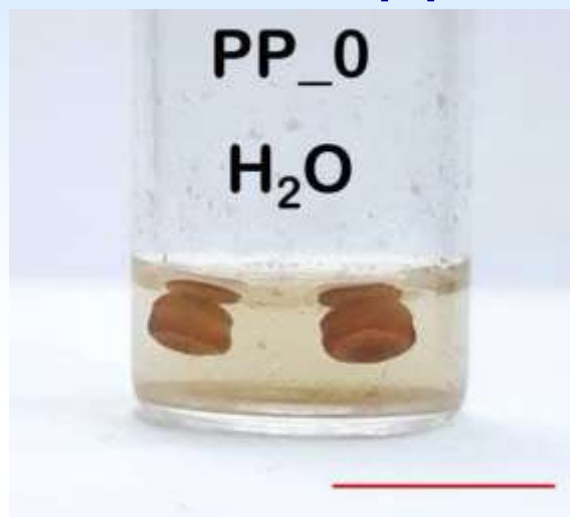
# Термодеструкция полипропилена в водных средах с кислородом



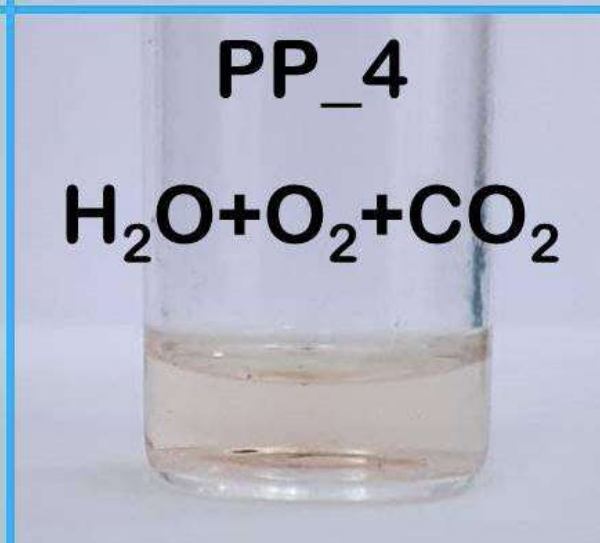
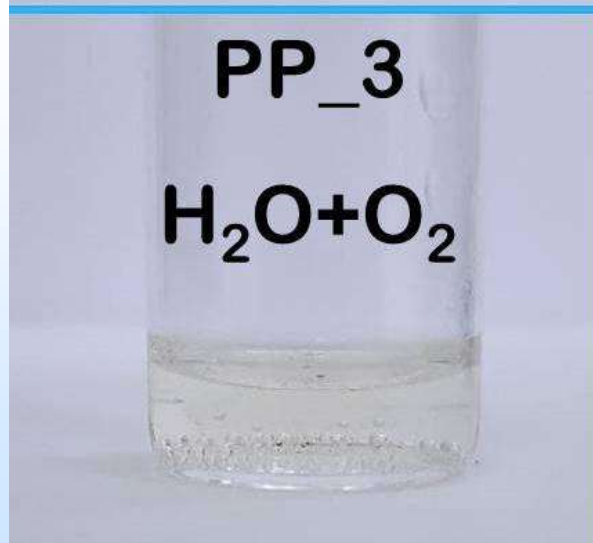
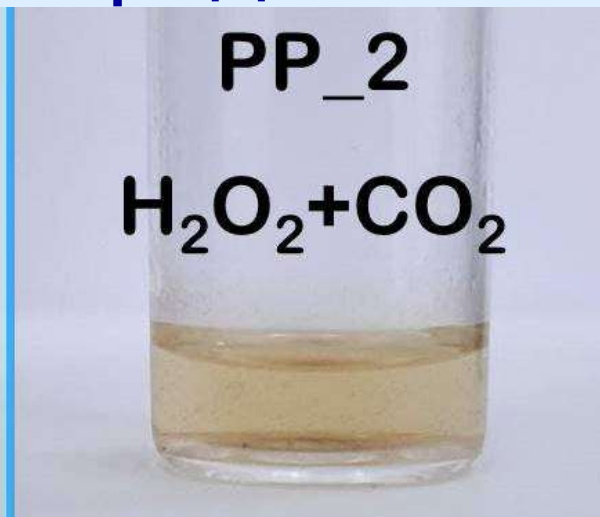
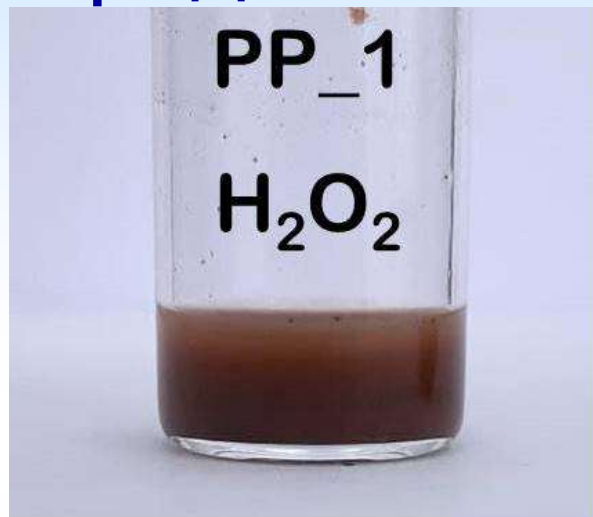
150 °С, 24 ч

среда разложения	образец	масса полимера, мг	масса кислорода, мг	плотность CO <sub>2</sub> , г/мл	полное давление при 150 °С
H <sub>2</sub> O	ПП_0	60	0	0	4.7
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>aq</sup> (30%)	ПП_1	60	200	0	14
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>aq</sup> +CO <sub>2</sub>	ПП_2	60	200	0.51	330
H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>	ПП_3	60	200	0	14
H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	ПП_4	60	200	0.51	330

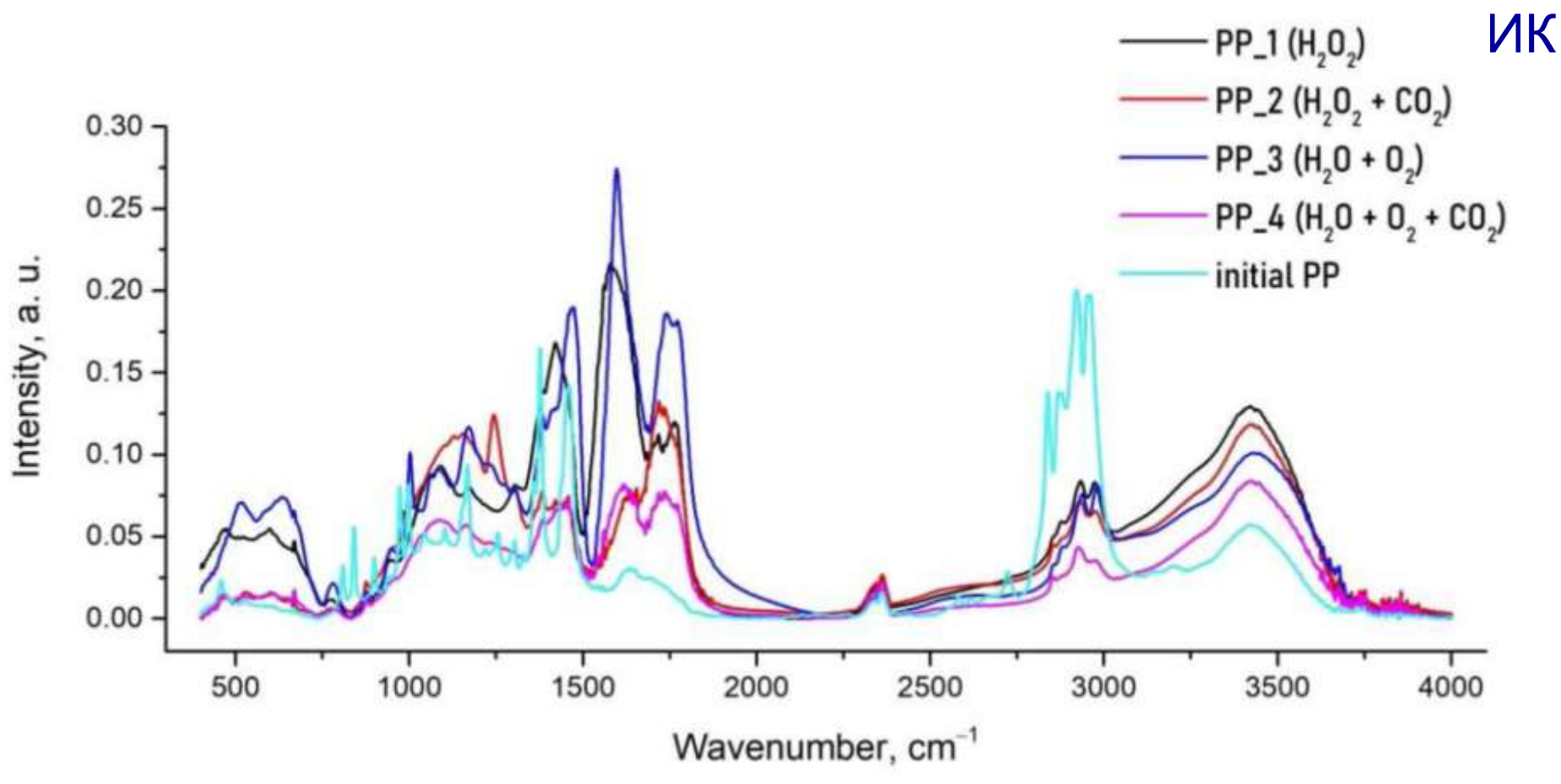
# Термодеструкция полипропилена в водных средах с кислородом



1 см

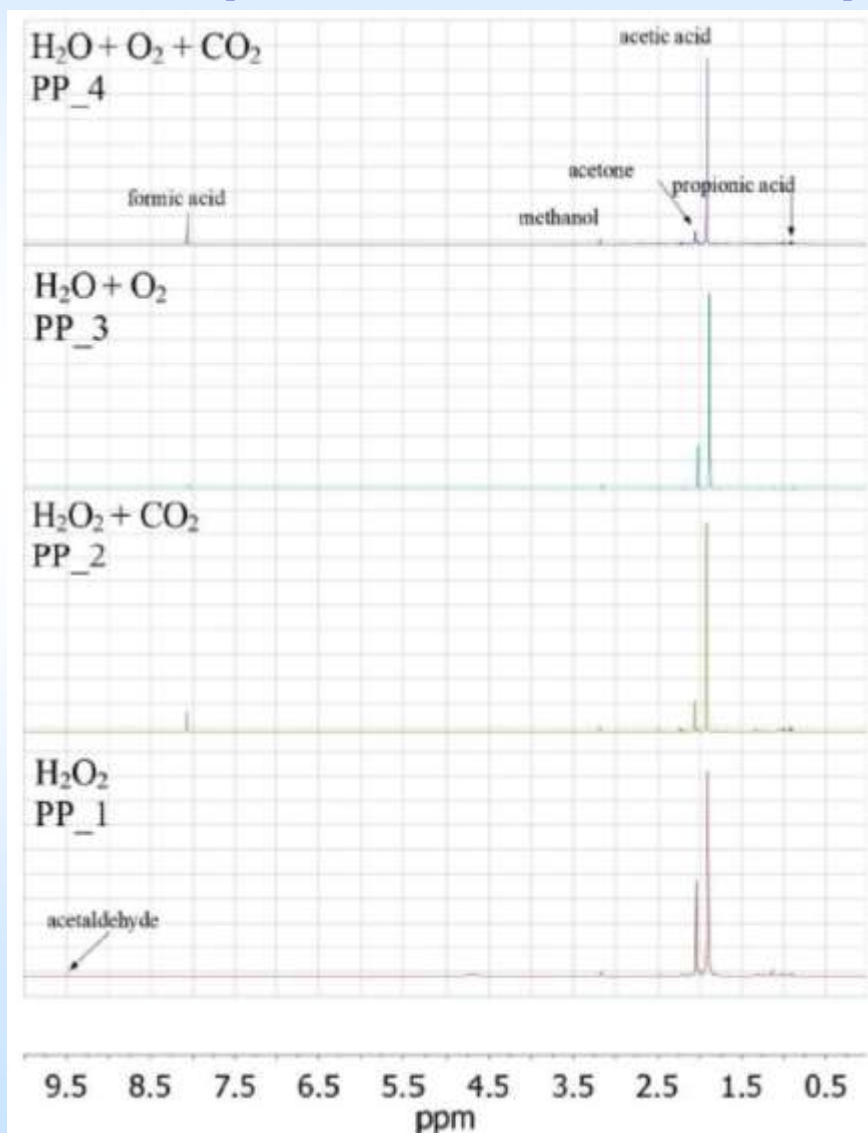


# Термодеструкция полипропилена в водных средах с кислородом



# Термодеструкция полипропилена в водных средах с кислородом

$^1\text{H}$  ЯМР



Zefirov *et al.* //

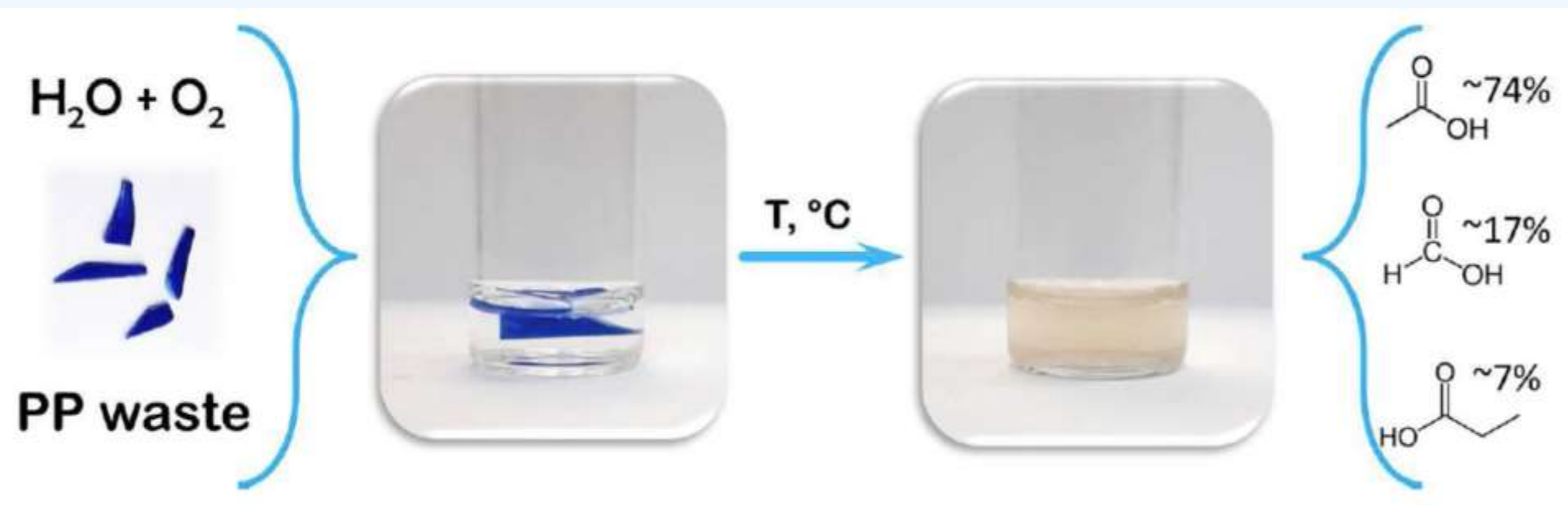
*Polymers*, **2022**, 14, 744

# Термодеструкция полипропилена в водных средах с кислородом

среда разложения	уксусная кислота, моль %		муравьиная кислота, моль %		пропионовая кислота, моль %	
	<sup>1</sup> H ЯМР	ГХ-МС	<sup>1</sup> H ЯМР	ГХ-МС	<sup>1</sup> H ЯМР	ГХ-МС
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>aq</sup> (30%)	96	71	3	26	1	3
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>aq</sup> +CO <sub>2</sub>	69	70	28	21	3	9
H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>	81	74	17	19	2	7
H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	60	73	37	21	3	6

среда разложения	молярная концентрация кислот, моль/л	расчетное полное содержание кислот, мг
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>aq</sup> (30%)	0.6	30
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>aq</sup> +CO <sub>2</sub>	1.0	60
H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>	1.1	80
H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	0.9	60

# Термодеструкция полипропилена в водных средах с кислородом

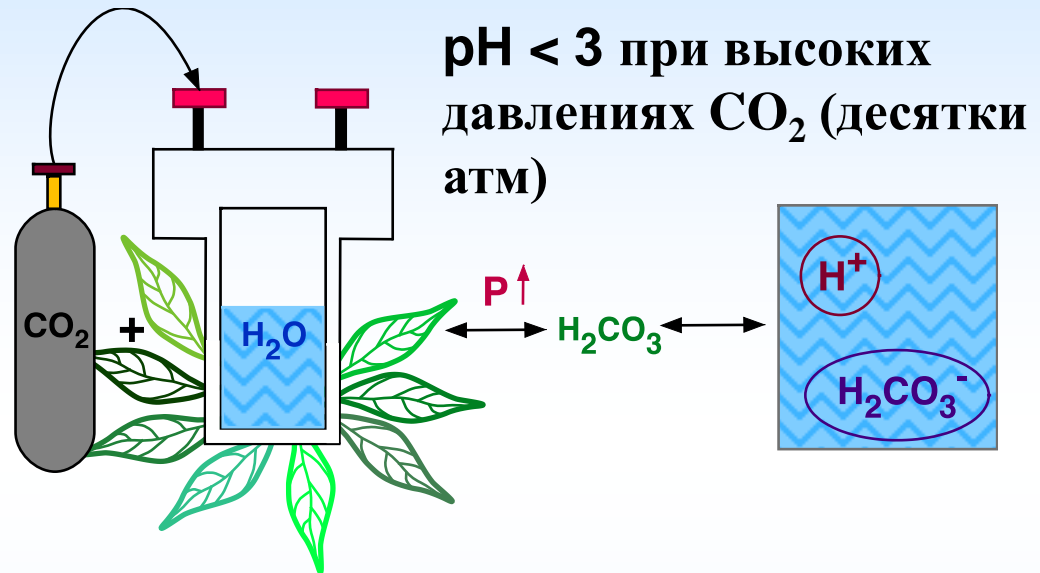
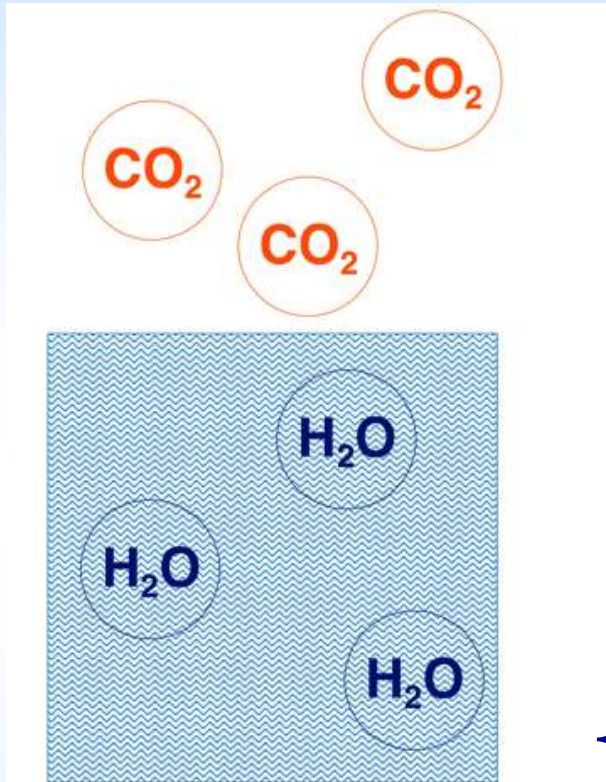


моделирование деструкции ПП мусора

# Бифазные системы с диоксидом углерода под давлением



# Бифазные системы $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ под давлением

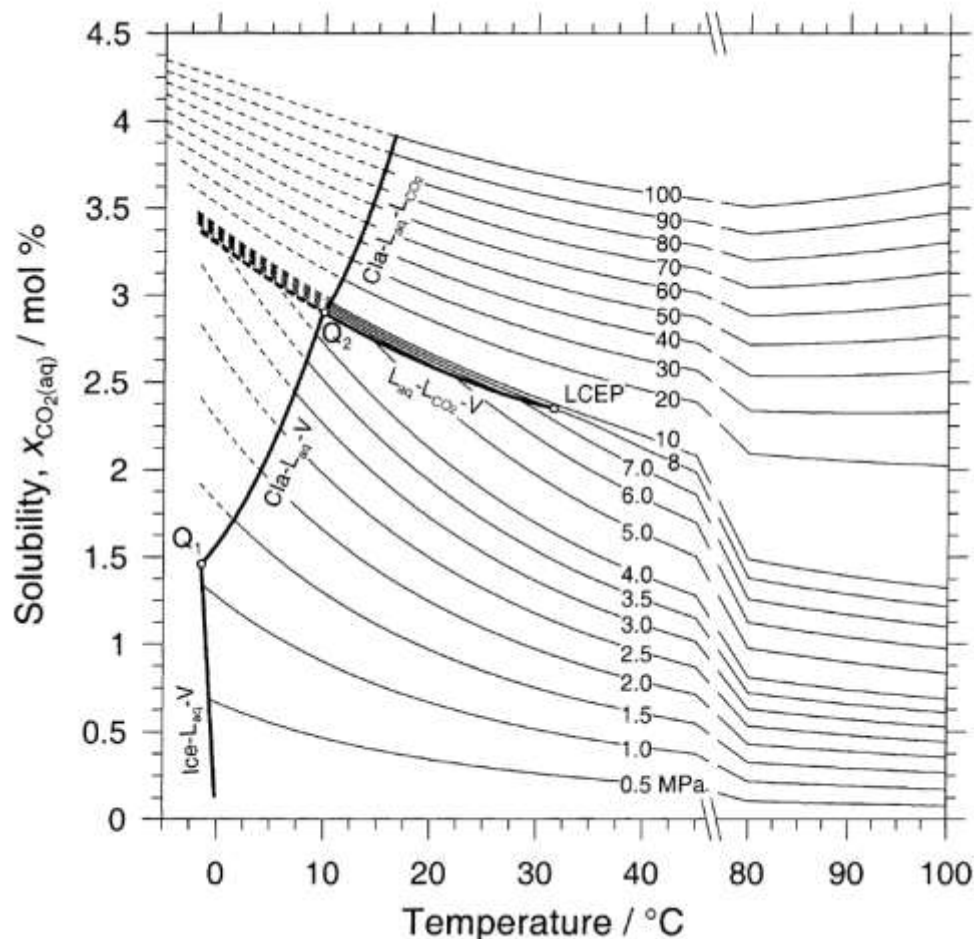
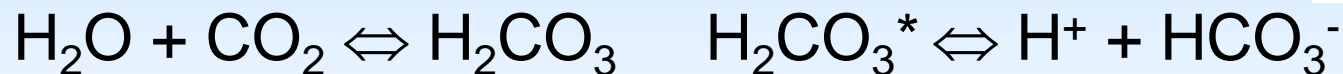
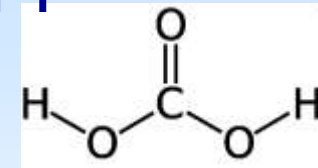


$\text{pH} < 3$  при высоких давлениях  $\text{CO}_2$  (десятки атм)

- Биомедицинские приложения:
- ✧ Антимикробная активность
  - ✧ Абсолютная биосовместимость

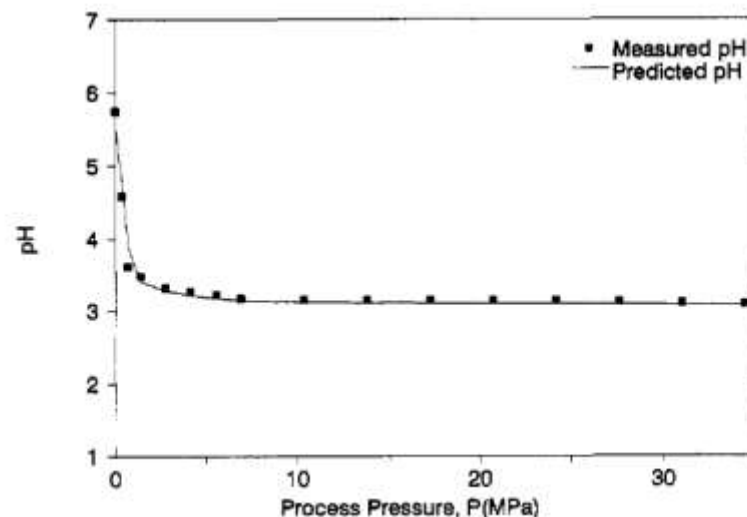
Присутствие **угольной кислоты** в водной фазе такой системы позволяет растворять в ней некоторые полимеры, приобретающие свойства **поликатионов** в кислых средах

# Бифазные системы $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ под давлением

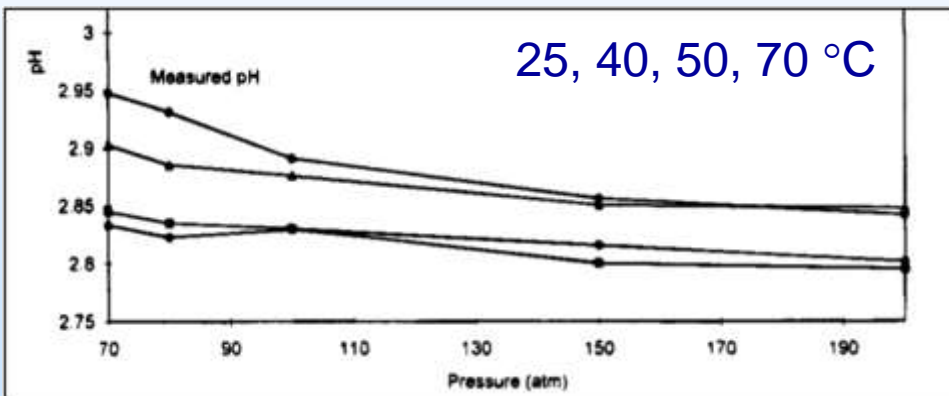
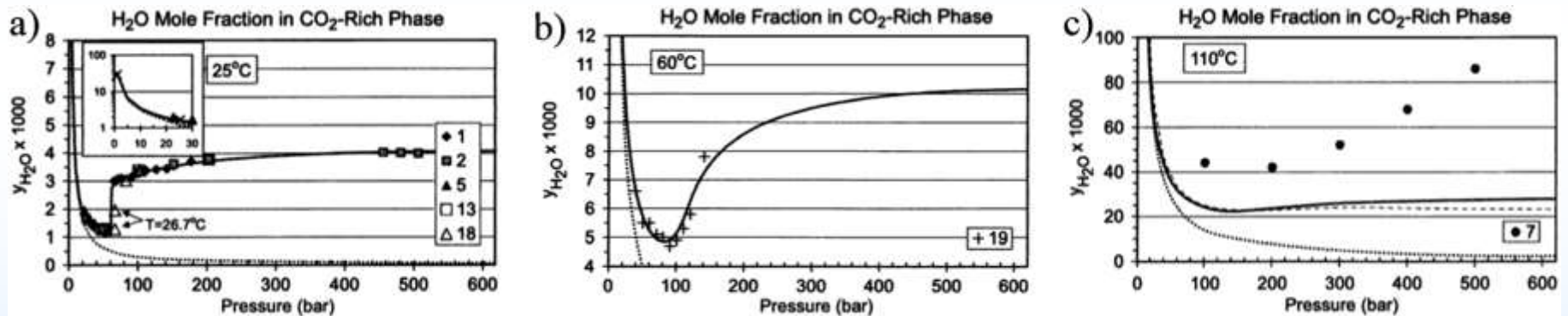
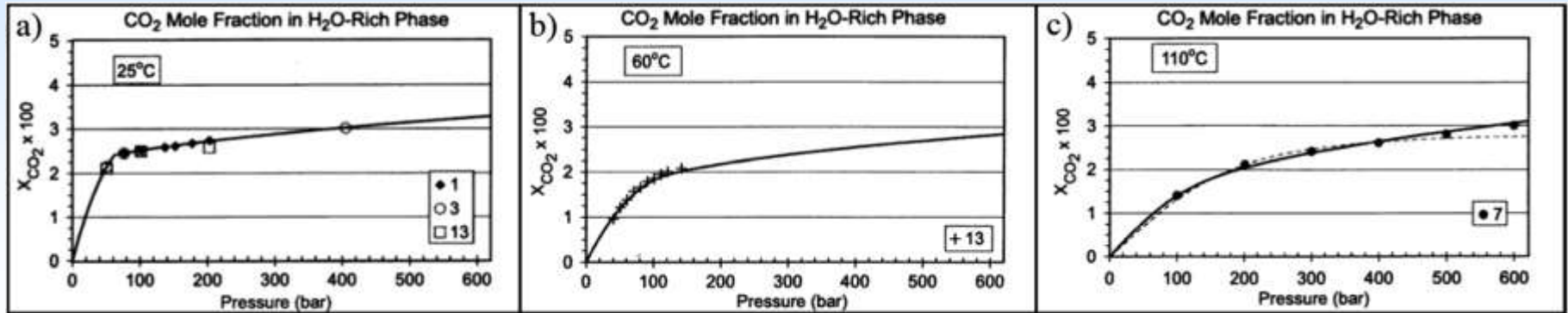


**Table IV. Measured pH Values of the Water- $\text{CO}_2$  System at Different Process Temperatures**

process pressure (P), MPa	measured pH at 32 $^\circ\text{C}$	measured pH at 37 $^\circ\text{C}$	measured pH at 42 $^\circ\text{C}$
0	$5.68 \pm 0.04$	$5.70 \pm 0.14$	$5.80 \pm 0.00$
0.690	$3.55 \pm 0.01$	$3.57 \pm 0.01$	$3.66 \pm 0.01$
1.379	$3.42 \pm 0.00$	$3.44 \pm 0.00$	$3.51 \pm 0.01$
2.069	$3.35 \pm 0.01$	$3.36 \pm 0.01$	$3.42 \pm 0.00$
2.758	$3.30 \pm 0.01$	$3.29 \pm 0.01$	$3.33 \pm 0.01$
4.137	$3.23 \pm 0.00$	$3.23 \pm 0.01$	$3.26 \pm 0.00$
5.516	$3.19 \pm 0.00$	$3.20 \pm 0.01$	$3.24 \pm 0.01$

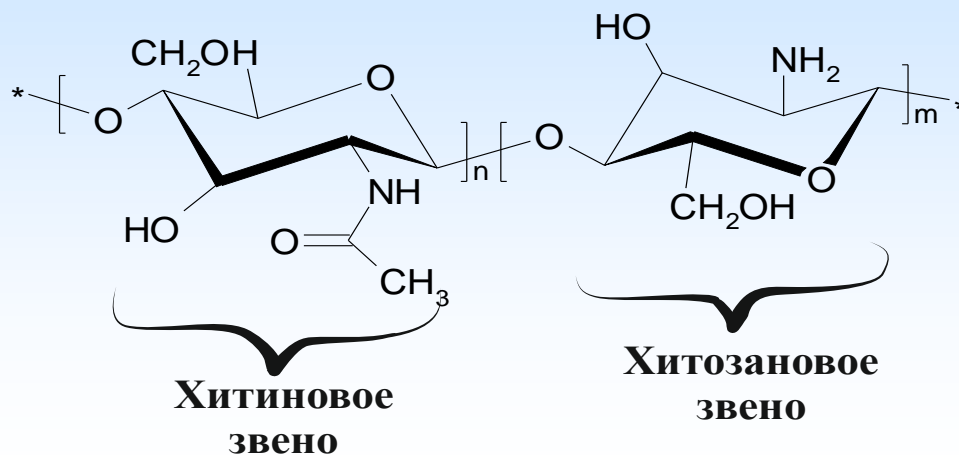


# Бифазные системы $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ под давлением

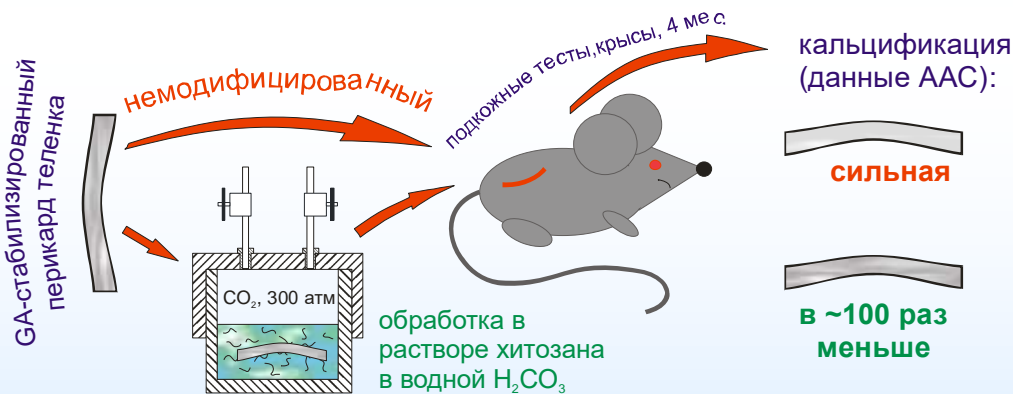


Водная фаза такой системы:  
самонейтрализующаяся  
кислая реакционная среда

# Хитозан: растворимый поликатион в кислых водных средах (угольная кислота)



- ✓ Нетоксичен
- ✓ Биосовместим
- ✓ Антимикробная активность



х Агрегация в водных растворах обычных кислот

- ✓ Композиции из хитозана, приготовленные в присутствии угольной кислоты, перспективны для биомедицинских приложений

# Протезы клапанов сердца



Центр сердечно-сосудистой хирургии  
имени А.Н. Бакулева РАМН

- **Механические протезы**

- + Прочность
- + Долговечность
- Пожизненная антикоагулянтная терапия
- Влияние на трансклапанный поток крови
- Тромбоз, образование фистул, нарастание паннуса, сужение просвета, эндокардит,...

- **Протезы из биологических тканей (биопротезы)**

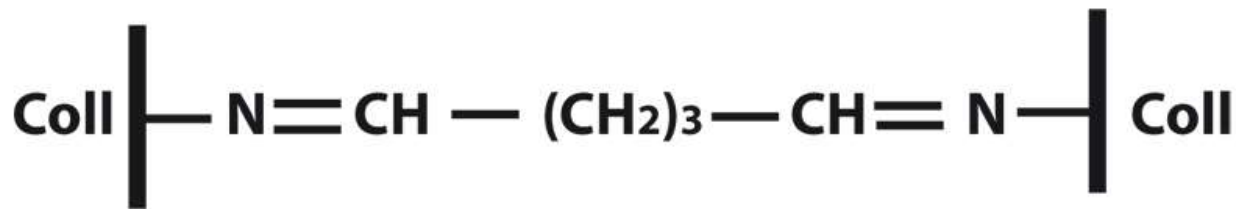
- + Не требуется антикоагулянтная терапия
- + По гемодинамическим характеристикам близки нативным
- Развитие тканевой дегенерации
- Кальцификация
- Срок службы 10–12 лет



# ИЗ КАКОЙ БИОТКАНИ ИЗГОТАВЛИВАЮТ БИОПРОТЕЗЫ?

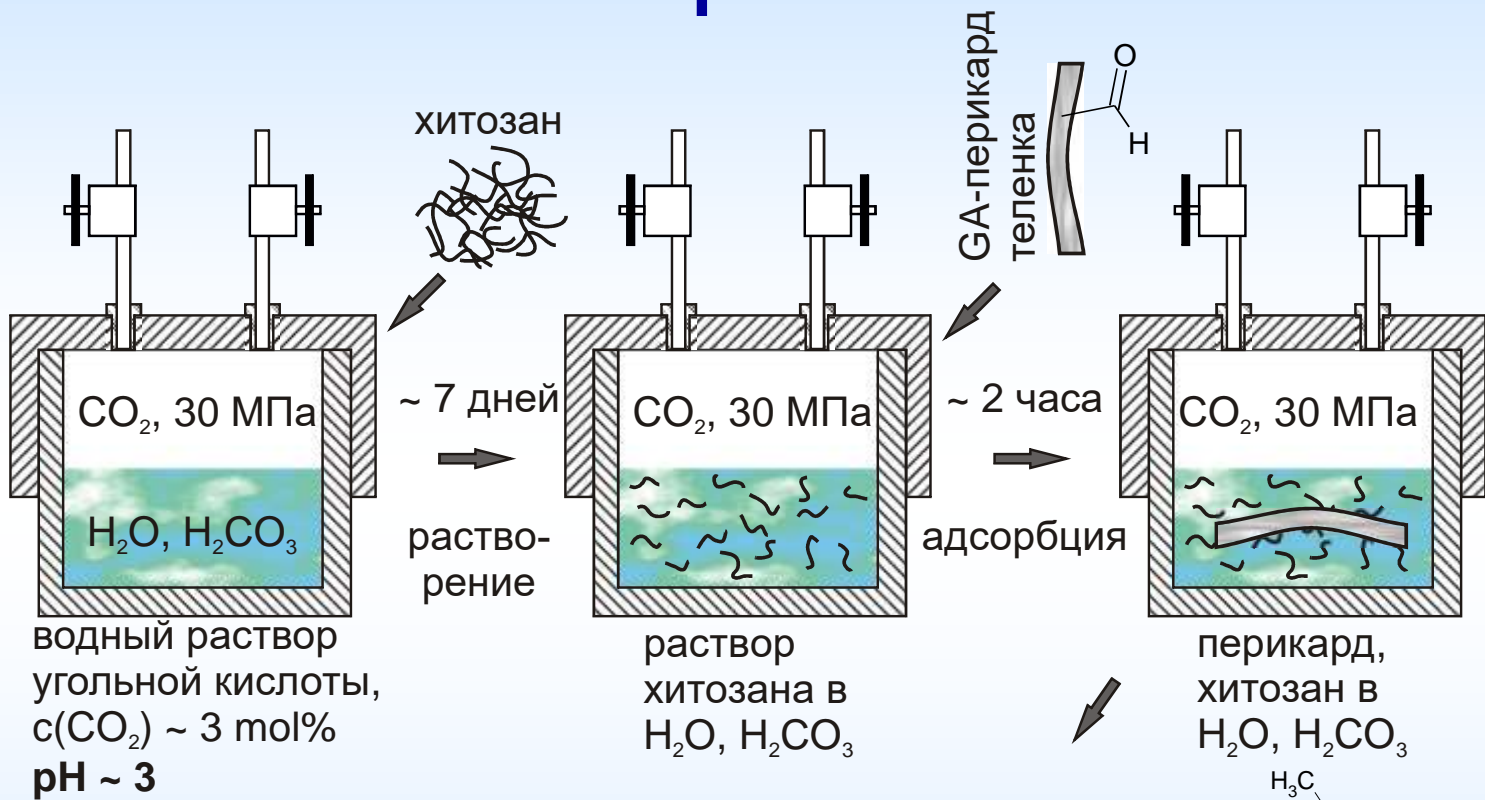
## КСЕНОТКАНЬ: ТКАНЬ ЧУЖЕРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

- **Перикард** теленка/свиньи;
- Клапаны свиньи (аортальный, легочный, митральный)
- Ксеноткань обрабатывают химическими агентами, образующими ковалентные сшивки между белковыми макромолекулами внеклеточного матрикса – **коллагеном**, эластином и др.
- В качестве стабилизирующего сшивающего агента наиболее часто применяют глутаровый альдегид (ГА), достигая хороших **механических характеристик** ткани.

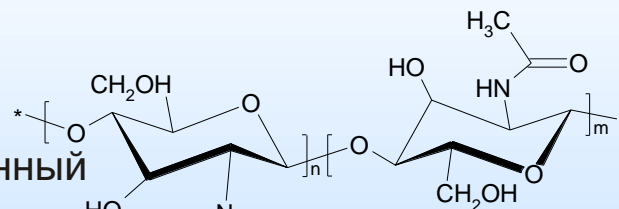


- **НО!** Такая обработка приводит к образованию на поверхности биоткани свободных альдегидных групп, потенцирующих **кальциноз и цитотоксичность**

# Формирование хитозанового покрытия

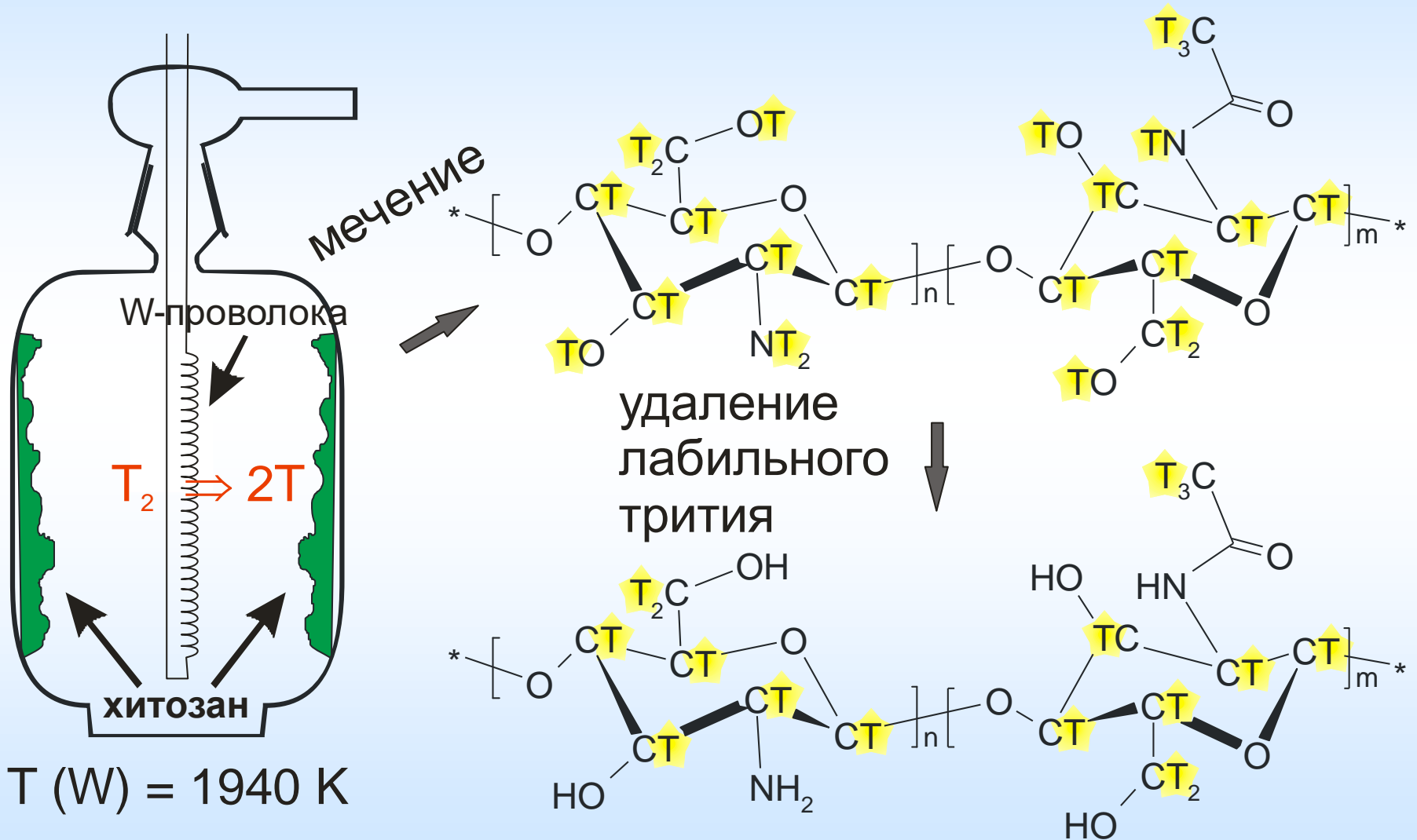


покрытый хитозаном  
GA-стабилизированный перикард телянка



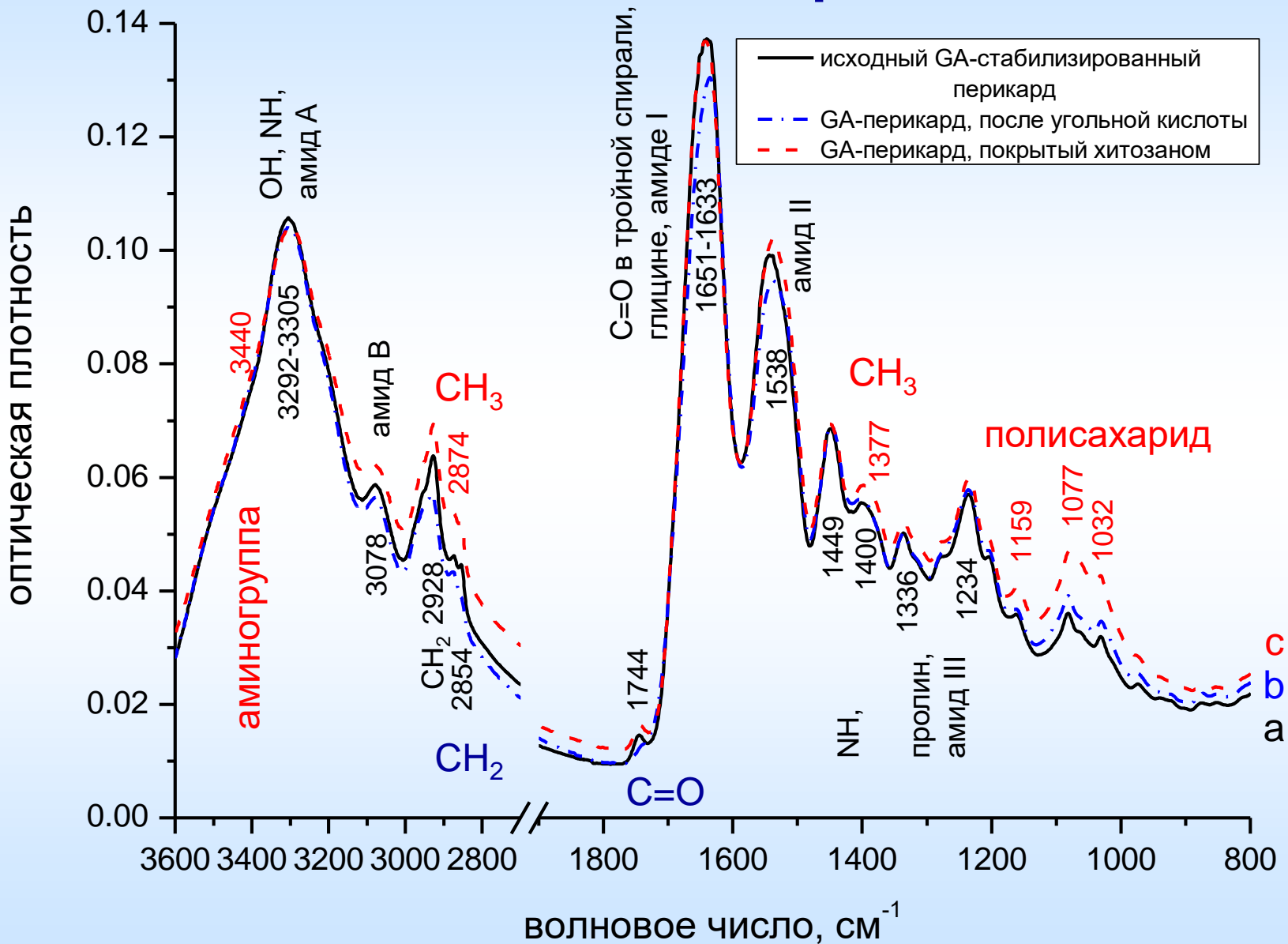
КОЛИЧЕСТВО СВЯЗАННОГО ХИТОЗАНА ~ 1.0 wt%

# Формирование тритиевой метки

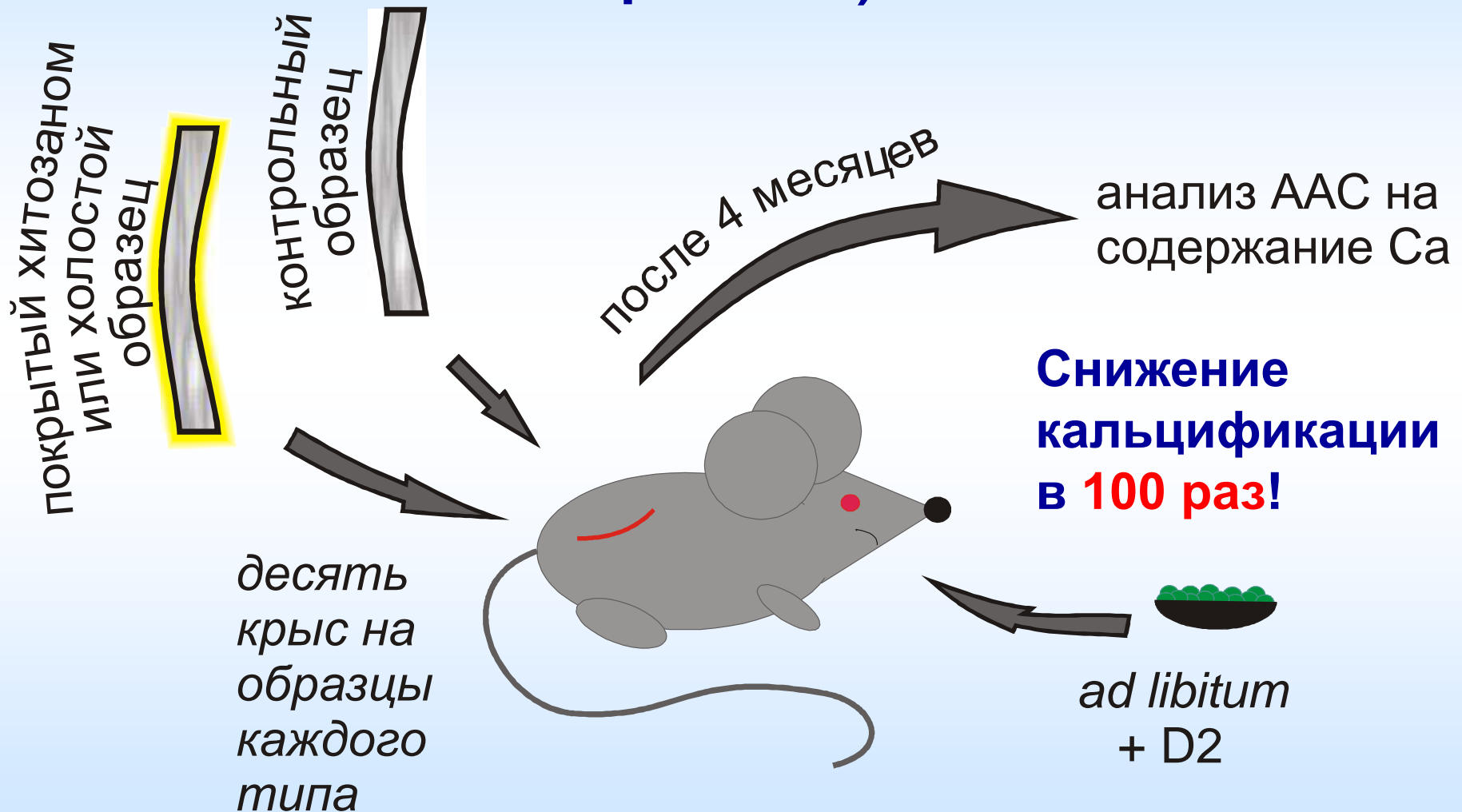




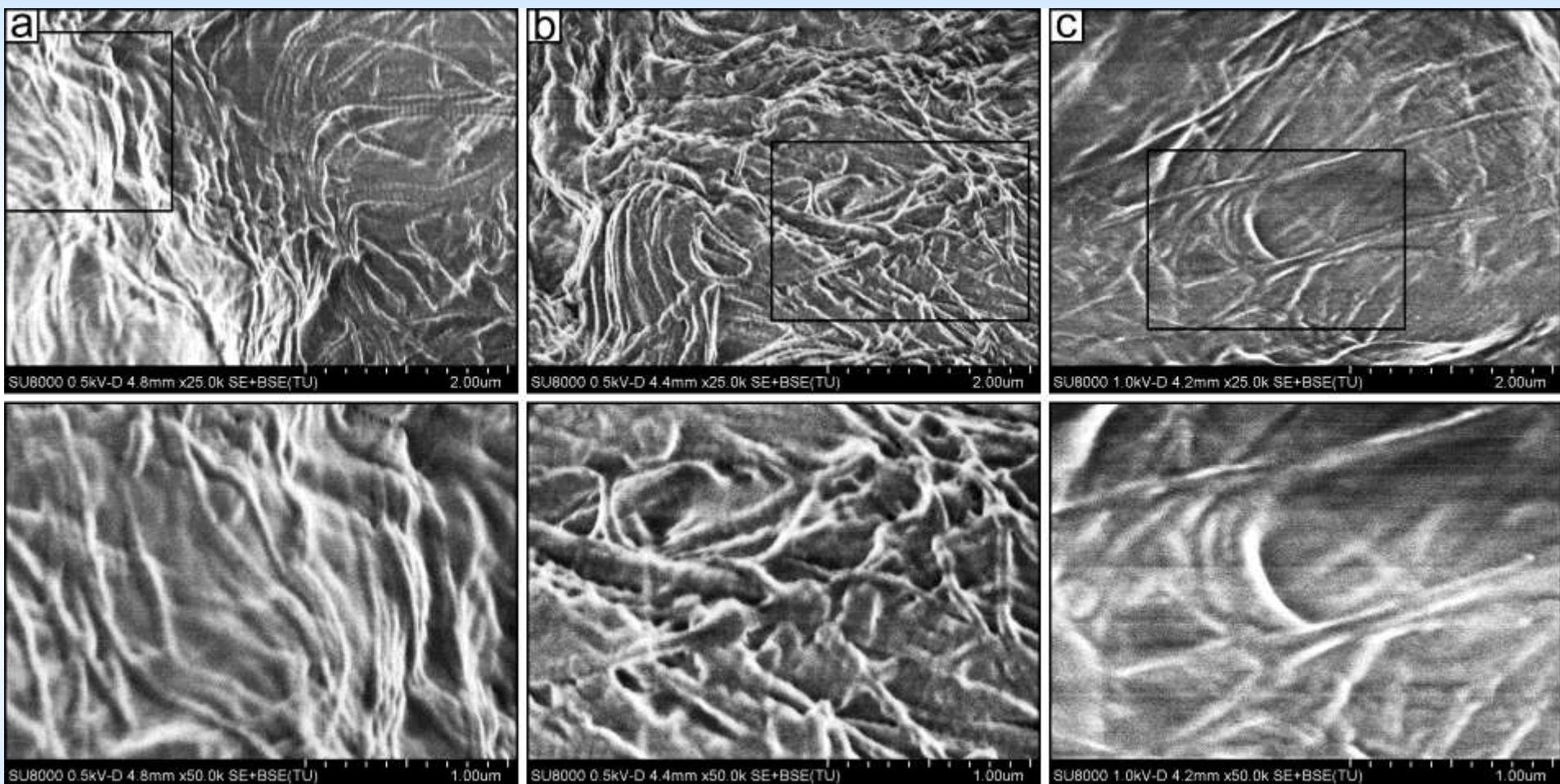
# ИК НПВО спектроскопия



# Тестирование *in vivo* (подкожно, крысы)



# Морфология перикарда: анализ СЭМ



исходный, GA-  
стабилизированный

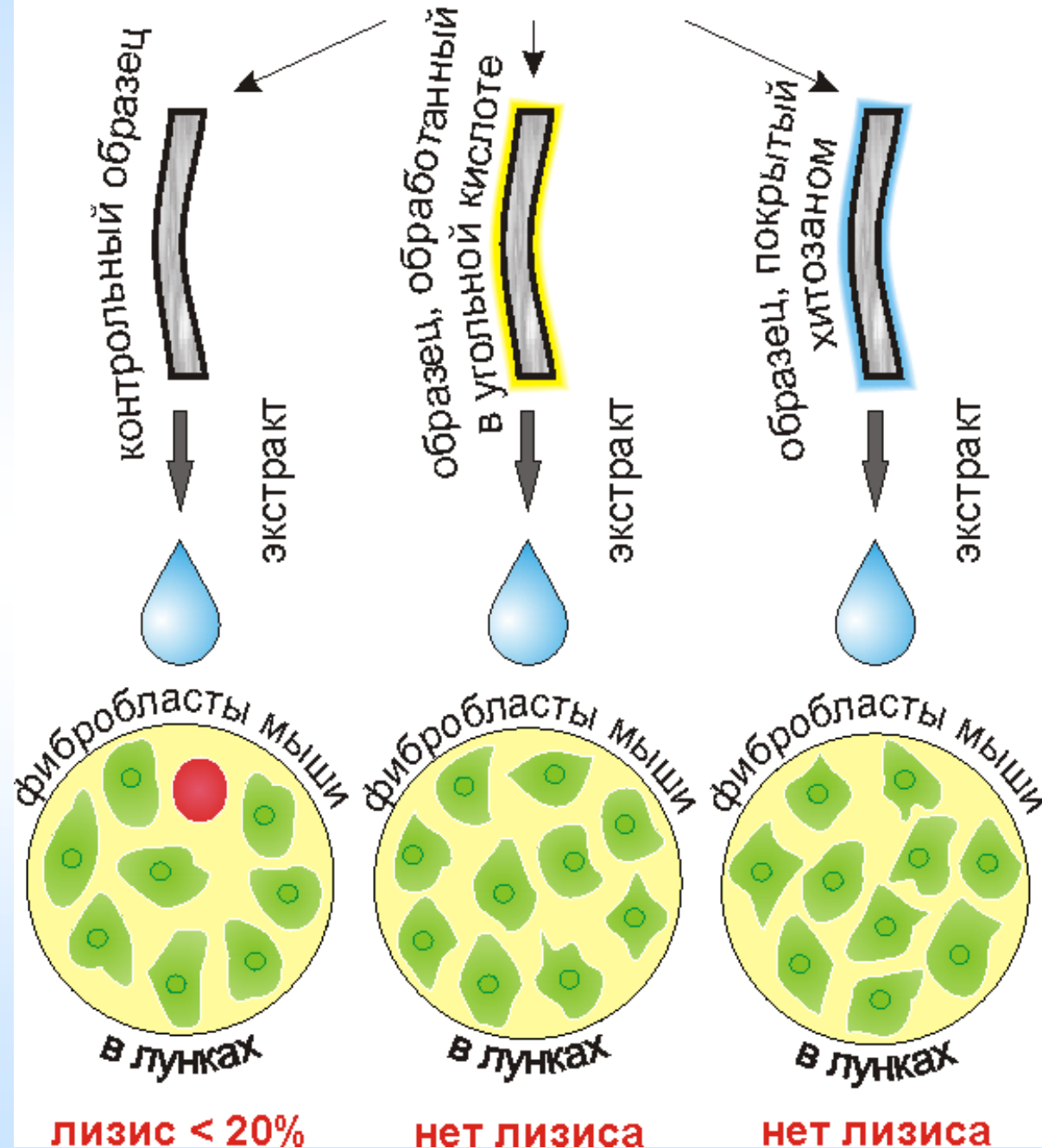
экспонир. в угольной  
к-те без хитозана

экспонир. в угольной  
к-те с хитозаном

# Механические свойства перикарда

число образцов	предел прочности, $\sigma_{ts}$ , МПа	деформация при разрыве, $\varepsilon$ , %	модуль Юнга (нач.), $E_{low}$ , МПа	модуль Юнга (кон.), $E_{high}$ , МПа
<i>исходный перикард</i>				
40	: $15.1 \pm 0.7$	: $41 \pm 2$	: $5.7 \pm 0.3$	: $71 \pm 1$
40	⊥: $7.3 \pm 0.4$	⊥: $41 \pm 1$	⊥: $4.6 \pm 0.2$	⊥: $37 \pm 1$
<i>после угольной кислоты без хитозана</i>				
16	: <b><math>17 \pm 3</math></b>	: <b><math>46 \pm 2</math></b>	: <b><math>3.6 \pm 1.2</math></b>	: $57 \pm 3$
18	⊥: $9 \pm 3$	⊥: $41 \pm 2$	⊥: <b><math>2.9 \pm 1.3</math></b>	⊥: $33 \pm 3$
<i>после угольной кислоты с хитозаном</i>				
18	: <b><math>17 \pm 3</math></b>	: <b><math>62 \pm 2</math></b>	: $6.0 \pm 1.2$	: $41 \pm 2$
48	⊥: $7 \pm 3$	⊥: $42 \pm 2$	⊥: $4.7 \pm 0.7$	⊥: $23 \pm 2$

# GA-стабилизированный перикард теленка



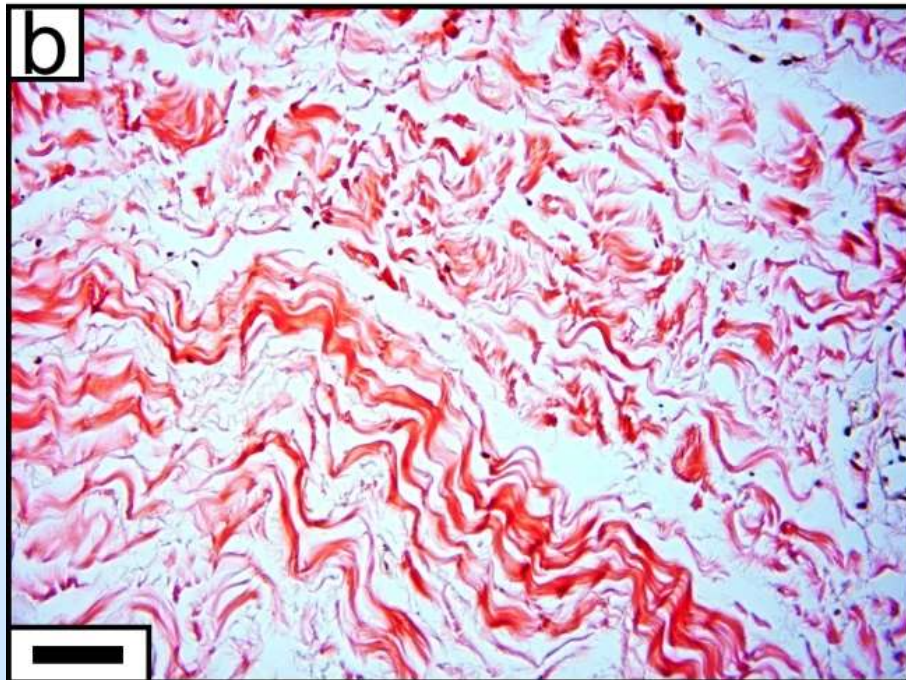
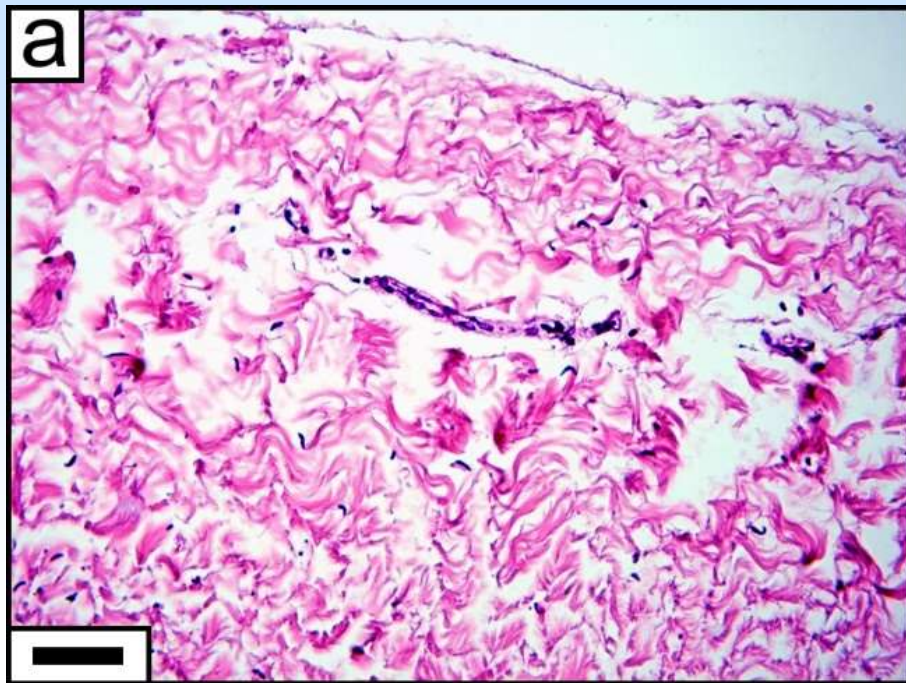
## Тестирование на био-совместимость

экстракция / связывание остаточного ГА

# Бактерицидные свойства (log КОЕ)

	грамположительные				грамотрицательные			
после	<i>S. aureus</i>	<i>S. haemolyticus</i>	<i>B. cereus</i>	<i>C. albicans</i>	<i>Ps. aeruginosa</i>	<i>E. coli</i>	<i>E. cloacae</i>	<i>K. pneumoniae</i>
<i>перикард с хитозаном, нанесенным из угольной кислоты</i>								
инокуляции	нет КОЕ	нет КОЕ	2.92 ± 0.02	2.85 ± 0.01	1.67 ± 0.05	3.46 ± 0.01	2.68 ± 0.01	1.70 ± 0.06
инкубации	нет КОЕ	нет КОЕ	2.93 ± 0.02	1.64 ± 0.03	0.95 ± 0.05	0.30 ± 0.04	нет КОЕ	нет КОЕ
<i>перикард, обработанный в угольной кислоте без хитозана</i>								
инокуляции	3.18 ± 0.01	3.74 ± 0.01	2.56 ± 0.03	2.53 ± 0.02	2.25 ± 0.03	1.92 ± 0.01	3.23 ± 0.01	1.40 ± 0.06
инкубации			2.59 ± 0.08			нет КОЕ	2.34 ± 0.04	нет КОЕ
<i>контроль: биосовместимая аллогенная ткань</i>								
инокуляции	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5
инкубации	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5





# Гистологические исследования

Окраска гематоксилином/эозином (а) и по Ван Гизону (фуксин/пикрин. к-та) (b), оптическое увеличение 400×, размер кадра 500 × 376 мкм<sup>2</sup>, масштабная линия 50 мкм

Организация коллагеновых фибрилл несущественно нарушена экспозицией в угольной кислоте и нанесением хитозана (о присутствии последнего может свидетельствовать несколько уменьшенная фуксинофилия)

# Стабильность хитозанового покрытия *in vivo* (подкожно, крысы)

молекулярная масса хитозана, кДа	степень деацетилирования, %	растворимость в угольной кислоте, мг/мл	масса хитозана в матрице перикарда, мг	
			до <i>in vivo</i> эксперимента	после <i>in vivo</i> эксперимента
50	95	8 ± 2	0.047 ± 0.001	0.046 ± 0.014
100	97	3 ± 1	0.032 ± 0.002	0.033 ± 0.006
210	84	10 ± 2	0.109 ± 0.008	0.085 ± 0.011

масса матрицы ~ 10.6 ± 1.4 мг

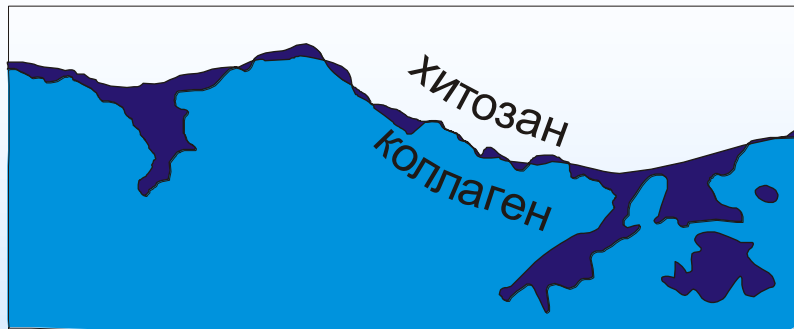
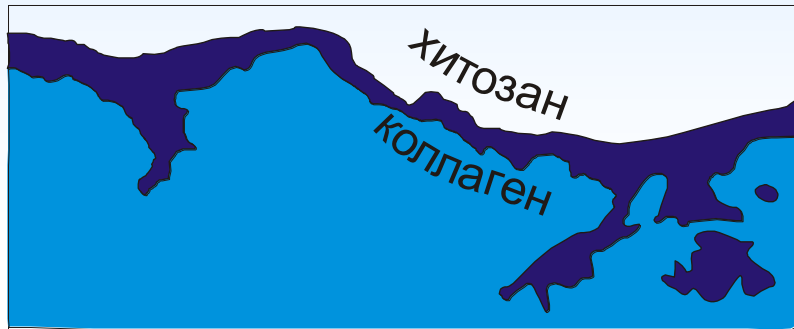
Детектировано методом тритиевой метки.

ANOVA: для хитозана-50 и хитозана-100 до и после *in vivo* эксперимента разница в количестве хитозана незначительна, для хитозана-210 – значительна (уменьшение)

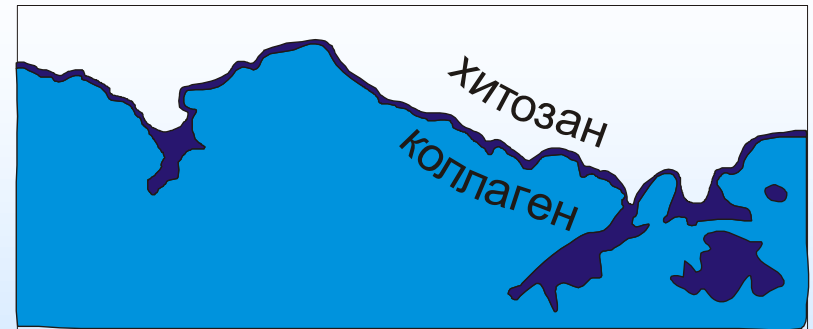
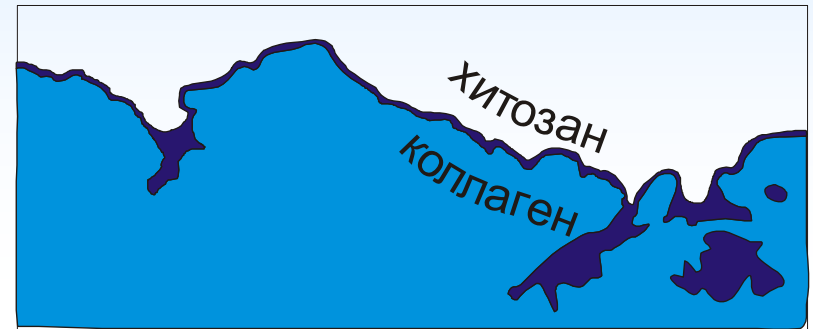


# Возможные сценарии резорбции хитозана

сценарий I



сценарий II



*вероятно, не подвергается резорбции хитозан,  
ковалентно связанный (ГА) и/или находящийся в порах*