



**БРОВКО**  
Олександр Олександрович —  
доктор хімічних наук,  
директор Інституту хімії  
високомолекулярних сполук  
НАН України

## ПОЛІМЕРИ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

### Стенограма доповіді на засіданні Президії НАН України 29 вересня 2021 року

*У доповіді наведено найвагоміші результати досліджень з хімії та фізико-хімії багатокомпонентних полімерних систем, отримані в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України з метою створення композиційних полімерних матеріалів спеціального та подвійного призначення і впровадження методології молекулярного дизайну в процес створення композитів. Розглянуто найважливіші розробки Інституту, впроваджені в різні галузі економіки України.*

Вельмишановний Анатолію Глібовичу!

Шановні члени Президії!

Шановні колеги!

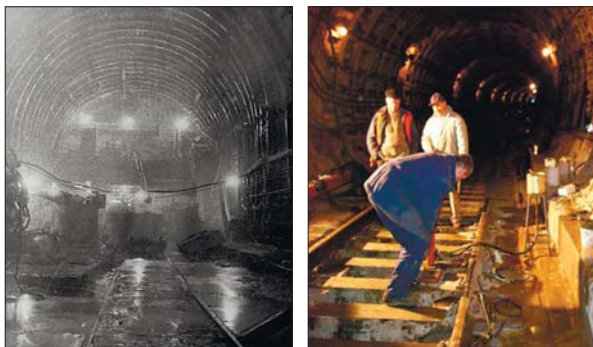
Насамперед дозвольте подякувати за надану можливість представити вам результати роботи Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України.

Щоб чітко окреслити предмет своєї доповіді, вважаю за доцільне розпочати її саме з визначення полімерних матеріалів спеціального призначення.

Отже, *полімерні матеріали спеціального призначення* — це полімери та полімерні композиційні матеріали, які мають обмежену сферу застосування і характеризуються певними властивостями, зумовленими їхнім призначенням та умовами експлуатації. Такі матеріали створюють, як правило, з метою вирішення певних технічних або технологічних завдань; вони повинні мати комплекс заданих фізико-хімічних і механічних властивостей, які задовольняють конкретні експлуатаційні вимоги.

До полімерних матеріалів спеціального призначення належать такі матеріали:

- різноманітні захисні покриття, що відповідають певним умовам експлуатації;
- адгезиви (в тому числі з високою адгезією до низькоенергетичних поверхонь);
- олігомери та полімери, що містять функціональні групи;
- звуко- та віброізоляційні (демпферні) матеріали;



**Рис. 1.** Будівництво Північноруського тунелю на Байкало-Амурській магістралі



**Рис. 2.** Встановлений на літаку-носії Ан-225 «Мрія» орбітальний корабель багаторазового використання «Буран» (можна бачити теплозахисні плитки)

- матеріали на основі здатних до набухання у воді полімерів — гідрогелі; основу гідрогелів можуть становити як синтетичні полімери, так і полімери природного походження (відновлювані), такі як целюлоза, желатин, хітозан, хітин, їхні похідні, білки, полісахариди тощо;

- полімерні матриці для систем з пролонгованим виділенням лікарських препаратів;

- мембрани з регульованим гідрофільно-гідрофобним балансом і пористістю, мембрани на основі молекулярно імпринтованих полімерів;

- матеріали з нелінійними оптичними властивостями другого порядку;

- твердотільні середовища для лазерів на барвниках;

- струмопровідні матеріали; особливістю струмопровідних матеріалів на основі полімерних композитів є наднизький поріг перколяції струмопровідної фази.

Звісно, це далеко не повний перелік таких матеріалів.

Сьогодні Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України має чималий доробок у галузі синтезу і дослідження морфології та властивостей полімерів спеціального призначення на основі багатоконпонентних систем. Основи цього напрямку в Інституті було закладено і розвинуто в роботах, виконаних під керівництвом академіків НАН України Юрія Сергійовича Ліпатова та Євгена Вікторовича Лебедева.

Принадно хочу згадати найбільш значущі, на мій погляд, досягнення минулих років. Це, по-перше, розроблення технології «Геополімеркомпозит» з використанням створених в Інституті орґано-неорґанічних композицій. Ця технологія дала змогу вирішити одну з найскладніших за всю історію тунелебудування проблем — забезпечила надійне хімічне закріплення пливуноподібних дезінтегрованих зон і тектонічних розламів під час будівництва залізничного Північноруського тунелю на Байкало-Амурській магістралі (рис. 1). Протягом 1984—1990 рр. було закріплено й пройдено десятки розламів, для чого було використано понад 1 тис. т полімерних композицій «Моноліт-1» і «Моноліт-3». Сьогодні цю технологію застосовують під час проведення будівельних та ремонтних робіт на метрополітенах Києва й Дніпра, а також на інших будівельних об'єктах.

Іншим вагомим досягненням у створенні матеріалів спеціального призначення, яке, безперечно, заслуговує на увагу, є створення адгезивів для екстремальних умов експлуатації. Один з таких матеріалів було використано для забезпечення теплового захисту корпусу космічного корабля «Буран», що було особливо важливо при проходженні ним щільних шарів атмосфери під час посадки (рис. 2). Теплозахисне покриття складалося з багатьох тисяч термостійких плиток. Розроблені адгезиви використовували для закріплення цих плиток на

корпусі літального апарату, і вони показали відмінний результат: кількість відшарованих плиток за час польоту була незначною.

А що сьогодні? Сьогодні Інститут успішно продовжує закладені раніше славні традиції у створенні матеріалів спеціального призначення.

Зокрема, в 2014–2015 рр. для потреб ракетно-космічної галузі на базі технологічних регламентів синтезу каучуків з гідроксильними та уретанепоксидними групами (НТРВ – hydroxyl-terminated polybutadiene) співробітники Інституту разом з фахівцями ТОВ «Науково-інноваційна компанія «ЕЛКО» для потреб КБ «Південне» ім. М.К. Янгеля розробили технології синтезу та проектну документацію на виробництво компонентів зв'язуючих високоенергетичних матеріалів. У рамках співпраці НАН України з КБ «Південне» за напрямом «Основні проблеми ракетних двигунів на твердому паливі (створення та модифікація зв'язуючих)» за цією технологією розроблено ремонтно-адгезійну композицію на основі уретанепоксидного каучуку, дослідну партію якої було використано в композиційному матеріалі при склеюванні деталей заряду газогенератора. Зазначу, що розроблені каучукові композиції мають подвійне призначення і можуть використовуватися в різних цивільних галузях.

В Інституті в рамках оборонної тематики НАН України з метою підвищення живучості військових об'єктів, захисту їх від руйнування під дією абіотичних, біотичних і техногенних деструктивних чинників розроблено полімерні композиційні матеріали на основі рициновмісних епоксиполіуретанів, модифікованих органо-неорганічними мідь- та цинквмісними модифікаторами. Отримані поліфункціональні органо-неорганічні поліуретанові матеріали можуть бути використані як адгезиви для з'єднання поверхонь, а також як захисні покриття для поверхонь різного типу та конфігурації в об'єктах військової інфраструктури (наземні споруди, палуби і надбудови кораблів, залізобетонні понтони, металеві башти плавучих доків тощо), що експлуатуються у специфічних умовах — зазнають впливу морської



**Рис. 3.** Захисне полімерне покриття, нанесене на відкритому бетонному майданчику в липні 2017 р., станом на липень 2020 р. повністю зберегло свої властивості — не змінився колір, не спостерігається розтріскування та відшарування від бетону (ДП «Завод 410 цивільної авіації»)

води, соляного туману, нафтохімічних агентів, тертя та ін. Польові випробування створених матеріалів, проведені на об'єктах Сухопутних військ і Військово-морських сил Збройних Сил України та підприємствах Укроборонпрому протягом останніх років, підтвердили їх високу ефективність (рис. 3).

На основі створених поліфункціональних матеріалів отримано нековзні покриття для зовнішніх та внутрішніх металевих поверхонь, зокрема палуб, а також для створення надбудов кораблів, які матимуть як нековзні, так і захисні властивості (рис. 4).

Отримані результати частково було опубліковано в науково-технічному журналі Збройних Сил України «Озброєння та військова техніка». Проте роботи ще тривають, і на заключному етапі нековзне антикорозійне покриття планується нанести на палубу одного із суден ВМС.

На основі бісфталонітрилу бісфенолу А (що важливо — вітчизняного виробництва), мультифункціональної термостійкої епоксидної смоли, термопластичного полімеру класу поліариленів і нанонаповнювача співробітники Інституту розробили нове теплостійке термореактивне зв'язуюче для вуглепластиків аеро-





**Рис. 4.** Захисні покриття метал/бетон/поліуретан та метал/бетон/поліуретан-поліепоксид, а також експериментальний зразок покриття на верхній палубі фрегата станом на березень 2021 р. повністю зберегли свої властивості (Херсонський державний завод «Палада»)

космічного призначення з робочими температурами до 300 °С. Одержане зв'язуюче має високу стійкість до термодеструкції на повітрі та в атмосфері азоту ( $T_{d10\%} > 400$  °С). Розроблено і оптимізовано методику виготовлення препрегів і вуглепластиків на основі запропонованого зв'язуючого. Сформовані на його основі високоміцні вуглепластики зберігають міцність на розтяг за підвищених температур (250 °С) на рівні 78 % порівняно з показниками за температури 25 °С, а при згині та стисненні за температури 300 °С – на рівні 34 та 29 % відповідно. Розроблене зв'язуюче можна використовувати в деталях літальних апаратів, які експлуатуються за підвищених температур. Ці дані підтверджено випробуваннями, проведеними на ДП «Антонов».

Науковці Інституту на основі похідних метилметакрилату розробили нові фотополі-

мерні композиції та спосіб модифікування комерційних фотополімерних композицій для виготовлення багатошарових захисних балістично стійких світлопрозорих склополімерних конструкцій. Створені матеріали та технології забезпечують підвищені фізико-механічні властивості та стійкість багатошарових скляних конструкцій до інтенсивних світлових і ударних навантажень, а також мають широкий спектр споживчих властивостей, що уможливує їх використання в різних умовах експлуатації. Розроблені фотополімерні композиції не мають аналогів в Україні і за сукупністю характеристик відповідають найкращим світовим зразкам. Випробування таких композицій проводили відповідно до стандартів НАТО, а саме: АК-74, калібр – 5,45 мм, куля зі сталевим осердям, мішень – скло розміром 500 × 500 мм, три постріли з відстані 10 м, точки влучання мають утворювати рівносторонній трикутник зі сторонами 125 мм.

У зв'язку з широким використанням електромагнітних приладів сьогодні гостро постає проблема електромагнітного забруднення, яке може негативно впливати як на роботу приладів, так і на здоров'я людей. Її вирішення потребує створення матеріалів з низьким коефіцієнтом пропускання, так званих захисних екранувальних матеріалів (electromagnetic interference shielding efficient materials). Однак з огляду на те, що використання військової техніки пов'язане із застосуванням радіолокаційного спостереження, необхідним є також створення матеріалів і покриттів, які маскують об'єкти, тобто матеріалів для радіолокаційного захисту (radar adsorbing materials).

Зважаючи на це, з метою вирішення актуального завдання з екранування об'єктів від електромагнітного випромінювання та захисту від радіолокаційного спостереження в Інституті розроблено метод модифікації нанокompatивів на основі лінійних поліуретанів з введеними в них *in situ* вуглецевими нанотрубками та магнітними наночастинками (Ni, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Показано, що використання залізовмісного каталізатора дозволяє варіювати розподіл наночастинок у нанокompatивах. Розроблено

новий метод одержання наночастинок Ni та їх стабілізації в розчинах у присутності полімеру.

Було створено одно-, дво- та мультишарові плівкові матеріали з різним вмістом електропровідних і магнітних наповнювачів. Ці матеріали характеризуються спрощеним нанесенням захисного покриття та можливістю формування магнітного шару з полімер-стабілізованої дисперсії. Отримані матеріали мають величини коефіцієнта відбиття електромагнітного випромінювання, менші за 0,02 у частотному діапазоні 30–50 ГГц; найвище значення ефективності екранування становить 43 дБ. Важливими перевагами таких матеріалів є їх відносна легкість, плівкотвірність, висока адгезія до поверхонь, механічна та хімічна стійкість.

На основі акрилат-епоксидних взаємопроникних полімерних сіток створено оптично прозорі захисні покриття з поліпшеними показниками адгезії до металевих та скляних поверхонь. Особливістю цих покриттів є те, що полімеризація відбувається під дією як лабораторного штучного, так і природного сонячного УФ-випромінювання і, відповідно, не потребує додаткових енергетичних витрат. Метою створення таких покриттів є захист покривного скла типових фотоелектроперетворювачів (ФЕПів) сонячних колекторів. У процесі експлуатації під впливом різноманітних чинників довкілля ФЕПи можуть руйнуватися, що згодом призводить до необхідності заміни всього блока. Порівняно з наявними вітчизняними та зарубіжними аналогами запропоновані покриття мають поліпшені характеристики — вищу адгезію до поверхонь з різною поверхневою енергією, ширший температурний діапазон експлуатації; підвищену стійкість до дії УФ- та радіаційного випромінювання при збереженні оптичних властивостей, більшу механічну міцність. У перспективі такі полімерні покриття можна використовувати замість скляних. Випробування захисних покриттів проводили на сонячній електростанції ТОВ «Альтен-інвест» (м. Тростянець, Вінницька обл.).

Ще одним напрямом, що розвивається в Інституті, є створення полімерних матриць для

твердотільних лазерних елементів на барвниках. Як було встановлено раніше, ефективними в цьому аспекті є поліуретани, які характеризуються високою полярністю. Зокрема, за результатами проведених досліджень, у ряду синтезованих і досліджених поліуретанів найбільш ефективним виявився поліуретан сітчастої будови, синтезований на основі олігопропіленгліколю, триметилпропану та толуїлендіізоціанату. Було також доведено, що ковалентне зв'язування барвника, зокрема поліметинового (індокарбоціанінового), з поліуретановою матрицею поліпшує як спектрально-люмінесцентні, так і фотофізичні властивості лазерних елементів. Створені забарвлені органічними барвниками полімерні матеріали можуть бути використані для фільтрації (окуляри, захисні екрани) і селективного поглинання потужного лазерного випромінювання (за довжини хвилі ~0,6 нм) для захисту органів зору та приладів. Багато барвників, що генерують при цій довжині хвилі, демонструють хороші властивості саме в поліуретанах. Зазначені роботи виконуються спільно з науковцями Інституту фізики НАН України.

Разом з колегами з Інституту молекулярної біології і генетики НАН України (відділу, який очолює академік НАН України Г.В. Єльська) співробітники Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України протягом багатьох років проводять роботи зі створення матеріалів на основі молекулярно імпринтованих полімерів (МІП). Характерною особливістю таких полімерних матеріалів є здатність до високоселективного розпізнавання молекул-матриць (аналітів), у присутності яких їх було синтезовано. Тобто розпізнавання відбувається за принципом «свій—чужий» або «господар—гість». Вдало поєднуючи принципи синтезу взаємопроникних полімерних сіток з методом молекулярного імпринтингу, вперше було отримано МІП у формі тонких і поруватих плівок, які використовують як селективні елементи хімічних сенсорів для визначення токсичних речовин.

Так, було запропоновано використовувати МІП як чутливі елементи колориметричних

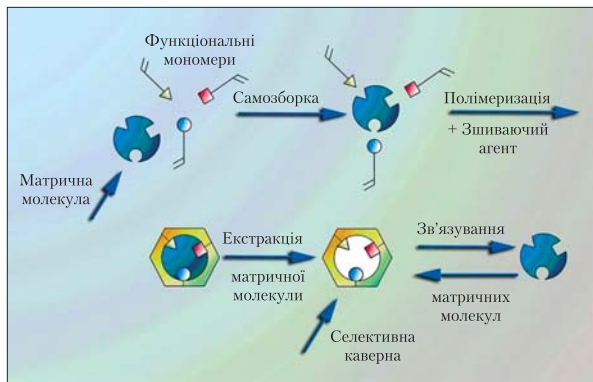


Рис. 5. Схема молекулярного імпринтингу

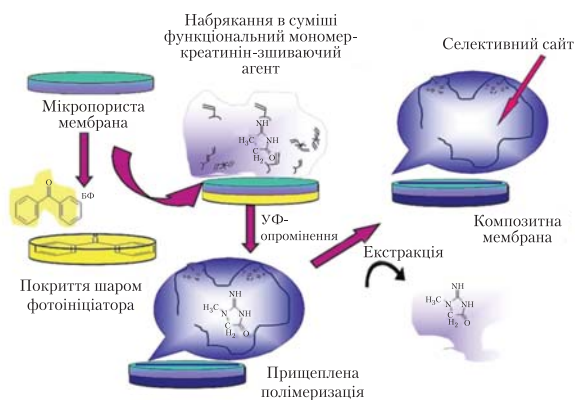


Рис. 6. Молекулярно імпринтовані полімерні композитні мембрани для селективного розпізнавання креатиніну

сенсорних тест-систем для хімічного аналізу, які працюють за принципом «лакмусового папірця» (рис. 5, 6). Такі системи було отримано на основі модифікованих комерційних полімерних мембран. Схему модифікації наведено на рис. 5. В основу ідеї цієї роботи було покладено поєднання двох аналітичних підходів: молекулярного імпринтингу та кольорових якісних реакцій. Інтенсивність забарвлення МІП-мембран у такому разі є пропорційною концентрації цільових аналітів в аналізованих зразках. Зазначений підхід дозволяє визнача-

ти наявність токсинів у зразках з низькою концентрацією (10–1000 нМ/л).

Сьогодні оптичні сигнали, а саме, рівні інтенсивності забарвлення або флуоресценції полімерів-біоміметиків у формі мембран, можна визначати за допомогою програм аналізу цифрових зображень, використовуючи смартфони, що дає потужний поштовх для соціалізації наукових досягнень у галузі створення матеріалів спеціального призначення, зокрема штучних сенсорів і сенсорних пристроїв. Під час виконання робіт з молекулярного імпринтингу протягом 2010–2020 рр. було проведено повний комплекс метрологічних досліджень пропонуваніх сенсорних систем. Сенсорні системи з визначення фенолу було успішно випробувано на ПАТ АК «Київводоканал».

Слід зазначити, що роботи з молекулярного імпринтингу виконуються в тісній кооперації з колегами з Великої Британії. Розпочалися вони зі співпраці з професором Ентоні Тернером, якого «за видатні досягнення в галузі біоелектроніки» у 2015 р. разом з академіком НАН України Ганною Валентинівною Єльською було удостоєно найвищої відзнаки НАН України – Золотої медалі ім. В.І. Вернадського.

Насамкінець хотів би наголосити, що крім згаданих у доповіді полімерних матеріалів спеціального призначення в Інституті розробляється також широкий спектр інших матеріалів, таких як полімери медичного призначення (конструкційні деталі для остеосинтезу, біосумісні полімерні матеріали медичного призначення, інтраокулярні лінзи тощо); емалі та лаки (наприклад, модифікована поліуретанова антикорозійна емаль для захисту морських суден); електропровідні нанокompозити; біодеградабельні полімери і композити та багато інших полімерних матеріалів різноманітного призначення.

Дякую за увагу!

*За матеріалами засідання підготувала О.О. Мележик*

*Oleksandr O. Brovko*

Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Author ID: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57189221757>

POLYMERS FOR SPECIAL APPLICATIONS

Transcript of report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, September 29, 2021

The report presents the most important results of research in chemistry and physicochemistry of multicomponent polymer systems obtained at the Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine to create composite polymer materials for special and dual use and to implement molecular design methodology in the composite manufacture process. The most important developments of the Institute, implemented in various sectors of the economy of Ukraine, are considered.

**Keywords:** special purpose polymeric materials, protective coatings, binders, adhesives, molecularly imprinted polymers.