

Ministry of Education and Science of Ukraine
Lviv Polytechnic National University



Book of Abstract

**International Scientific Conference
"Modern Achievements in Food, Organic
and Polymer Chemistry"
is dedicated to the bright memory of
Professor Stanislav Voronov**



Lviv, Ukraine
October 24-26.2023



Prof. Stanislav Voronov was a prominent figure, an outstanding scientist and educator, author of numerous scientific articles, books and publications in the fields of organic chemistry, polymer chemistry, chemistry and technology of food additives and food toxicology. The conference, first of all, aims to unite numerous scientists, colleagues and students of Prof. Stanislav Voronov to exchange of experience, establish close relations, develop cooperation in scientific and educational activities.

Програма міжнародної наукової конференції «Сучасні досягнення в харчовій, органічній та полімерній хімії», присвяченої світлій пам'яті професора Станіслава Воронова Program of the International Scientific Conference "Modern Achievements in Food, Organic and Polymer Chemistry" is dedicated to the bright memory of Professor Stanislav Voronov 24-26.10.2023 р	
24.10.2023 р	
10.00-10.10	Відкриття конференції. Вступне слово проректора з наукової роботи Національного університету «Львівська політехніка» проф. Івана ДЕМИДОВА
10.20-10.25	Володимир ДОНЧАК. (Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна) Про науковий доробок професора Станіслава ВОРОНОВА
10.25-10.35	Борис РУБЛЬОВ (Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна) Розвиток науки у «Львівській політехніці» на зламі тисячоліть
Запрошені доповідачі (Модератор проф. Юрій Стецишин)	
10.35-11.00	Віталій ЧОРНОУС (Буковинський державний медичний університет, м. Чернівці, Україна) Синтетичний потенціал реагента Вільсмейєра
11.00-11.25	Юрій ХАЛАВКА (Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, м. Чернівці, Україна) Багатошарові плівки наночастинки-полімер — перспективні функціональні матеріали
11.25-11.50	Сергій РЯБОВ (Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ, Україна) Функціональні матеріали на основі циклодекстринів: розробка та застосування
Усні доповіді	
11.50-12.10	Тарас ПЕРЕТЯТКО (Львівський національний університет ім. І. Франка, м. Львів, Україна; Національний антарктичний науковий центр, Київ, Україна) Скринінг мікроорганізмів-деструкторів плівок полігідроксибутирату та полілактиду
Перерва 12.10-15.00	
Запрошені доповідачі (Модератор проф. Олег Шевчук)	
15.00-15.25	Ольга БУДІШЕВСЬКА (Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна) Хітозан для створення рН чутливих наночастинок та як флокулянт для очищення стічних вод
15.25-15.50 (07.25-07.50 EST)	Андрій ВОРОНОВ (Державний Університет Північної Дакоти, м. Фарго, США) Полімери та полімерні матеріали на основі рослинних компонентів

15.50-16.15 (07.50-08.15 EST)	Сергій МІНЬКО (Університет Джорджії, м. Афіни, США) Функціональні полімери на межі фаз: короткий огляд
Усні доповіді	
16.15-16.35	Марія КОСТЕНКО (Університет ім. Йоганна Кеплера у місті Лінц, Австрія) Виготовлення нанокомпозитів ПЕТ-органоглини з використанням нового підходу для реологічного аналізу
25.10.2023	
Усні доповіді (Модератор проф. Віктор Токарев)	
10.30-10.50	Анастасія ЧЕБОТАР , (Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна) Мономери на основі рослинних олій для створення полімерів із температуро-індукованими переходами в області фізіологічних температур
10.50-11.10	Яна ШИМБОРСЬКА (Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна) Створення кополімерних щіток, чутливих до дії зовнішніх чинників, з метою застосування у тканинній інженерії
11.10-11.30	Svitlana TYMETSKA (Jagiellonian University, Faculty of Physics, Kraków, Poland) Application of polymer modifications to evaluate the response of NSIP- and IPF-derived fibroblasts
11.30-11.50	Ольга МАЙКОВИЧ (Університет Ле Ману, Ле Ман, Франція) Синтез та властивості гібридних гідрогелів на основі желатину структурованого діепоксидом поліетиленгліколю
Перерва 11.50-12.00	
Запрошені доповідачі (Модератор проф. Орест Гевусь)	
12.00-12.25	Олена ПОДОБІЙ, Михайло МІЛЮКІН (Національний університет харчових технологій, м. Київ, Україна) Сучасні підходи отримання концентратів рослинної сировини та ідентифікації антоціанів
Усні доповіді	
12.45-13.05	Катерина ПРИХОДЬКО (ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна) Активні складові дитячого шампуню для сухої шкіри голови
Стенові доповіді / Poster Presentations	
13.05-13.10	Anna CIEŚLIK (Jagiellonian University, Faculty of Physics, Kraków, Poland) Bioactivity of plant-derived chalcones: impact of licochalcone A on fibrotic processes
13.10-13.15	Марія ЖИГАЙЛО (Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ, Україна) Synthesis and properties of polyacrylate and polyacrylate/silica multifunctional membranes
13.15-13.20	Людмила КОСЯНЧУК (Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ, Україна) Вплив аеросилу на стійкість при опроміненні поліуретану як матриці

	твердотільного лазерного елемента
13.20-13.25	Микола НІКОЛЕНКО (ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна) Удосконалення технологій харчових фосфатів: підготовка хімічно чистих прекурсорів їх синтезу
13.25-13.30	Микола НІКОЛЕНКО (ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна) Дослідження процесів декстринізації крохмалів
13.30-13.35	Марія МИРОНЯК (ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна) Одержання нових речовин та матеріалів для сенсорики хімічних забруднень
13.35-13.40	Марія МИРОНЯК (ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна) Одержання відтінкового шампуню зі зволожуючим ефектом
13.40-13.45	Андрій КАЦ (ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна) Одержання гелю для душу з ексфоліантами
13.45-13.50	Анастасія БОРИСЕНКО (ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна) Отримання та вивчення Zn-Al подвійно-шарових гідроксидів інтеркальованих аніоном гіпоброміду, як твердих дезінфектантів
13.50-13.55	Oleh SHEVCHUK (Lviv polytechnic National University, Ukraine) Synthesis and properties of magnetite nanoparticles with peroxide-containing polymer shell and nanocomposites based on them
13.55-14.00	Антон ДОПІРА (ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна) Одержання каротиноїд-вмістних сполук за допомогою подвійно-шарових гідроксидів
Перерва 13.55-14.50	
Школа молодих вчених «Сучасні досягнення у полімерній хімії та наноструктурах» (Модератор проф. Ананій Когут)	
14.50-15.00	Відкриття школи молодих вчених
15.00-15.20	Dr. Katarzyna GAJOS (Jagiellonian University, Poland) Surface analysis of biosensor interface using Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry
15.20-15.40	PhD Student Yana SHYMBORSKA (Lviv polytechnic National University, Ukraine and Jagiellonian University, Poland) Сучасні методи дослідження структури прищеплених полімерних щіток
15.40-16.00	PhD Student Yehor POLUNIN (North Dakota State University, USA) Інструментальний підхід до аналізу термо-механічних властивостей термо/реактопластів
16.00-16.20	PhD Student Bohdan DOMNICH (North Dakota State University, USA) Характеристика полімерних матеріалів: від латексів до зшитих полімерних плівок
16.20-16.40	PhD Student Maria KOSTENKO (Johannes Kepler Universität Linz, Austria) Method of extrusion into manufactured nanocomposites with further investigation of rheological properties
16.40-16.50	Prof. Andriy VORONOV (North Dakota State University, USA)

	Нагородження студентів – лауреатів відзнаки ім. професора Станіслава Воронова у 2023 році
16.50-17.00	Закриття школи молодих вчених
Перерва 17.00-17.10	
Запрошені доповідачі	
17.10-17.35	Орест ГЕВУСЬ (Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна) Поверхнево активні мономери та ініціатори радикальної полімеризації — похідні гексоз
Усні доповіді	
17.35-17.55 (09.35-09.55 EST)	Zoriana DEMCHUK (Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA) Sustainable insulation foams from vegetable oils with recyclability “on demand”
17.55-18.10	Закриття конференції
26.10.2023	
12.00-15.00	«Хакатон» для учнів середніх шкіл і Малої Академії Наук (Модератор проф. Ольга Будішевська)
12.00-12.20	Прямий зв'язок з антарктичною станцією ім. Володимира Вернадського. Спікери: Тарас ПЕРЕТЯТКО : доцент кафедри мікробіології Львівського національного університету імені Івана Франка, учасник 28 Української антарктичної експедиції. Олександр ПОЛУДЕНЬ : метеоролог з Українського гідрометеорологічного центру, учасник 28 Української антарктичної експедиції
12.20-13.00	Демонстрація цікавих дослідів з хімії учням середніх шкіл і членам Малої Академії Наук
13.00-13.15	Володимир ДОНЧАК – про перспективи навчання в Інституті хімії та хімічних технологій Національного університету «Львівська політехніка».
13.15-13.20	Перерва
13.20-14.30	Проведення «хакатону» за участю учнів середніх шкіл і Малої Академії Наук
14.30-14.40	Підведення підсумків «хакатону» та нагородження переможців
81 Студентська наукова конференція Підсекція «Органічна хімія» (Модератор доц. Юрій Панченко)	
15.00-15.05	Відкриття студентської конференції
15.05-15.15	Анастасія ЧЕБОТАР , ст. гр. ХТ-42 Мономери на основі рослинних олій для створення полімерів з температуро-індукованими переходами в області фізіологічних температур. Науковий керівник – проф. Дончак В.А.
15.15-15.25	Соломія КАПАЦІЛА , ст. гр. ХТМ-25 Розробка гемостатичного бинта на основі біополімерів для зупинки критичних кровотеч. Науковий керівник – проф. Самарик В.Я.
15.25-15.35	Ірина ЮРИНЕЦЬ , ст. гр. ХТХД-21 Використання бентоніту у харчовій та косметичній промисловості.

	Науковий керівник – проф. Будішевська О.Г.
15.35-15.45	Вадим ГЕВКАЛЮК , ст. гр. ХТ-21 Використання речовин природного походження для одержання гідрогелевих матеріалів. Наукові керівники – доц. Панченко Ю.В., зав. лаб. Чобіт М.Р.
15.45-15.55	Ілона БОРИС , ст. гр. ХТ-21 Природні джерела одержання поверхнево-активних речовин. Наукові керівники – зав. лаб. Чобіт М.Р., доц. Панченко Ю.В.
15.55-16.05	Юлія КИРИЧУК , ст. гр. ХТ-42 Нові харчові технології для подолання білкового дефіциту. Науковий керівник – доц. Васильєв В.П.
16.05-16.15	Ярина КУРИЩУК , ст. гр. ХТ-42 Харчові барвники з природної сировини: переваги та недоліки. Наукові керівники – доц. Васильєв В.П., доц. Панченко Ю.В.
16.15-16.25	Діана ВАРЧУК , ст. гр. ХТ-42 Використання харчових добавок для виробництва кондитерських виробів. Науковий керівник – доц. Панченко Ю.В.
16.25-16.30	Закриття 81-ї студентської наукової конференції

ПРО НАУКОВИЙ ДОРОБОК ПРОФЕСОРА СТАНІСЛАВА ВОРОНОВА

Дончак В., Ріпак Л.

Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

*E-mail: volodymyr.a.donchak@lpnu.ua

Станіслав Андрійович Воронов здобув вищу освіту, навчаючись на хіміко-технологічному факультеті Львівського політехнічного інституту за спеціальністю «Технологія пластичних мас». Починав трудову діяльність у 1963 р. на посаді інженера у проблемній лабораторії синтезу нових матеріалів. Після закінчення навчання в аспірантурі захистив кандидатську дисертацію, а згодом і докторську. Працював на посадах доцента, професора, завідувача кафедри органічної хімії, проректора з наукової роботи Львівського політехнічного інституту, часто виконуючи обов'язки ректора.

У проблемній лабораторії було створено новий клас мономерів – пероксидні мономери, процеси полімеризації яких вивчала наукова група під керівництвом Станіслава Воронова. В результаті було одержано серію гетерофункційних поліпероксидів, у макромолекулах яких поєднувалися пероксидні групи, схильні до гомолітичних реакцій, з полярними функціональними фрагментами, які здатні до іонних взаємодій.

Багато гетерофункціональних поліпероксидів проявляють амфіфільні властивості та дозволяють локалізувати певну кількість реакційноздатних груп на межі поділу фаз. За допомогою таких поліпероксидів були реалізовані принципово нові підходи до формування частинок морфології «ядро-оболонка», колоїдосом з ковалентно зшитими стінками, композитів та нанокомпозитів з покращеними властивостями, полімерних щіток, прищеплених до твердих поверхонь, які володіють такими спеціальними властивостями, як біосумісність, бактерицидність, здатність реагувати на зміни факторів зовнішнього середовища тощо. Технологія ковалентного прищеплення гідрогелю до поверхні полімерів стала основою для створення гідрогелевих медичних пов'язок широкого спектру дії – обезболючими, бактеріостатичними, терапевтичними, гемостатичними, які сьогодні виготовляються серійно і рятують життя поранених як на передовій, так і в медичних закладах.

Таким чином, було створено новий науковий напрям – «Хімія гетерофункціональних поліпероксидів». Під керівництвом проф. Воронова С.А. зародилась і розвинулась наукова школа «Розробка теоретичних основ синтезу і хімічної модифікації полімерів і композиційних матеріалів на основі органічних пероксидів». За цим науковим напрямом захищено 12 докторських та 28 кандидатських дисертацій.

Професор Станіслав Воронов – співавтор 118 патентів та більш як 600 наукових публікацій, у тому числі, 230 статей в журналах та збірниках наукових праць, що реферуються в наукометричних базах даних (Web of Science, Scopus). Опублікував 8 монографій.

Є співавтором 10 популярних в Україні підручників та посібників з грифом МОН «Органічна хімія» (видання 2001, 2002, 2006, 2009 років), «Токсикологічна хімія харчових продуктів та косметичних засобів» (2010 р.), «Токсикологія продуктів харчування» (2014 р.), підручника «Хімія» (2014 р.), навчальних посібників «Органічна хімія» та «Лабораторний практикум з токсикології продуктів харчування» (2018 р.), а також підручника «Органічна хімія» (видання 2021 р.).

Працював Головою експертної секції «Хімія» Міністерства освіти і науки України.

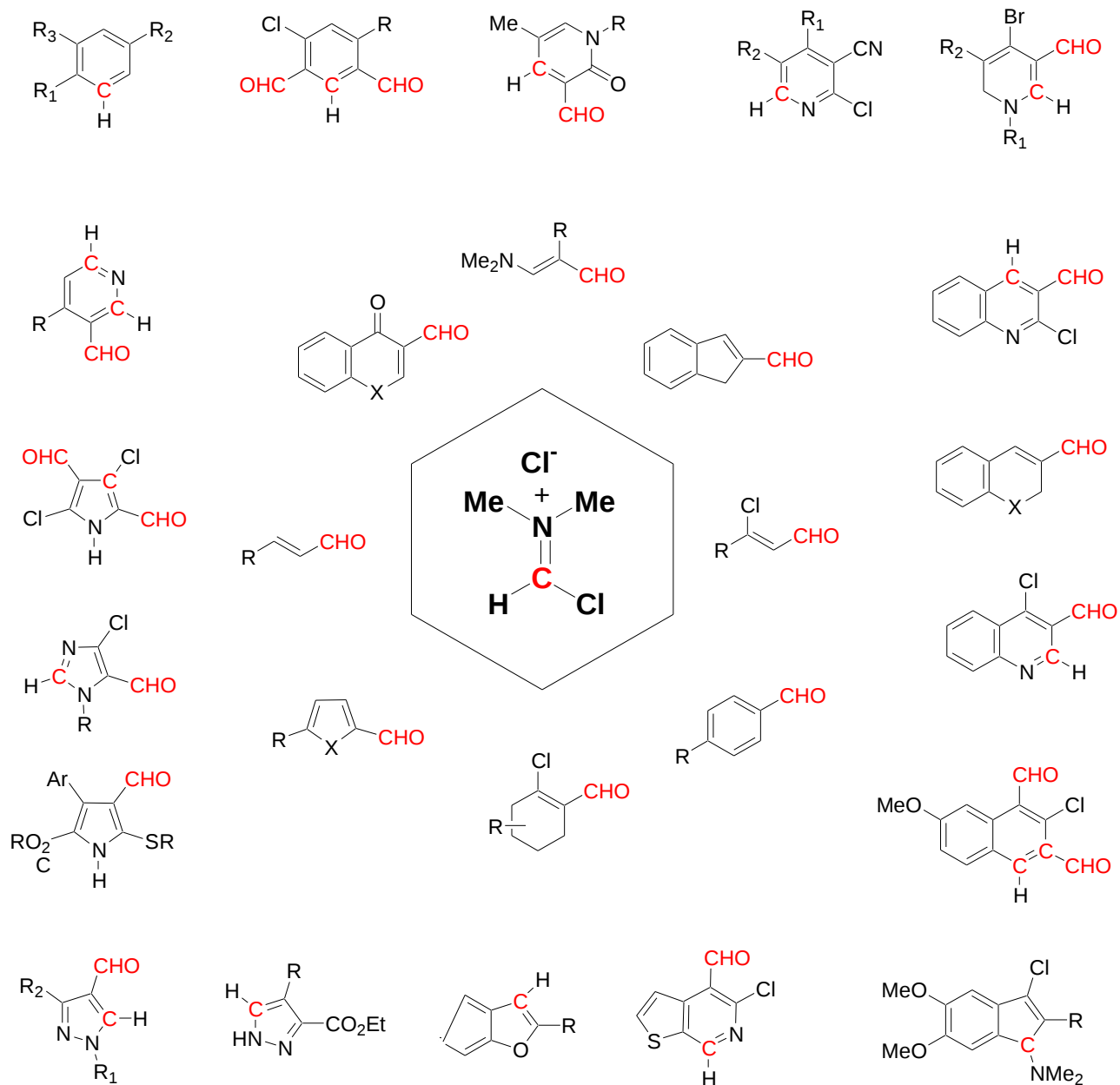
За видатні заслуги перед державою двічі нагороджений Почесними грамотами Кабінету Міністрів України, відзначений почесним званням «Заслужений діяч науки і техніки України», нагрудними знаками МОН України «Петро Могила» та «За наукові та освітні досягнення», Почесною грамотою Міністерства освіти і науки України, премією Львівської облдержадміністрації та Львівської обласної ради для працівників наукових установ НАН України, званням «Почесний професор Національного університету «Львівська політехніка» (2011 р.).

INVITED SPEAKERS

СИНТЕТИЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ РЕАГЕНТА ВІЛЬСМАЙЄРА

Віталій ЧОРНОУС

Буковинський державний медичний університет, м. Чернівці, Україна



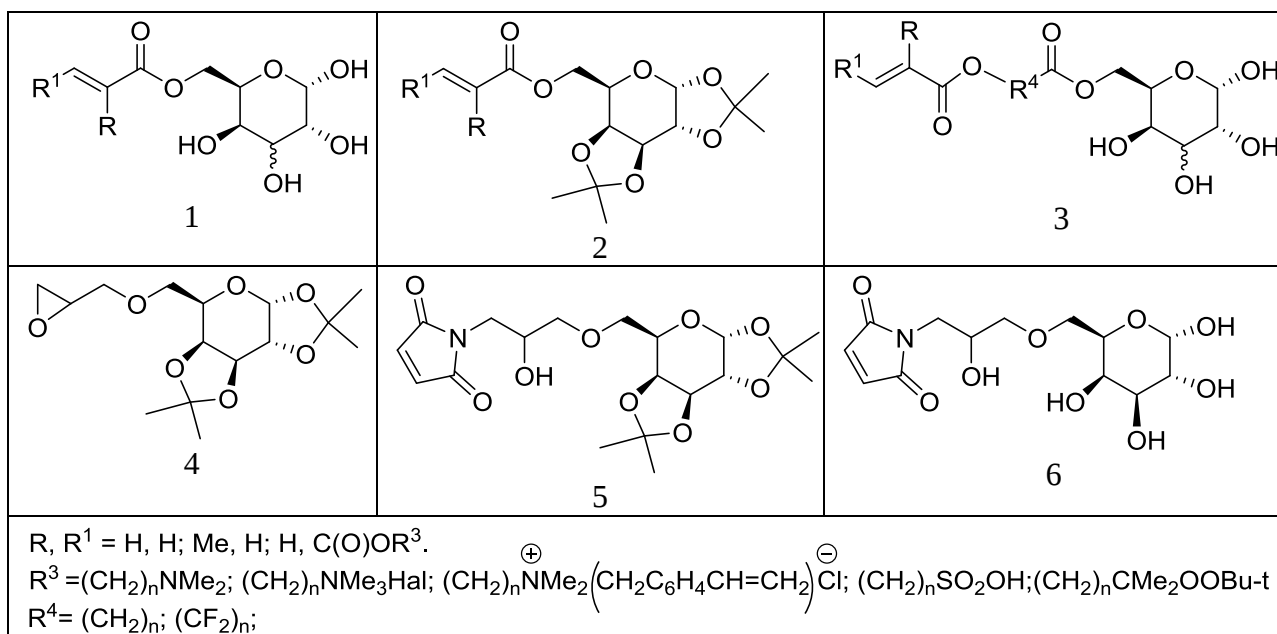
ПОВЕРХНЕВО АКТИВНІ МОНОМЕРИ ТА ІНІЦІАТОРИ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ — ПОХІДНІ ГЕКСОЗ

Гевусь О.І.

¹ Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна
orest.i.hevus@lpnu.ua

Однією з важливих проблем, вирішенню якої в останні роки приділяється значна увага, є створення нетоксичних полімерних матеріалів для потреб медицини і фармації (носіїв лікарських субстанцій, специфічних сорбентів для імунодіагностиків, біосумісних матеріалів), полімерних покриттів і адгезивів [6], а також біодеградуючих полімерних матеріалів побутового призначення. З цією метою використовують різноманітні функціонально модифіковані оліго- і полісахариди, а також сахаридовмісні гібридні матеріали, що містять у складі як сахаридні фрагменти, так і блоки синтетичних полімерів. Ефективним методом одержання таких матеріалів є полімеризація сахаридовмісних мономерів різних типів та використання ініціаторів полімеризації, що містять фрагменти сахаридів.

Нами синтезовано нові типи нейногенних, катіонних та аніонних поверхнево-активних мономерів, які містять як полімеризаційноздатні функції акрилатні, метакрилатні, малеїнатні, малеїмідні, стиленові фрагменти та епоксидні групи як замісники безпосередньо біля атома С6 сахариду, так і розділені від сахаридного фрагменту спейсерами різної довжини і природи загальних формул 1-6:



Досліджено полімеризаційну здатність синтезованих мономерів. На їх основі одержано кополімери, які містять як замісники основного макроланцюга фрагменти гексоз. Реакційна здатність синтезованих сполук у реакціях полімеризації є типовою для відповідних класів мономерів.

ПОЛІМЕРИ ТА ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ РОСЛИННИХ КОМПОНЕНТІВ

Андрій Воронов, Єгор Полунін, Богдан Домніч, Тетяна Шевцова, Зоряна Демчук, Васирина Кір'янчук, Кристен Сетьєн, Олег Шевчук

Кафедра Органічної Хімії, Національний Університет «Львівська Політехніка», Львів, Україна, Department of Coatings and Polymeric Materials, North Dakota State University, Fargo, ND, USA

Рослинні олії є складною та цінною сировиною для різноманітних хімічних реакцій та механізмів, які застосовуються у виробництві високоефективних полімерів. У багатьох із них структура містить суміші тригліцеридів, утворених ланцюгами етерифікованих жирних кислот. Основними ненасиченими жирними кислотами рослинних олій є олеїнова, лінолева та ліноленова. Хімічний склад рослинної олії відрізняється від рослини до рослини, що здебільшого залежить від типу сировини, вирощування, температури та сезону збору врожаю.

У цьому дослідженні ряд мономерів на основі рослинних олій (**РОВМ**) був синтезований шляхом реакції переетерифікації олій та N-гідроксіетилакриламиду. Синтезовані із сумішей тригліцеридів, акрилові мономери мають профіль жирних кислот, ідентичний олії, обраної для реакції переетерифікації (**Рис.1**).

Синтезований ряд із п'ятнадцяти мономерів з олій, що мають різний хімічний склад ефірів жирних кислот (у широкому діапазоні), може бути застосований у вільнорадикальній полімеризації з використанням різних реакційних процесів (розчин, емульсія, мініемульсія, у масі, реакції прищеплення). Доступні синтезовані РОВМ містять як різні фрагменти ненасичених, так і насичених жирних кислот.

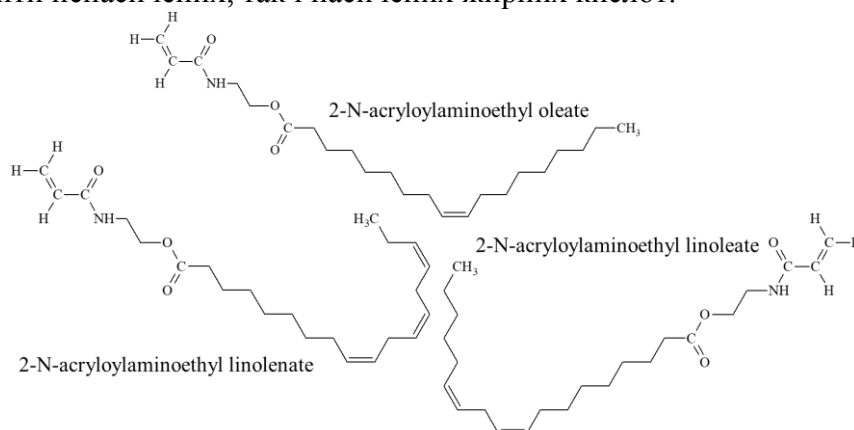


Рис.1 Хімічна структура мономерної суміші РОВМ

Навіть у малих кількостях (до 5 мас.%) у макромолекулярному ланцюзі РОВМ впливають на властивості (в'язкість, твердість, гнучкість, адгезія, плівкоутворення, стійкість до води та розчинників тощо) полімерів та їх полімерних матеріалів. Цей факт забезпечує можливість адаптувати характеристики полімерних матеріалів на основі РОВМ у широкому діапазоні, або за допомогою ковалентного зшивання (через ненасичені жирні фрагменти), або через формування кристалічних доменів, утворених насиченими жирними фрагментами.

Застосування РОВМ у синтезі полімерів не тільки покращує відновлюваність нового матеріалу, але і властивості. У цій доповіді обговорюються особливості полімерів та матеріалів на основі РОВМ, та потенціал для застосування в промислових цілях.

ХІТОЗАН ДЛЯ СТВОРЕННЯ pH ЧУТЛИВИХ НАНОЧАСТИНОК ТА ЯК ФЛОКУЛЯНТ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

Будішевська О.Г., Дончак В.А., Кочубей В.В.

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна
olha.h.budishevska@lpnu.ua

Велику зацікавленість до природного біополімеру хітозану (Хіт) зумовлює його здатність іонізуватись у кислому середовищі, реагувати на зміну pH зовнішнього середовища, а також його не токсичність, біодеградабельність, біоадгезивність, бактерицидні властивості унаслідок наявності амонійних фрагментів, здатність як ліганда до комплексоутворення з важкими металами, відому властивість як кровоспинного реагента, невичерпність джерел добування тощо. Хіт використовують у харчовій та косметичній промисловості, у фармації та медицині, у хімії полімерів і багатьох інших галузях.

Полікатіонна природа макромолекул Хіт у водних розчинах кислот дозволяє використовувати їх здатність взаємодіяти з негативно зарядженими поверхнями у дисперсних системах та з негативно зарядженими функційними групами інших розчинених низько- та високомолекулярних речовин. Показано, що Хіт може бути використано як флокулянт у багатьох випадках. Проведені роботи спрямовані на пошук методів очищення стічних вод із залученням нетоксичних флокулянтів.

Встановлено, що осадження бичачого сироваткового альбуміну (БСА) дією розчинів Хіт найефективніше відбувається за pH середовища, яке є незначно вищим за рІ БСА (pH 5,3-6). При цьому залежність ефективності флокулювання БСА від концентрації Хіт є екстремальною – існує оптимальне значення концентрації Хіт, вище і нижче якого осадження БСА незначне.

На прикладі дисперсій діоксиду силіцію (SiO_2) показано, що Хіт може бути флокулянтом у випадку внесення флокулянта у дисперсію SiO_2 , яку попередньо підкислювали, після чого встановлювали кислотність дисперсії SiO_2 на рівні pH 5. Така методика забезпечує взаємодію Хіт з поверхнею частинок SiO_2 . Дослідження проводили визначенням кінетики зміни оптичної густини, термічним аналізом, ІЧ спектроскопією.

Залежність розчинності і ступеня іонізації макромолекул Хіт від кислотності середовища дозволили використати Хіт для створення дисперсій pH-чутливих частинок субмікронного розміру через його взаємодію з карбоксильованим олігопероксидом (ОП) з фрагментами поліетиленгліколю. При змішуванні карбоксилатна складова та аміноскладова взаємодіють між собою з утворенням іонних зв'язків у обмеженорозчинних інtermолекулярних комплексах та утворенням полімерних дисперсій. При цьому ступінь іонізації як $-\text{COOH}$, так і NH_2 -складової залежить від pH середовища. Встановлено, що розмір частинок залежить від pH середовища та мольного співвідношення $-\text{COOH}$ груп ОП та NH_2 -груп Хіт під час їх формування. Одержані частинки проявляють pH-чутливі властивості – здатні змінювати розміри або розчиняються у відповідь на зміну pH середовища.

Особливістю частинок Хіт-ОП є наявність в їх структурі реакційноздатних пероксидних груп, які під час термолізу забезпечують генерацію вільних радикалів, що ініціюють радикальні реакції, перебіг яких призводить до формування перехресних міжмолекулярних зв'язків, що супроводжується утворенням ковалентно зшитих частинок Хіт-ОП. Такі зшиті частинки втрачають здатність розчинятись у кислому середовищі, але зберігають pH-чутливі властивості.

Як іонно зшиті, так і ковалентно зшиті частинки можуть бути використані як прекурсори для створення полімерних транспортних систем доставки лікарських препаратів. За наявності пероксидних груп на поверхні частинок виникає можливість її модифікації прищепленням за методом «від поверхні».

БАГАТОШАРОВІ ПЛІВКИ НАНОЧАСТИНКИ-ПОЛІМЕР — ПЕРСПЕКТИВНІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ

Юрій Халавка, Наталія Доскалюк, Юлія Андрійчук, Копач Васирина

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича Чернівці, Україна
y.khalavka@chnu.edu.ua

Вступ

Квантові точки мають великий потенціал застосування для виготовлення світлодіодів [1], фотоелементів, люмінесцентних концентраторів сонячного світла [2]. Завдяки своїм хорошим флуоресцентним властивостям (високий квантовий вихід, фотостабільність і регульовані спектри випромінювання).

Узагальнено оптичні властивості кількох типів квантових точок (CdTe/CdS [3], CdSe [4] і AgInS₂ [5]) і перспективи їх застосування їх композитів з полімерами для пристроїв перетворення світла. Поглинання і люмінесценція таких матеріалів забезпечує повне охоплення видимої області спектра. Пошарове осадження (layer by layer deposition) є одним із найбільш перспективних методів створення композитних матеріалів (полімерних плівок) на основі КТ. В його основі лежить послідовне нанесення протилежнозаряджених компонентів на поверхню підкладки з утворенням сандвіч-структури бажаної товщини і геометрії, яку можна задавати, змінюючи кількість циклів осадження компонентів та їх послідовність.

У своїй роботі ми вперше систематично дослідили вплив умов нанесення (концентрації полімеру, рН та іонної сили розчину КТ, тривалості адсорбції) на структуру та оптичні властивості композитних пошарових плівок (полі(діалілдиметиламонійхлорид)-CdTe/CdS) *n*, а також вплив температури та опромінення на оптичні властивості КТ у матриці полімеру. Показано, що концентрація розчину ПДДА суттєво впливає на ефективність його адсорбції на поверхні скляної підкладки та морфологію моношару, що зумовлено конформаційними змінами макромолекул.

Це необхідно враховувати при розробці концентраторів сонячного світла, світлодіодних моніторів та інших технологій, де важливим є точне налаштування випромінювання.

Література

M. Gao, C. Lesser, S. Kirstein Electroluminescence of different colors from polycation/CdTe nanocrystal self—assembled films. J.Appl. Phys, 2000, 87, pp. 2297–2302

R. Reisfeld New developments in luminescence for solar energy utilization. Optical Materials, 2010, 32, pp. 850-856.

Tynkevych, O., Khalavka, Y. Influence of transition metal alloy in gnd surface modification of the CdTe quantum dots on their optical properties, band structure and electrochemical activity Applied Surface Science, 2018, 448, pp. 237–240

Y.M. Andriichuk, O.S. Liavynets, Y.B. Khalavka Influence of the synthesis temperature on the growth and optical properties of the cadmium selenide nanoparticles synthesized using the cadmium complex with 4-aminobenzenesulfamide // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 2018, №16. С. 0693–0700,

Doskaliuk, N., Babyuk, Y., Hotynchan, A., Okrepka, G., Khalavka, Y. Tuning optical properties of AgInS₂ quantum dots by the change of Ag-In stoichiometry for their light-emitting applications Proceedings of the 2020 IEEE 10th International Conference on "Nanomaterials: Applications and Properties", NAP 2020, 2020, 9309659

СУЧАСНІ ПІДХОДИ ДО ОТРИМАННЯ КОНЦЕНТРАТІВ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЇ АНТОЦІАНІВ

О. В. Подобій, М. В. Мілюкін

*Національний університет харчових технологій,
01033, Київ, вул. Володимирська, 68; Україна, e-mail: podobiiov@nuft.edu.ua*

Виробництво натуральних харчових пігментів продовжує зростати в усьому світі. Останнім часом спостерігається тенденція використання у виробництві харчових продуктів барвників натурального походження—природних пігментів, таких як антоціани. Пігменти, такі як антоціани, каротиноїди, беталаїни та хлорофіли, використовуються для фарбування харчових продуктів. Проте існують проблеми, пов'язані з втратою кольору під час обробки харчових продуктів, зберігання та комерціалізації через низьку стабільність природних пігментів порівняно з синтетичними барвниками. Незважаючи на високий потенціал застосування антоціанів у харчовій, фармацевтичній і косметичній промисловості, їхнє використання було обмежене через відносну нестабільність і низький ступінь вилучення. Більшість досліджень харчових поліфенолів, зокрема антоціанів, спрямована на вирішення цих проблем, а також на їх очистку та ідентифікацію, крім того, узагальнено досягнення в галузі хімічного вивчення антоціанів з оцінкою впливу рН, спільної пігментації, комплексоутворення з іонами металів та антиоксидантної активності на їхню стабільність.

Отримання екстрактів та ідентифікація антоціанів відіграють важливу роль у багатьох галузях науки про харчові продукти та їх інноваційні технології, оскільки природне забарвлення, антиоксидантна здатність і біологічний потенціал відкривають цікаві можливості для розробки нових харчових добавок та функціональних продуктів харчування. З розширенням промислового застосування антоціанів зростає і необхідність отримання цих сполук. Найпоширенішим способом отримання антоціанів є екстракція з різних джерел рослинної сировини, таких як ягоди, плоди, квіти, тканина, коріння. Незважаючи на те, що цей метод уже є класичним, проте існує пошук та розробка методів, що дають змогу підвищити вихід цільових продуктів екстракції різними розчинниками і ступінь їх очищення. Слід виокремити важливу роль розчинників, що використовуються при пробопідготовці харчових фенольних сполук. Від їхнього вибору та умов проведення екстракції з рослинної сировини залежить якість екстрактів, їхнє подальше очищення під час проведення фракціонування, хроматографічного розділення та визначення. Для екстракції харчових фенольних речовин часто використовують такі розчинники, як метанол, етанол, ацетон, вода, етилацетат, меншою мірою застосовують пропанол, диметилформамід та їх комбінації. Для вилучення певних класів фенольних речовин, що мають різну розчинність, використовують розчинники з різною полярністю.

На вихід цільових сполук у процесі рідинної екстракції впливають кілька параметрів: тип розчинника, температура, час екстракції, розмір частинок, співвідношення розчинника і маси. Найпоширенішими сучасними технологіями для виділення антоціанів є надкритична флюїдна екстракція, екстракція рідиною під тиском, екстракція за допомогою ультразвуку, мікрохвильова екстракція, екстракція з використанням омичного нагрівання.

Для ідентифікації антоціанів зазвичай використовують комбінацію спектрометричних методів дослідження, найчастіше ультрафіолетову/видиму (UV/Vis) спектроскопію і мас-спектрометрію (MS). Найбільшу ефективність має метод вискоефективної рідинної хроматографії з фотодіодною матрицею і мас-спектрометрією в різних режимах іонізації (HPLC/DAD/UV-Vis/ESI-MS-MS). Із застосуванням цього методу виконано також численні визначення різноманітних антоціанів в екстрактах рослинної сировини, винах, фруктових соках та інших харчових продуктах, біологічних рідинах, внаслідок його чутливості, експресності та малому об'єму аналізованої проби.

Для ідентифікації виділених сполук за допомогою препаративної хроматографії використовують ЯМР спектроскопію.

ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ЦИКЛОДЕКСТРИНІВ: РОЗРОБКА ТА ЗАСТОСУВАННЯ

Сергій РЯБОВ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ, Україна

Перспективним напрямком досліджень в хімії високомолекулярних сполук і супрамолекулярної хімії є створення полімерів і функціональних матеріалів на основі макроциклів природного (циклодекстрини) та синтетичного походження (краун-естери, каліксарени та ін.). Такі макроциклічні молекули завдяки своїй структурі мають унікальну властивість утворювати комплекси включення типу «гість-хазяїн» з багатьма органічними сполуками, а також супрамолекулярні структури різної ієрархії, що робить їх цікавими об'єктами для наукових досліджень і перспективними системами для практичного застосування у фармацевтичній та медико-біологічній галузях, в харчовій промисловості та сільському господарстві. Особливе місце серед усіх макроциклів займають циклодекстрини – циклічні олігомери D-глюкози, які є продуктами ферментативного гідролізу крохмалю (другого за поширеністю полісахариду в природі). Циклодекстрини були відомі вже понад сто років тому, але окремий напрямок досліджень, пов'язаний з цими вельми цікавими макроциклічними сполуками, сформувався у другій половині XX-го сторіччя. В 1970 роках шляхом генної інженерії були ізольовані високоспецифічні ферменти, які виявились придатними до майже селективного одержання циклодекстринів з крохмалю, що разом з можливістю багатотонажного синтезу привело до зниження вартості нативних циклодекстринів. З того часу відбувається значний розвиток хімії циклодекстринів, що підтверджується великою кількістю публікацій і патентів, які з'являються кожний рік.

Протягом останніх 15-ти років колективом співробітників Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України проводяться роботи у напрямку синтезу та дослідження функціональних циклодекстринвмісних полімерів. У результаті хімічного зшивання циклодекстринів та їхніх похідних біфункціональними агентами були створені олігомери та полімери різноманітної будови: лінійні, розгалужені, слабо або сильно зшиті; які можуть бути розчинними або нерозчинними у воді. Важливе місце серед нерозчинних полімерів на основі циклодекстринів займають молекулярно-імпринтовані полімери (МІП), які синтезують за присутності певних темплатних молекул, після видалення яких отримують специфічні до окремих сполук сорбенти. Актуальність досліджень полягає в тому, що одержані дані можуть бути використано в аналітичній хімії, при очищенні води від забруднювачів, для сенсорних технологій тощо. Водорозчинні полімери на основі циклодекстринів використовуються також для підвищення розчинності малорозчинних сполук в фармації, органічному синтезі, каталізі тощо. Незважаючи на велику кількість одержаних циклодекстринвмісних сполук та матеріалів, потенційні можливості їх застосування ще далеко не вичерпані. Існує ряд областей, в яких використання полімерів на основі циклодекстринів вивчене недостатньо, серед яких молекулярний імпринтинг, біфазний каталіз, системи з контрольованим виходом ліків, застосування у харчових технологіях, біотехнологіях, тощо.

BIODEGRADATION OF POLYHYDROXYBUTYRATE AND POLYLACTIDE FILMS BY VARIOUS FUNGAL SPECIES

Peretyatko T.^{1,2}, Sverdan K.¹, Taranenko S.¹, Stetsyshyn Y.³, Melnyk Y.³, Semeniuk I.⁴

¹Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine

²National Antarctic Scientific Centre, Kyiv, Ukraine

³Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

⁴Institute of Physical–Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L. M. Lytvynenko of the National Academy of Sciences of Ukraine

e-mail: taras.peretyatko@lnu.edu.ua

Plastic is one of the most environmentally hazardous substances due to its exceptionally slow degradation process. The biodegradation of plastic polymers has become a critical area of research in addressing the issue of plastic pollution. Annually, the global production of non-biodegradable plastic fluctuates between 350 to 400 million tons, with approximately 5-13 million tons of plastic waste being discharged into our oceans every year, causing significant harm to our environment. Various methods exist for breaking down these plastics, including photodegradation, thermo-oxidative degradation, hydrolytic degradation, and biodegradation. Fungi have the capacity to utilize plastic components as a carbon source, and this process is substantially influenced by environmental factors such as temperature and pH.

Polyhydroxybutyrate, a biodegradable polymer, is produced by bacteria and archaea as a form of carbon storage material. Remarkably, polyhydroxybutyrate biodegrades under both aerobic and anaerobic conditions without generating any harmful byproducts. It stands out as the only type of polymer that undergoes complete biodegradation in nature.

The primary objective of this study was to explore the ability of various fungi, including *Aspergillus oryzae*, *Penicillium chrysogenum*, *Trichoderma lignorum*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus awamori*, and *Trichothecium roseum*, to degrade films made from polyhydroxybutyrate, polylactide, and a blend of these polymers.

The fungi were cultivated in Sabouraud medium containing 1% glucose within 100 ml Erlenmeyer flasks, sealed with cotton plugs, and maintained at a temperature of 28°C for a duration of 14 days. For each culture, 40 ml of Sabouraud medium was supplemented with 200 µl of overnight microbial culture and a sterilized polymer film, previously autoclaved at 1 atm. *Azotobacter vinelandii* N-15 bacteria, sourced from the microbial collection at the Institute of Physical–Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L. M. Lytvynenko of the National Academy of Sciences of Ukraine, were employed as the producers of polyhydroxybutyrate. Polylactide Ingeo Biopolymer was procured from NatureWorks (USA).

To investigate the influence of aeration on polymer degradation, the flasks were placed on a shaker with a rotation speed of 300 rpm. Following cultivation, the films were thoroughly rinsed with distilled water, dried at 105°C for six hours, and then weighed. The extent of polymer degradation by the fungi was assessed by measuring the reduction in mineral mass after 14 days of cultivation. Control experiments were conducted using polymer films without the presence of microorganisms.

Under non-aerated conditions, *A. awamori* emerged as the most effective degrader of polyhydroxybutyrate films, breaking down 16.67% of the polymer. In aerated conditions, the efficiency of film degradation, particularly those made from polyhydroxybutyrate by *A. oryzae*, *T. lignorum*, *A. niger*, and *T. roseum* fungi, saw substantial increases, with degradation rates being 11.8, 2.3, 2.3, and 3 times higher, respectively, compared to stationary conditions. Additional aeration during fungal cultivation did not significantly impact the degradation of polylactide films. *P. chrysogenum* exhibited a 1.7-fold increase in the degradation of polylactide films under aerated conditions compared to stationary conditions. Moreover, *P. chrysogenum* and *T. lignorum* demonstrated the ability to degrade films made from a combination of polyhydroxybutyrate and polylactide.

SCREENING OF BACTERIA AS FILM DESTRUCTORS FOR POLYHYDROXYBUTYRATE AND POLYLACTIDE FILMS

Peretyatko T.^{1,2}, Taranenko S.¹, Sverdau K.¹, Stetsyshyn Y.³, Melnyk Y.³, Semeniuk I.⁴

¹Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine

²National Antarctic Scientific Centre, Kyiv, Ukraine

³Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

⁴Institute of Physical–Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L. M. Lytvynenko of the National Academy of Sciences of Ukraine

e-mail: taras.peretyatko@lnu.edu.ua

Polyhydroxybutyrate and polylactide are biodegradable polymers with a wide range of potential applications, including packaging, biomedical devices, pharmaceuticals, and agriculture. One of the key advantages of these polymers is their ability to degrade by microorganisms, offering a more sustainable and environmentally friendly approach to waste management. Bacteria are known to produce enzymes capable of breaking down complex organic compounds, which provides effective strategies for environmental bioremediation. The need for research on polymer degradation is underscored by the growing plastic waste crisis and the demand for waste management strategies.

Conventional plastic materials persist in the environment for hundreds of years, leading to detrimental effects on ecosystems and human health. Furthermore, understanding the potential of microorganisms to degrade polyhydroxybutyrate and polylactide can aid in the development of new biodegradable materials.

The objective of this study was to investigate the ability of bacteria, including *Paenibacillus tundrae*, *Pseudomonas yamanorum*, *Paenarthrobacter sp.*, *Pseudoarthrobacter sp.*, *Flavobacterium sp.*, *Bacillus mesentericus*, *Bacillus megaterium*, *Bacillus cereus*, *Bacillus mycoides*, *Bacillus subtilis*, and *Streptomyces griseus*, to degrade films made of polyhydroxybutyrate, polylactide, and their mixture under static and aerated conditions.

The bacteria were cultivated in TSB medium in 100 ml Erlenmeyer flasks at 28°C for 14 days. For each culture, 200 µl of a 24-hour microbial culture and a sterilized polymer film were added to 40 ml of the medium. The influence of aeration on polymer degradation was examined by placing the flasks on a shaker at 300 rpm. After cultivation, the films were washed with distilled water, dried at 105°C for six hours, and weighed. The degree of polymer degradation by fungi was assessed based on the reduction in mineral mass after 14 days of cultivation. Control samples consisted of polymer films without microorganisms. *Azotobacter vinelandii* N-15 bacteria sourced from the microbial collection at the Institute of Physical–Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L. M. Lytvynenko of the National Academy of Sciences of Ukraine, were employed as the producers of polyhydroxybutyrate, and Polylactide Ingeo Biopolymer was procured from NatureWorks (USA).

Under aerated conditions, *P. tundrae* and *B. mycoides* were the most active film degraders, with a degradation of 27.4% and 34.64% of polyhydroxybutyrate, respectively, which was 2.5 and 6.1 times higher than under stationary conditions, respectively. Among the other studied bacteria, *B. subtilis* showed the highest activity in degrading polylactide films, with a degradation of 12.16% under aerated conditions. The extent of degradation for polylactide films ranged from 5.35% to 8.33%.

Pseudoarthrobacter sp. and *Flavobacterium sp.* were the most active film degraders in the case of a mixture of polyhydroxybutyrate and polylactide films under aerated conditions, degrading 10.7% and 9.24% of the polymer, respectively, under aerated conditions.

ORGANIC CHEMISTRY

BIOACTIVITY OF PLANT-DERIVED CHALCONES: IMPACT OF LICOCHALCONE A ON FIBROTIC PROCESSES

Cieřlik A.^{1,2,3*}, Wnuk D.^{3*}, Michalik M.³

¹ Doctoral School of Exact and Natural Sciences, Jagiellonian University, Cracow, Poland

² Department of Molecular and Interfacial Biophysics, Faculty of Physics, Astronomy and Applied Computer Science, Jagiellonian University, Cracow, Poland

³ Department of Cell Biology, Faculty of Biochemistry, Biophysics and Biotechnology, Jagiellonian University, Cracow, Poland

*corresponding authors: a.cieslik@doctoral.uj.edu.pl; dawid.wnuk@uj.edu.pl

Chalcones are flavonoids with therapeutic potential that are currently undergoing preclinical and clinical studies. They are known for their good bioavailability and serum concentrations and don't cause significant side effects. Licochalcone A is a chalcone that is derived from plants and naturally sourced from licorice (*Glycyrrhiza*) species root extract. This extract has been widely used in traditional medicine, and now *in vitro* and *in vivo* studies have shown that its components have antioxidant, anti-inflammatory, and antifibrotic properties. Licochalcone A has attracted the attention of researchers looking for potential compounds for pharmaceuticals targeting inflammatory conditions and fibrotic alterations.

Being given the antifibrotic properties of other flavonoids derived from licorice root extract we hypothesized that licochalcone A may inhibit TGF- β induced fibroblast-to-myofibroblast transition (FMT), which is the key event in subepithelial fibrosis occurring in diseases such as asthma. To verify this hypothesis, experiments were conducted on bronchial fibroblasts obtained from asthmatic patients. Viability and proliferation assays were performed to determine non-cytotoxic and non-cytostatic concentrations of licochalcone A. Immunofluorescent staining results showed that licochalcone A at non-cytotoxic concentrations demonstrated an inhibitory effect on the TGF- β 1-induced fibroblast-to-myofibroblasts transition, reducing the percentage of myofibroblasts created under the influence of TGF- β 1 in the presence of this compound. Further analysis through Western Blot and in-cell Elisa techniques confirmed that licochalcone A attenuates the expression levels of fibrosis-associated marker proteins, including α -SMA, fibronectin, and collagen I. The compound's impact on the activity of TGF- β signaling pathways was assessed through immunofluorescence staining, which indicated that licochalcone A effectively impedes the nuclear translocation of phosphorylated Smad2 and Smad3 proteins, which are integral components of a profibrotic TGF- β 1 pathway.

It is concluded that licochalcone A could be a potential candidate for preventive therapy of fibrotic processes such as subepithelial fibrosis in asthma. However, further research is needed in this matter.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКОНОМІЇ У ВИКОРИСТАННІ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ У СІЛЬСЬКОМУ ГОСПОДАРСТВІ

Литвиненко О.А., Стаховська А.Р.

Кам'янський енергетичний фаховий коледж, Кам'янське, Україна
oalvtvynenko@kadet.ukr.education

У сучасному сільському господарстві з мінеральних добрив використовуються прості азотні, фосфорні і калійні добрива, а також комплексні та мікродобрива. Азотні добрива. Значення цих добрив зумовлене тим, що азот входить до складу рослинних білків, амінокислот, нуклеїнових кислот та інших життєво важливих сполук. За нестачі азоту спостерігається гальмування росту рослин, послаблюється утворення бокових пагонів і коренів, спостерігається дрібнолистковість тощо. Основною зовнішньою ознакою дефіциту азоту є блідо-зелене забарвлення листків, поява некрозів, висихань і відмирань тканин.

Для оптимізації азотного живлення рослин у сільському господарстві широко використовуються азотні мінеральні добрива. Майже всі вони, за виключенням натрієвої і кальцієвої селітри, є фізіологічно кислими. Для нейтралізації їх кислотності встановлено норми вапна. Рідкі аміачні азотні добрива (аміачна вода, рідкий аміак) мають властивість втрачати аміак, тому їх необхідно зберігати в герметичних місткостях. Залежно від форми сполуки азоту азотні добрива поділяються на нітратні, амонійні, аміачні, амонійно-нітратні та амідні. У нітратних азотних добривах азот міститься у вигляді аніону азотної кислоти. До таких добрив відносяться натрієва і кальцієва селітри. До амонійних азотних добрив належать хлористий амоній, сульфат амонію, аміачна вода, безводний аміак, аміакати, які містять азот у формі катіону амонію і аміаку. Основним амонійно-нітратним азотним добривом є аміачна селітра, яка містить азот у формі іонів амонію та нітрат-іонів. Амідні добрива містять азот в амідно- та аміносполуках. Найбільш поширеними азотними добривами в сучасному сільськогосподарському виробництві є аміачна вода, аміачна селітра та інші. Аміачна вода (водний аміак - NH_4OH) випускається двох сортів: 1-й сорт - вміст азоту 20,5%, 2-й - 18%. Це безколірна або жовтувата рідина з різким запахом аміаку. Азот знаходиться переважно у формі аміаку, а також у вигляді амонію. Зберігають і транспортують аміачну воду в закритих резервуарах для запобігання втрат аміаку.

Перевагою всіх рідких азотних добрив є те, що їх виробництво в 1,5-2 рази, а внесення - в 2-3 рази дешевше, ніж твердих. Аміачна селітра (нітрат амонію, або азотнокислий амоній, - NH_4NO_3). Вміст діючої речовини 34%. Це біла кристалічна речовина, яка випускається, у зв'язку з високою гігроскопічністю і злежуваністю, переважно у гранульованому вигляді. За багаторазового внесення може підкислюватись ґрунт. Цінність аміачної селітри полягає в тому, що вона не має шкідливих для рослин і ґрунту баластних речовин і містить дві форми азоту - швидкодіючу - нітратну та менш рухому - амонійну. Використовують селітру практично на всіх типах ґрунтів під різні культури. Особливостями використання азотних добрив є те, що аміачний азот вбирається ґрунтовим вбирним комплексом, і тому аміачні азотні добрива можна вносити під зяблеву оранку. Нітратні іони залишаються у вільному вигляді в ґрунтовому розчині і можуть вимиватись звідти, тому нітратні азотні добрива доцільніше вносити у підживлення, під час посіву чи у припосівний обробіток ґрунту. Рідкі аміачні добрива необхідно вносити на глибину не менше 10-12 см, а на легких ґрунтах і на 14-18 см, щоб запобігти значним втратам аміаку від випаровування.

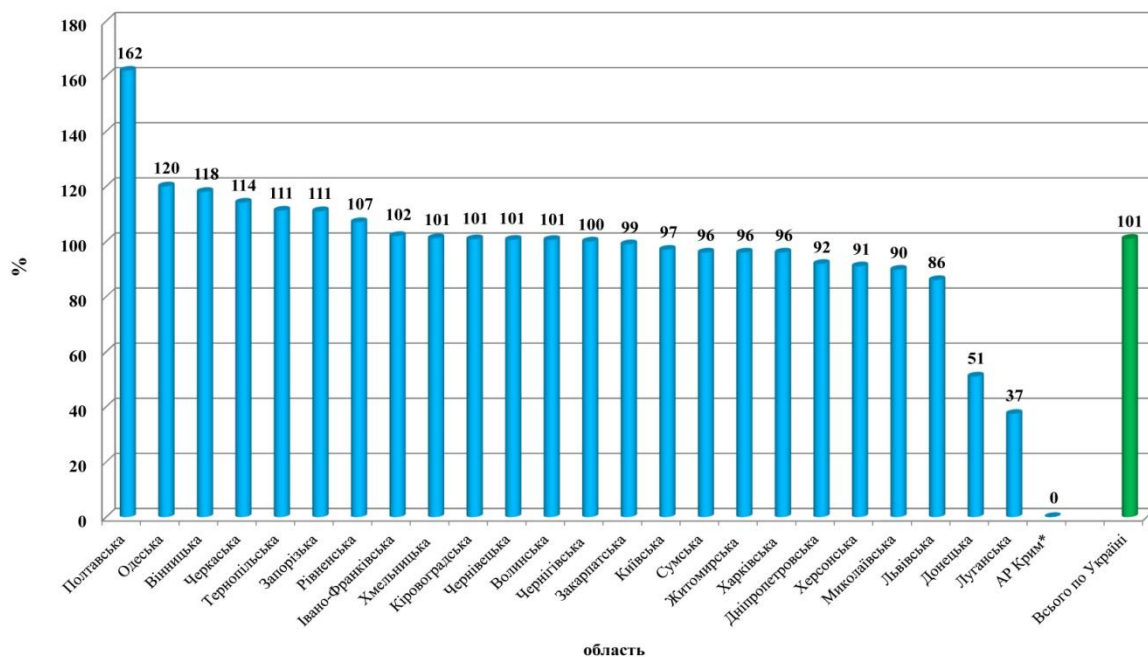
Фосфор, як і азот, - важливий елемент живлення рослин, який засвоюється ними у формі фосфат-іонів (PO_4^{3-}) та ортофосфату H_2PO_4^- . Більша ж частина сполук фосфору знаходиться у важкорозчинній формі, що обмежує їх засвоєння рослинами. Фосфор у рослинному організмі входить до складу білків, нуклеїнових кислот, фосфоліпідів, фосфорних ефірів цукрів, нуклеотидів (АТФ, НАДФ), вітамінів тощо. Зовнішніми

ознаками нестачі фосфору є синювато - зелене з бронзовим відтінком забарвлення листків, які стають дрібними та вузькими, гальмується ріст та дозрівання урожаю.[1]

Джерелом отримання фосфорних добрив є природні поклади фосфоритів і апатитів, а також багаті на фосфор відходи металургійної промисловості.

За ступенем розчинності фосфорні добрива поділяють на три групи: водорозчинні (суперфосфати); нерозчинні у воді і добре розчинні в слабких кислотах і лугах (фосфатшлак, знефторений фосфат, преципітат); нерозчинні у воді і важкорозчинні в слабких кислотах (фосфоритне та кісткове борошно).

Забезпеченість сільськогосподарських підприємств мінеральними добривами
для проведення весняно-літніх польових робіт
станом на 17.04.2015, %



Найбільш поширеними з цих добрив у сучасному сільському господарстві є простий суперфосфат, подвійний суперфосфат, фосфоритне борошно тощо. Суперфосфат ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$). Випускається промисловістю простий і подвійний суперфосфати. Простий суперфосфат містить 14-20% засвоюваного фосфору, а подвійний - 42-49%. Суперфосфати виготовляються переважно у гранульованому вигляді, вони не злежуються, зберігають добру сипучість.

Фосфоритне борошно ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) - дрібнозернистий розмелений порошок фосфоритів темно-сірого кольору з вмістом фосфору від 19 до 30%. Фосфор знаходиться в нерозчинній у воді формі і тому малодоступний рослинам. Більшість рослин (зернові, льон, буряки, картопля) можуть використовувати ефективно фосфор із фосфоритного борошна лише на ґрунтах з досить високою кислотністю, під дією якої фосфат кальцію борошна перетворюється в доступну рослинам сполуку - CaHPO_4 . На кислих ґрунтах за ефективністю фосфоритне борошно не поступається суперфосфатам. Лише деякі рослини (люпин, гречка, гірчиця, частково горох, еспарцет) можуть засвоювати фосфор фосфоритного борошна за нейтральної реакції ґрунтового розчину. Внесення фосфорних добрив у ґрунт пов'язане з їх розчинністю. Так, напіврозчинні і важкорозчинні добрива слід вносити під основний обробіток ґрунту, а фосфоритне борошно - бажано ще і в ґрунти з кислою реакцією. Дія фосфоритного борошна триває 5-8 років і веде до деякого зниження кислотності ґрунту. Дуже ефективно використовувати фосфоритне борошно у вигляді компостів з торфом і гноєм. Розчинні суперфосфати проявляють найвищу ефективність за умови їх внесення у передпосівний обробіток, під час сівби у рядки та підживленні. У рослинних тканинах міститься багато калію - 0,5-1,2% до сухої маси.[4]

Регулювання родючості ґрунту в інтенсивному землеробстві спрямоване на відновлення запасів органічної речовини в ґрунті, що досягається, насамперед, внесенням органічних добрив. Органічні добрива - це різні за складом і властивостями речовини рослинного і тваринного походження, які вносять у ґрунт для підвищення його родючості.

Застосування органічних добрив поліпшує властивості ґрунту і має свої особливості:

1) внесення органічних добрив забезпечує рослини макро- і мікроелементами живлення;

2) ґрунт збагачується органічними речовинами, ферментами, вітамінами та іншими біологічно активними речовинами, які стимулюють розвиток рослин і ґрунтової мікрофлори;

3) з гноєм у ґрунт вносяться корисні мікроорганізми та активується діяльність нітрифікуючих та азотфіксуючих бактерій тощо;

4) органічні добрива істотно поліпшують властивості ґрунту - його структуру, фізичні властивості, водний та повітряний режим та ін., наприклад, внесення 6 т/га соломи в темно-каштановий ґрунт збільшує його водопроникність у перший рік 44,8%, другий - 34,6% і третій - 22,89%, а 60 т/га напівперепрілого гною - 29,6; 25,6 і 16,2%;

5) під час розкладання органічних речовин приґрунтовий шар повітря збагачується вуглекислим газом, що посилює ефективність фотосинтезу, так, після внесення 40-60 т/га гною виділення CO₂ ґрунтом зростає на 30-50% і більше;

6) внесення органічних добрив не створює загрози перенасичення ґрунту поживними речовинами, що є небезпечним для рослин, так як "віддають" їх поступово, протягом досить тривалого часу;

7) більшість органічних добрив майже не змінює реакції ґрунтового розчину тощо.

Основну кількість органічних добрив в Україні становить гній. Використовують широко також гноївку, сечу, птишиний послід, торф, компости тощо. Також істотними джерелами органічної речовини можуть бути осади стічних вод, зелені сидеральні добрива, солома тощо. Гній - це тверді та рідкі екскременти тварин. Залежно від способу утримання тварин одержують підстилковий і безпідстилковий, або рідкий, гній. Якість гною та інших органічних і мінеральних добрив оцінюється перш за все кількістю в них поживних речовин, особливо основних - азоту, фосфору і калію. Вміст NPK в гної залежить від умов зволоження і зберігання, кліматичної зони одержання тощо. Так, у сільському господарстві України найпоширенішим є підстилковий гній великої рогатої худоби, якому належить 70% від всіх видів органічних добрив. Хімічний склад цього гною в Україні в середньому становить: води - 65%, золи - 15% та N - 0,50%, P - 0,25% і K 0,60% на сиру масу. Для порівняння, рідкий гній великої рогатої худоби містить до 92% води, 0,17% сухої речовини та N - 0,20%; P - 0,15%; K - 0,17% до сирової маси. Значною мірою склад підстилкового гною залежить від підстилки. Найкращий гній, зокрема багатий на азот, виготовляють під час використання в якості підстилки торфу, який краще від інших підстилок поглинає рідкі виділення тварин і аміачний азот. Склад гною під час зберігання істотно змінюється: зменшується кількість органічної речовини внаслідок процесів мінералізації і одночасно проходить відносно збагачення вільними елементами живлення. Проте одночасно відбувається втрата аміачного азоту, режиму, фізико-хімічних властивостей ґрунту, боротьба з бур'янами та шкідниками тощо. Внесення органічних та мінеральних добрив сприяє збагаченню ґрунтів необхідними поживними речовинами. Добрива по суті самі перетворюються у складові частини урожаю. Саме тому хімізація сільського господарства та насамперед широке застосування добрив є одним з вирішальних факторів подальшого підвищення врожайності сільськогосподарських культур, зниження затрат праці і коштів на виготовлення одиниці продукції, зміцнення економіки сільськогосподарських підприємств. Україна на даному етапі розвитку переживає складну економічну кризу, виходом з якої може стати покращення економічного стану держави за рахунок аграрного сектору. А, як вказувалося раніше, без

поліпшення якості ґрунтів здійснити це неможливо. Тому тема роботи є досить актуальна, адже оптимальний розподіл мінеральних добрив є запорукою успішного ведення господарства. В даній роботі розглядаються такі питання:

- оптимізація розподілу добрив як об'єкт моделювання;
- економіко-математичні моделі оптимізації плану розподілу та використання добрив;
- постановка задачі оптимізації плану;
- базова модель оптимізації розподілу мінеральних добрив у господарстві;
- практичне застосування базової моделі для оптимізації плану. [2]

Висновки

Необхідність поліпшення стану ґрунтів для вирощування сільськогосподарської продукції, зокрема рослинницьких культур, вимагає внесення добрив. Але проблема постає в тому, що для кожної культури необхідна не однакова кількість та вид добрив. До того ж кожне господарство не є повністю забезпеченим необхідною кількістю ресурсів добрив і їх фонд є обмеженим.

У зв'язку з цим постає задача скласти план застосування добрив таким чином щоб забезпечити вирощувані культури всіма необхідними поживними речовинами щоб максимізувати урожайність та дохід від реалізації вирощеної продукції. Розв'язання такої задачі стає практично неможливим без застосування економіко-математичного моделювання, адже лише змодельовавши процес можна обрати найоптимальніший його варіант. [3]

Ознайомившись з теоретичними основами моделювання та оптимізації використання добрив, робимо висновок про широкий спектр моделей, які дозволяють оптимізувати той чи інший процес, пов'язаний з використанням добрив. Але найбільш підходящою моделлю для сільськогосподарського підприємства, метою якого є максимізувати свій прибуток, є балансова модель оптимізації розподілу мінеральних добрив. Тому в даній курсовій роботі ми беремо її за базову.

Перед нами була поставлена задача оптимізації плану використання фонду добрив господарства, що вирощувало певні сільськогосподарські культури на полях сівозмін, щоб максимізувати його дохід. Застосувавши для розробки такого плану, балансову модель, ми отримали оптимальний план, який дозволив господарству збільшити свій прибуток за рахунок збільшення урожайності та валового збору вирощуваних культур.

Список використаних джерел:

1. Агрохімія / І.М.Карасюк, О.М.Геркіял, Г.М.Господаренко та інші / За ред. І.М.Карасюка. - К.: Вища школа, 1995. - 471с.
2. Агрохімія: Лабораторний практикум / А.П.Лісовал, І.М.Давиденко, Б.М.Мойсеєнко. - К.: Вища школа, 1994. - 335с.
3. Бугай С.М. Рослинництво. - К.: Вища школа, 1978. - 384с.
4. Гладюк М.М. Основи агрохімії. Хімія в сільському господарстві. - К., Ірпінь: Перун, 2003. - 288с.

SOLUBILITY TEMPERATURE DEPENDENCE OF 3-(1-(4-METHYLPHENYL)-5-PHENYL-PYRROLE-2-YL)-PROPANOIC ACID IN ALCOHOLS

*Shevchenko D. S.*¹, *Gorak Y. I.*², *Sobechko I. B.*¹, *Pyshna D. B.*¹

¹ Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

² Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine
dmytro.s.shevchenko@lpnu.ua

Pyrrole derivatives belong to a group of substances with a variety of applications. Compounds of this class are used in the production of dyes, catalysts, corrosion inhibitors, etc. [1] The presence of biological activity in pyrrole derivatives plays an important role in their utilization as medicinal components. Nowadays, advances in computer technology and the availability of web-based services [2] make it possible to conduct a preliminary assessment of biological activity based on the structural formula of a substance.

Using these online services, the biological activity preliminary assessment of 3-(1-(4-methylphenyl)-5-phenyl-pyrrole-2-yl)-propanoic acid indicates its potential use in the production of medicines in the future. The vast majority of synthesis and purification processes in the chemical, pharmaceutical and food industries take place in solvent environments. Therefore, it is important to establish the solubility temperature dependence of studied acid in different organic solvents and calculate the heat of solvation required for the optimization of synthesis and purification of the respective compound.

The substance was dissolved in n-propanol, iso-propanol, n-butanol, and iso-butanol within a three-necked flask. The flask was equipped with a stirrer, thermometer, and a sampling hole. The dissolution process was occurred at a constant temperature maintained within a thermostat with a precision of ± 0.1 K. The solubility temperature dependence of the substance was measured using the gravimetric method. During all experiments, both heating and cooling procedures were used to confirm that equilibrium had been reached in the solution. The approximation of the obtained experimental values was performed by the linear equation (1):

$$\ln x = A - \frac{B}{T} \quad (1)$$

Differential changes in the enthalpy and entropy of solvation (Table 1) of the studied acid were calculated using $A = \Delta_{sol}S/R$ and $B = \Delta_{sol}H/R$ parameters.

Table 1. Solubility of the studied acid in alcohols

Solvent	Temperature range, $T_1 - T_2, K$	Solubility, $x_1 - x_2, \%$	$\Delta_{sol}H$, kJ/mol	$\Delta_{sol}S$, J/mol·K
n-propanol	289,0-313,0	0,0039-0,0095	27,3 $\pm$ 1,5	48,5 $\pm$ 4,9
iso-propanol	294,5-318,0	0,0037-0,0142	44,8 $\pm$ 1,6	105,6 $\pm$ 8,3
n-butanol	293,0-313,0	0,0037-0,0108	40,1 $\pm$ 2,0	91,4 $\pm$ 6,5
iso-butanol	294,0-313,0	0,0042-0,0087	28,8 $\pm$ 1,2	52,7 $\pm$ 4,0

Established solubility temperature dependence of 3-(1-(4-methylphenyl)-5-phenyl-pyrrole-2-yl)-propanoic acid serves as a primary source of information for the dissolution process in n-propanol, iso-propanol, n-butanol, and iso-butanol.

[1] Filipa, A.; A.V, M. Experimental and High Level Ab Initio Enthalpies of Formation of Di- Tri- Tetra- and Pentamethyl- Substituted Pyrroles. The Journal of Chemical Thermodynamics 2014, 75, 1–7.

[2] Forouzesh, A.; Samadi Foroushani, S.; Forouzesh, F.; Zand, E. Reliable Target Prediction of Bioactive Molecules Based on Chemical Similarity without Employing Statistical Methods. Frontiers in Pharmacology 2019, 10.

РОЗЧИННІСТЬ 3-[5-(4-МЕТИЛФЕНІЛ)ФУРАН-2-ІЛ]ПРОПАНОВОЇ КИСЛОТИ В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

Огороднік М. Я.¹, Собечко І. Б.¹, Горак Ю. І.²

¹ Національний університет “Львівська політехніка”

² Львівський національний університет імені Івана Франка

marta.y.ohorodnik@lpnu.ua

Похідні фурану зайняли унікальне місце в галузі медичної хімії. Включення фуранового ядра у синтези є важливою синтетичною стратегією у відкритті ліків. Високі терапевтичні властивості фуранових препаратів спонукають хіміків до синтезу великої кількості нових хіміотерапевтичних засобів. Фуранова кільцева система є основним скелетом багатьох сполук, які мають серцево-судинну дію, використовуються як антибактеріальні, протівірусні, протизапальні, протигрибкові, протипухлинні, протисудомні засоби тощо [1–3]. Зовсім недавно з'явилося все більше доказів того, що фурани можуть володіти деякими бажаними імунорегуляторними ефектами. Було представлено декілька природних похідних фуранів із сприятливими біологічними функціями, включаючи антиоксидантну, антипроліферативну та протівірусну дію [4–6].

У зв'язку з цим останім часом зростає значущість використання сучасних уніфікованих методів синтезу та аналізу лікарських засобів, як на підприємствах-виробниках так і в системах державного контролю якості. Незважаючи на різноманітність сфер використання похідні фурану актуальним залишається і визначення термодинамічних властивостей індивідуальних речовин. У наш час термодинамічні методи дослідження залишаються одними з найбільш надійних і ефективних методів вивчення обміну речовин, енергії, які відбуваються в живих організмах, реакторах, системах.

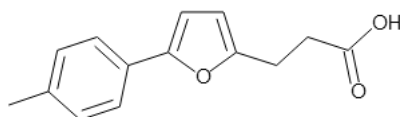


Рис. 1. Структурна формула 3-[5-(4-метилфеніл)фуран-2-іл]пропанова кислота

У даному дослідженні вивчали температурну залежність розчинності 3-[5-(4-метилфеніл)фуран-2-іл]пропанової кислоти у 3 розчинниках: метил- та етилацетаті та ацетонітрилі. Розчинність сполук була визначена за допомогою гравіметричного методу. Температуру в експерименті підтримували стабільною з точністю до $\pm 0,1$ К. Розчинення відбувалось протягом 60 хвилин за умови постійного перемішування., відбір проб проводили після повного відстоювання та осадження речовини. Досліди були проведені з варіюванням температури шляхом як підвищення, так і зниження, з метою підтвердити, що встановилася рівновага у розчині.

Для наближення експериментальних даних, отриманих під час проведення дослідів, використовували лінійне рівняння.

$$\ln x = A + B/T$$

За допомогою параметрів $A = \Delta_{\text{sol}}S/R$ і $B = \Delta_{\text{sol}}H/R$, де $\Delta_{\text{sol}}S$ і $\Delta_{\text{sol}}H$ - це диференційні зміни ентропії та ентальпії розчинення досліджуваних кислот, розраховували їх термодинамічні характеристики (табл 1).

Табл.1. Термодинамічні величини розчинності досліджуваної речовини

Розчинник	T ₁ - T ₂ , К	Рівняння прямої	$\Delta_{\text{sol}}H$, кДж/моль	$\Delta_{\text{sol}}S$, Дж/моль·К
Метилацетат	275,5-302,0	$\ln x = (6,57 \pm 0,22) - (2824 \pm 64) \cdot 1/T$	$23,48 \pm 0,53$	$54,6 \pm 1,8$ Д
Етилацетат	296,5-305,0	$\ln x = (7,28 \pm 0,37) - (3087 \pm 112) \cdot 1/T$	$25,67 \pm 0,93$	$60,5 \pm 3,1$
Ацетонітрил	295,8-305,5	$\ln x = (3,39 \pm 0,45) - (2333 \pm 136) \cdot 1/T$	$19,4 \pm 1,1$	$28,2 \pm 3,7$

Отримані термодинамічні параметри є важливим джерелом інформації про процес розчинення 3-[5-(4-метилфеніл)фуран-2-іл]пропанової кислоти у метил-, етилацетаті та ацетонітрилі, що можуть бути використані для удосконалення виробничих процесів та підвищення якості та ефективності використання речовини для синтезу інших органічних різноманітних сполук, у тому числі фармацевтичних препаратів.

[1] Koca M, Servi S, Kirilmis C, et al. Synthesis and antimicrobial activity of some novel derivatives of benzofuran: part 1. Synthesis and antimicrobial activity of (benzofuran-2-yl)(3-phenyl-3-methylcyclobutyl) ketoxime derivatives. Eur J Med Chem. 2005;40(12):1351–1358. doi:10.1016/j.ejmech.2005.07.004

[2] Kirilmis C, Ahmedzade M, Servi S, et al. Synthesis and antimicrobial activity of some novel derivatives of benzofuran: part 2. The synthesis and antimicrobial activity of some novel 1-(1-benzofuran-2-yl)-2-mesitylethanone derivatives. Eur J Med Chem. 2008;43(2):300–308. doi:10.1016/j.ejmech.2007.03.023

[3] Chand K, Rajeshwari HA, Hiremathad A, et al. A review on antioxidant potential of bioactive heterocycle benzofuran: natural and synthetic derivatives. Pharmacol Rep. 2017;69(2):281–295. doi:10.1016/j.pharep.2016.11.007

[4] Rahimzadeh N, Alizadeh M, Ghaemmaghami Hezaveh SJ. Estimated bioaccessibility to 5-hydroxymethylfurfural from frequently consumed dried fruits in Iran. J Chem Health Risks. 2018;4(3). doi:10.22034/jchr.2018.544071

[5] Yan FL, Wang AX, Jia ZJ. Benzofuran derivatives from ligularia stenocephala. J Chin Chem Soc. 2004;51(4):863–868. doi:10.1002/jccs.200400130

СИНТЕЗ ТА ОЦІНКА АНТИМІКРОБНОЇ АКТИВНОСТІ АНАЛОГІВ АЛКАЛОЇДІВ ПУЛЬМОНАРИНУ

Музичка Л. В.¹, Бойко І. О.², Вринчану Н. О.², Смолій О. Б.¹

¹ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, м. Київ, Україна

² ДУ «Інститут фармакології та токсикології НАМН України», м. Київ, Україна
liubovmuzychka@gmail.com

На сьогодні стійкість бактерій до антибіотиків є однією з глобальних проблем людства через адаптацію мікробів до антибактеріальних засобів. Відомо, що більшість бактеріальних інфекцій викликані біоплівкою. Тому розробка та пошук біоактивних сполук, здатних інгібувати утворення біоплівки та запобігати інфекції, є вкрай важливим та актуальним завданням медичної та фармацевтичної хімії. Природні продукти морського походження останнім часом стали важливим джерелом антибактеріальних засобів для боротьби як з планктонними, так і з біоплівковими формами мікроорганізмів. Прикладом таких біоактивних сполук серед похідних бромотирозину є алкалоїди пульмонарину *Pulmonarin A* та *B*.

З метою пошуку перспективних сполук з антимікробною активністю щодо планктонних клітин та біоплівок бактерій були отримані нові похідні *Pulmonarin B* **1a-c** шляхом хімічної модифікації синтетично доступного метилового естера 3,5-дибромо-4-гідроксифенілоцтової кислоти (Рис.1).

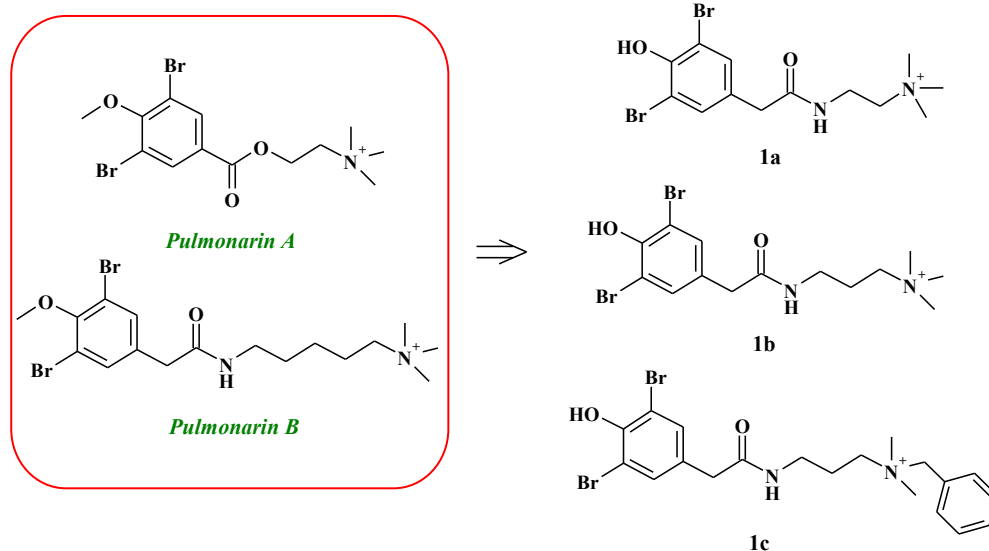


Рис. 1. Структури алкалоїдів пульмонарину та їх синтезованих аналогів

Антимікробну активність синтезованих аналогів пульмонарину **1a-c** досліджували шляхом визначення їх мінімальної інгібуючої концентрації (МІК) щодо клінічних штамів грампозитивних (метицилінрезистентний *Staphylococcus aureus* 222 – MRSA) та грамнегативних (*Pseudomonas aeruginosa* 449) бактерій.

Отримані результати показали, що досліджувані сполуки **1a-c** не виявляють антибактеріальної активності, МІК сполук **1b,c** щодо *S. aureus* 222 становить >200 мкг/мл, МІК сполуки **1a** – 200 мкг/мл. Синтезовані похідні 3,5-дибромофенілоцтової кислоти також не пригнічують ріст та розмноження планктонних клітин синьогнійної палички – *P. aeruginosa* 449, МІК усіх досліджуваних сполук – >200 мкг/мл.

Результати досліджень антибіоплівкової активності синтезованих аналогів пульмонарину **1a-c** будуть опубліковані найближчим часом.

Робота виконана за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України в рамках проєкту 2021.01/0022.

ОСОБЛИВОСТІ МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНОЇ ІДЕНТИФІКАЦІЇ ПІКІВ В ГАЗОВІЙ ХРОМАТОГРАФІЇ БЕНЗИНОВИХ ФРАКЦІЙ, ОТРИМАНИХ ВНАСЛІДОК ПІРОЛІЗУ ВЖИВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН

Липко Ю. В.¹, Руднєва К. Є.², Полюжин І. П.¹, Пиш'єв С. В.¹

¹Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

² Національний науковий центр «Інститут судових експертиз», Харків, Україна

yurii.v.lypko@lpnu.ua

Як відомо [1], ідентифікація піків в газовій хроматографії складних вуглеводневих сумішей є непростим завданням навіть при використанні мас-спектрометричного детектування (MSD). Зокрема при хроматографічному дослідженні складу рідких продуктів піролізу вживаних автомобільних шин (РППВАШ) в роботі [1] відзначають, що внаслідок великої кількості ізомерних вуглеводнів, які утворюються при піролізі, у багатьох випадках з допомогою MSD не вдалося здійснити однозначну ідентифікацію ізомерів. В роботі [1] наведено лише найбільш вірогідні ізомерні структури, визначені файловою системою пошуку мас-спектрів для 186 піків (80,2 % від площ усіх піків). Необхідно відзначити, що при ретельному розгляді цих результатів було виявлено 10 повторюваних назв речовин для різних часів утримування, тобто додаткові дані, зокрема індекси утримування, в цій MSD ідентифікації хроматографічних піків не було застосовано. Раніше [2] нами проведено хроматографічне дослідження фракції РППВАШ з температурою кипіння 140-200 °С, з використанням індексів утримування на основі баз даних NIST (<https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>)

З метою підвищення надійності ідентифікації піків на хроматограмах бензинових фракцій піролізу автомобільних шин подальші дослідження їх складу методом газової хромато-мас-спектрометрії були проведені у співпраці з Національним науковим центром «Інститут судових експертиз ім. Засл. проф. М. С. Бокаріуса» (м. Харків, <https://www.hniise.gov.ua/25-about.html>) з використанням приладу Shimadzu GC-MS-QP 2020 (<https://www.shimadzu.eu/gcms-qp2020-0>) з програмним забезпеченням LabSolutions Insight™ (<https://www.ssi.shimadzu.com/products/liquid-chromatograph-mass-spectrometry/lc-ms-software/labsolutions-insight/index.html>) обладнаного капілярною колонкою марки Rtx-5MS (фірма Restek (<https://www.restek.com/global/en>)) з 5% дифеніл 95 % диметил полісілоксаном як стаціонарною фазою низької полярності. Параметри хроматографічної колонки: довжина - 30 м, внутрішній діаметр – 0,25 мм, товщина плівки стаціонарної фази – 0,25 мкм (каталог - <https://www.restek.com/global/en/p/12623-124>). Температурна програма колонки: ізотерма 32°C протягом 5 хв, далі 2 град./хв до 60°C, далі 30 град./хв до 270°C, ізотерма 270°C протягом 8 хв. Досліджувані проби були паровою фазою над відповідними фракціями РППВАШ, яка об'ємом біля 1 мкл інжектувалася у випарник хроматографа з температурою 250°C, що працював у режимі поділу інжекції (split mode) з співвідношенням 1:30.

В результаті використання ідентифікації основі мас-спектрів з доповненням індексами утримування та температурами кипіння із загальної кількості 269 піків встановлено належність певним вуглеводням 71 піку (60.5 % від суми площ усіх піків) без повторень назв сполук, що іноді початково пропонувалися MSD ідентифікацією.

1. Pakdel, H., & Roy, C. (1994). Simultaneous gas chromatographic—fourier transform infrared spectroscopic—mass spectrometric analysis of synthetic fuel derived from used tire vacuum pyrolysis oil, naphtha fraction. *Journal of Chromatography A*, 683(1), 203–214. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(94\)89117-6](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(94)89117-6)

2. Полюжин І., Колобич С., Присяжний Ю., Червінський Т., Пиш'єв С., Філобок В. Склад рідкої фракції термолізу автомобільних шин. – X Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафто-газопереробній та нафтохімічній промисловості» (APGIP-10): зб: тез доповідей. (18-23 травня 2020 року, Львів, Україна, Національний університет «Львівська політехніка») – 384 с. - С.334-337.

THERMOCHEMICAL DETERMINATION OF EXCESS ENERGIES IN ORGANIC NITROGEN-CONTAINING HETEROCYCLIC COMPOUNDS

*Kostiuk R. R.*¹, Gorak Y. I.², Sobechko I. B.¹

¹Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

²Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine

Rostyslav.R.Kostiuk@lpnu.ua

The experimentally determined enthalpy of combustion (formation) of an organic compound in the condensed state is one of the main thermochemical characteristics that contains information about the energy of intra- and intermolecular interaction. The enthalpy of vaporization (evaporation and sublimation) of substances is an integral part of the enthalpy of formation of a compound in the condensed state and contains information about the energy of intermolecular interaction. A joint analysis of these characteristics allows us to identify theoretically important patterns of mutual influence of atoms in molecules.

The computational semi-empirical methods for determining the thermodynamic characteristics of organic compounds, which are based on a significant amount of accumulated experimental material and have recently become widespread, in particular, the method of additive schemes, allow in many cases to make correct extrapolation calculations of the thermochemical characteristics of unexplored substances. It is obvious that even with a monotonous change in the composition of molecules in a homologous series, a sudden change in the property may occur, which is associated with the realization of a favorable arrangement of functional (especially polar) groups. In some cases, such anomalous phenomena can be predicted, but it is not possible to quantify the change in the energy characteristics of a substance. Therefore, it is useful to compare experimental and calculated values in order to identify discrepancies in these characteristics, which (if the experimental value is reliable) may indicate the presence of additional intra- or intermolecular interactions in a given compound that, in principle, could not be taken into account in additive schemes.

When analyzing the enthalpies of formation in the gaseous state and evaporation of nitrogen-containing heterocyclic compounds studied in our laboratory, it was found that:

- Existence of stress, stabilization and resonance energies in the gaseous state for pyrrole derivatives ($E=257.7\pm 5.6$ kJ/mol); for esters of 6-methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylic acid ($E=-22.5\pm 3.1$ kJ/mol).
- The existence of the energies of dipole-dipole interactions and hydrogen bonding for pyrrole derivatives ($E=25.2\pm 3.5$ kJ/mol); for esters of 6-methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylic acid ($E=50.0\pm 6.31$ kJ/mol).

ВПЛИВ 1-ДОДЕЦИЛОКСИКАРБОНІЛМЕТИЛПІРИДИНІЙ ХЛОРИДУ НА МОРФО-ФІЗІОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОРОСТКІВ НАСІННЯ ПШЕНИЦІ

Рогальський С. П.¹, Тарасюк О. П.¹, Булко О. В.², Льошина Л. Г.²

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Київ, Україна

²Інститут клітинної біології та генетичної інженерії НАН України, Київ, Україна

e-mail: sergey.rogalsky@gmail.com

Онієві солі (ОС) належать до окремого класу водорозчинних гербіцидів і регуляторів росту рослин, які набувають зростаючої популярності в агрохімічному секторі. Широке комерційне застосування знайшли такі сполуки, як 2-хлороетилтриметиламоній хлорид і 1,1'-диметилпіперидиній хлорид, які є ретардантами антигіберелінової дії. Результати недавніх досліджень засвідчили можливість варіювання біологічної активності ОС в широких межах комбінуванням катіонів та аніонів різної будови. Зокрема, описано нові регулятори росту рослин з підвищеною ефективністю на основі солей 2-хлороетилтриметиламонію, які містять в якості аніона кислотні залишки біологічно активних кислот, в тому числі комерційних феноксильних гербіцидів. Введення до складу ОС катіонів з довгими алкільними замісниками надає сполукам широкого спектру антимікробної активності проти грам-позитивних і грам-негативних бактерій, грибів та біоплівки. В цілому, іонна природа ОС дає можливість отримувати широкий набір нових перспективних засобів захисту рослин комплексної дії, які можуть поєднувати властивості гербіцидів, фунгіцидів, репелентів і т. д. В той же час в літературі обмаль даних стосовно ріст-стимулюючої активності іонних сполук на рослинні культури. Слід зазначити, що довголанцюгові ОС з високою біологічною активністю можуть мати високу фітотоксичність і відповідно пригнічувати ріст і розвиток рослин. З цієї точки зору значний інтерес представляють ОС, які містять полярні естерні групи у складі вуглеводневих замісників. Відомо, що такі сполуки мають значно меншу токсичність у порівнянні з нефункціоналізованими аналогами, зберігаючи при цьому достатній рівень антимікробної активності.

У цій роботі синтезовано довголанцюгову піридинієву сіль, функціоналізовану естерною групою – 1-додецилоксикарбонілметилпіридиній хлорид і досліджено ріст-стимулюючу активність сполуки на проростки зерен пшениці.

Функціоналізовану піридинієву сіль синтезували за схемою 1. Суміш 5 г (0.06 моль) піридину і 18.5 г (0.07 моль) додецилхлорацетату перемішували за температури 100 °С впродовж 6 год. Після охолодження реакційної суміші до кімнатної температури отриманий твердий продукт очищували перекристалізацією з етилацетату.

1-додецилоксикарбонілметилпіридиній хлорид ($\text{PyrCH}_2\text{COOC}_{12}\text{-Cl}$)

Тверда аморфна сполука світло-коричневого кольору, т. пл. 71-73 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ = 0.87 (т, J = 6.6 Гц, 3H, CH_3), 1.25 (м, 18H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9$), 1.61 (м, 2H, OCH_2CH_2), 4.19 (т, J = 7.0 Гц, 2H, OCH_2), 6.18 (с, 2H, NCH_2), 8.06 (т, J = 6.9 Гц, 2H, $\text{C}_3\text{-H}$, $\text{C}_5\text{-H}$), 8.5 (т, J = 7.8 Гц, 1H, $\text{C}_4\text{-H}$), 9.32 (д, J = 7.3 Гц, 2H, $\text{C}_2\text{-H}$, $\text{C}_6\text{-H}$).

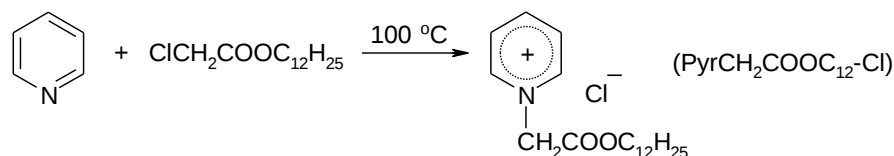


Схема 1. Синтез піридинієвої солі $\text{PyrCH}_2\text{COOC}_{12}\text{-Cl}$

Насіння пшениці (*T. aestivum* L., сорт «Подільська», Україна) пророщували гідропонним методом в чашках Петрі діаметром 10 см, які містили водні розчини

$\text{RuTCH}_2\text{COOC}_{12}\text{-Cl}$ з концентраціями 0.001%, 0.01% і 0.1%. Контрольні зразки отримували пророщуванням насіння в середовищі дистильованої води. Інкубування зерен проводили в темному місці за температури 25 °C і вологості повітря 70-90%. Після проростання насінин їх переносили на денне освітлення. Розмір кореня (L) і довжину ростка (l) визначали на 7-й день. Пігменти і флавоноїди екстрагували 1 мл етанолу (70%) з 0.1 г подрібненого і просіяного через сито (розмір пор 1.5 мм) сухого матеріалу за 24 °C впродовж 24 год. Концентрацію хлорофілів (C_a і C_b) та каротиноїдів ($C_{кар}$) (визначали на спектрофотометрі FLUOstar® Omega (Німеччина) у фотометричному режимі на довжинах хвиль 470, 649 і 665 нм. Загальний вміст флавоноїдів ($C_{фл}$) визначали спектрофотометричним методом з використанням комплексоутворення з хлоридом алюмінію на довжині хвилі 415 нм. Комплекс рутину з хлоридом алюмінію використовували як еталон.

Результати вимірювань морфологічних характеристик проростків насіння пшениці наведено в таблицях 1 і 2. Обробка насіння розчинами $\text{RuTCH}_2\text{COOC}_{12}\text{-Cl}$ з концентрацією 0.1% спричиняє суттєве зменшення ростових показників пагонів і коренів, маси рослин, а також синтезу пігментів. В той же час, розчини сполуки з концентраціями 0.001% і 0.01% посилюють ріст рослин, збільшують масу та їх розміри (рис. 1). Зокрема, у пагонів, вирощених на розчинах з концентраціями 0.01% і 0.001%, встановлено збільшення сирової маси в зеленій частині рослин на 13% і 30% відповідно у порівнянні з контрольними зразками. Максимальне збільшення довжини пагонів (на 15%) і коренів (на 19%) встановлено для концентрацій $\text{RuTCH}_2\text{COOC}_{12}\text{-Cl}$ 0.001% і 0.01% відповідно. Крім того, спостерігалось посилення проростання насіння для розчинів усіх досліджених концентрацій (табл. 1).

Таблиця 1. Проростання насіння пшениці після обробки $\text{RuTCH}_2\text{COOC}_{12}\text{-Cl}$

Зразок	Концентрація, %	Проростання, % від контролю	Довжина пагона, % від контролю	Довжина кореня, % від контролю	Кількість коренів, % від контролю
1	0.1	104±7.8	71.1±11.2	59.6±12.9	76.7±9.5
2	0.01	119.8±10.1	105.5±9.9	80.9±11.2	115.8±11.3
3	0.001	108.6±9.9	115.3±10.6	107.5±9.5	106.2±10.8

Таблиця 2. Вплив $\text{RuTCH}_2\text{COOC}_{12}\text{-Cl}$ на масу та вміст води в клітинах проростків пшениці

Концентрація, %	Зелена маса			Коріння		
	Сира маса, % від контролю	Суха маса, % від контролю	Обводнення, %	Сира маса, % від контролю	Суха маса, % від контролю	Обводнення, %
0,1	94.6± 5.7	82.5±4.6	97.1±9.7	84,6± 10,7	71.5±14.4	89.1±13.6
0.01	113.16±8.5	109±7.1	96.9±12.4	113,16±8,5	102.6±7.1	96.9±11.2
0.001	129.3±9.9	118.3±7.9	101.8±14.4	129,3±9,9	124.6±7.9	100.5±14.7

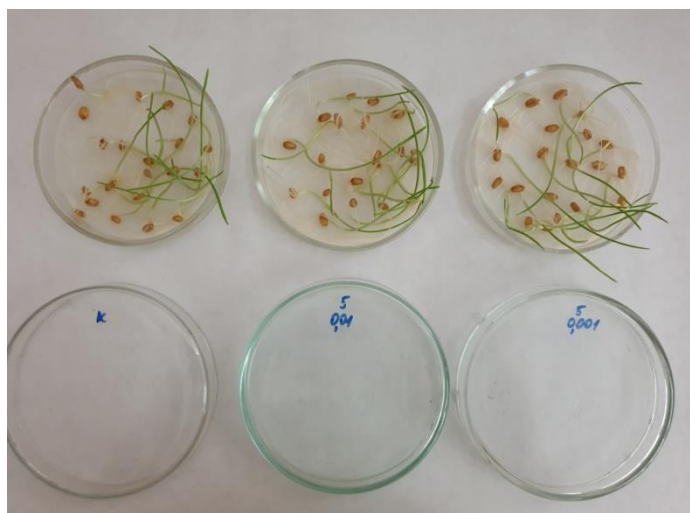


Рис. 1. Насіння пшениці через 7 діб пророщування: зліва направо – контрольні зразки і зразки, оброблені водними розчинами $\text{PyrCH}_2\text{COOC}_{12}\text{-Cl}$ з концентраціями 0.01% і 0.001%

Згідно з результатами спектрофотометричного аналізу, після 7 діб пророщування насіння на розчинах $\text{PyrCH}_2\text{COOC}_{12}\text{-Cl}$ з концентраціями 0.01% і 0.001% підвищувався вміст хлорофілів *a* і *b*, а також каротиноїдів у пагонах рослин (табл. 3). Це свідчить про позитивний вплив піридинієвої солі на фотосинтезуючу систему рослин. У рослин, які виростили в середовищі із концентрацією сполуки 0.1%, відношення сумарної кількості хлорофілів до кількості каротиноїдів було вдвічі більшим у порівнянні з контрольними зразками. Для рослин, оброблених розчинами піридинієвої солі з концентраціями 0.01% і 0.001%, ці показники не перевищували контрольні величини. Це свідчить про відсутність фізіологічного стресу в рослинах під впливом розчинів сполуки.

Основна кількість флавоноїдів синтезувалась у зеленій частині рослин. У пагонах, які виростили в середовищі із концентрацією $\text{PyrCH}_2\text{COOC}_{12}\text{-Cl}$ 0.1%, кількість флавоноїдів була співставна з контрольними зразками. Обробка насіння розчинами сполуки 0.01% і 0.001% збільшувала кількість флавоноїдів на 60% і 40% відповідно.

Таблиця 3. Вплив $\text{PyrCH}_2\text{COOC}_{12}\text{-Cl}$ на пігментний склад та кількість флавоноїдів у проростків насіння пшениці

Концентрація, %	C_a , мг/г	C_b , мг/г	$C_{\text{кар}}$, мг/г	$C_{\text{фл}}$, мг/г (зелена частина)	$C_{\text{фл}}$, мг/г (коріння)
0 (контроль)	7.13 ± 1.71	2.94 ± 0.54	38.74 ± 8.11	2.34 ± 0.8	0.11 ± 0.08
0.1	4.97 ± 0.93	2.64 ± 0.63	18.48 ± 3.14	2.14 ± 0.72	0.1 ± 0.04
0.01	9.47 ± 1.22	3.67 ± 0.79	68.32 ± 6.76	3.91 ± 0.34	0.21 ± 0.09
0.001	7.86 ± 1.45	3.74 ± 0.23	48.73 ± 5.92	3.26 ± 0.83	0.19 ± 0.06

В цілому, результати проведених досліджень свідчать про значне покращення морфо-фізіологічних характеристик проростків насіння пшениці після їх обробки водними розчинами піридинієвої солі $\text{PyrCH}_2\text{COOC}_{12}\text{-Cl}$ з концентраціями 0.01% і 0.001%. Ріст-стимулюючий ефект сполуки проявляється в покращенні проростання рослин, збільшенні їх маси, довжини пагонів і кількості коренів. Крім того, піридинієва сіль у вказаних концентраціях має позитивний вплив на фотосинтетичні характеристики пагонів пшениці, який проявляється у посиленні синтезу хлорофілів і каротиноїдів. При цьому співвідношення пігментів залишається на рівні контрольних показників, що свідчить про стабільність первинних процесів фотосистеми II.

ХАЛЬКОГЕНОГАЛОГЕНУВАННЯ ІНТЕРНАЛЬНИХ АЛІТІОХІАЗОЛІНОНІВ

Кут Д. Ж.¹, Кут М. М.¹, Онисько М. Ю.¹

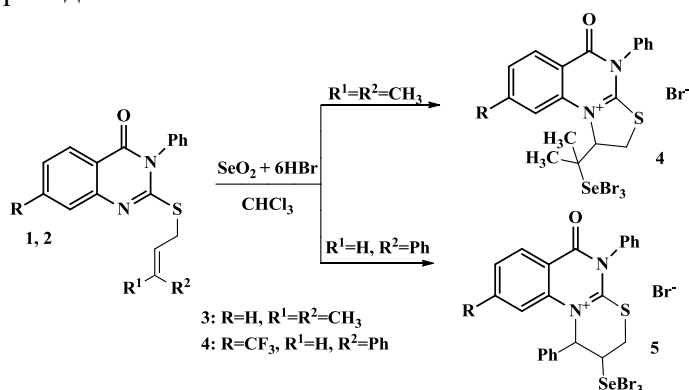
¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Ужгород, Україна

e-mail: diana.kut@uzhnu.edu.ua

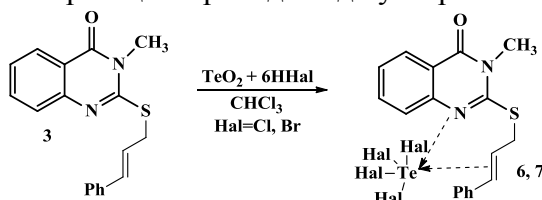
Метод електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації є ефективним для одержання конденсованих похідних хіназоліну, які володіють цінними біологічними активностями. Напрямок гетероциклізації найчастіше залежить від наступних факторів: поляризації ненасиченого зв'язку, природи нуклеофільного центру, стеричних ефектів та природи електрофільного реагенту. Використання для електрофільної циклізації галогенідів селену та телуру відкриває нові синтетичні можливості, пов'язані із синтезом біоперспективних селено(телуро)вмісних гетероциклів. Тому метою нашого дослідження є встановлення закономірностей реакцій електрофільної гетероциклізації 3-метил(феніл)-2-диметилаліл(цинаміл)тіохіназолін-4(3H)-онів під дією халькогенгалогенідів.

Об'єктами для дослідження регіохімії процесу гетероанелювання було обрано диметилалільний **1** та цинамільний тіоетери **2**, **3** хіназоліну. У структурі вихідних сполук є алкенільний фрагмент з кратним зв'язком та додатковий нуклеофільний центр атом нітрогену, які створюють передумови для анелювання додаткового циклу до хіназоліну.

У реакціях халькогеногалогенування досліджуваних тіоетерів **1**, **2** у більшості випадків виділити та ідентифікувати індивідуальні речовини не вдалося. Найбільш оптимальними умовами селенобромовання інтернальних тіоетерів **1**, **2** виявилось використання хлороформу, як розчинника та кімнатна температура. В результаті реакції тіоетеру **1** з тетрабромідом селену виділено продукт анелювання 1-(2-(di(λ^2 -bromaneylidene)bromo- λ^6 -selaneyl)propan-2-yl)-5-oxo-4-phenyl-1,2,4,5-tetrahydrothiazolo[3,2-a]quinazolin-10-ium ангулярної будови **4**, а у випадку цинамільного тіоетеру **2** – тіазинохіназоліній бромід **5**.



Використання тетрагалогенідів телуру в реакції з цинамільним тіоетером **3** у хлороформі змінює напрямок реакції і приводить до утворення комплексів **6**, **7**.



Отже, селенобромовання 3-метил(феніл)-2-диметилаліл(цинаміл)тіохіназолін-4(3H)-онів відбувається регіоселективно із анелюванням тіазольного або тіазинового циклів до остова хіназоліну. Натомість, при заміні селену в електрофільному реагенті на телур реакція гетероанелювання не відбувається, а утворюються молекулярні комплекси.

ТЕОРЕТИЧНІ ІЧ СПЕКТРИ МАЛЕЇНАТНИХ π -АЦИДОАКВАКОМПЛЕКСІВ Cu^+ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ

Курасова Ю. Д., Осокін Є. С., Полонський В. А., Варгалюк В. Ф.
Дніпровський національний університет ім. О. Гончара, Дніпро, Україна
osokin@cf.dnu.dp.ua

Раніше було встановлено, що у водному розчині можуть утворюватись стабільні малеїнатні π -ацидоаквакомплекси $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})]$ [1]. Але і досі не має чіткого уявлення про реальну структуру таких комплексів. Одним із методів встановлення структури металоорганічних сполук є інфрачервона спектроскопія. Тому представляло інтерес розрахувати та інтерпретувати інфрачервоні спектри для комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$, $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})]$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{HM}^-)]$, $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{M})]$ для порівняння.

Метою даної роботи було проведення розрахунку коливального інфрачервоного спектру для π -комплексів складу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$, $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})]$, $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{HM}^-)]$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{M})]$. Методика проведення квантово-хімічних розрахунків наведена в роботах [1, 2].

Розрахунки ІЧ спектрів показали, що більшість комплексів має подібні смуги поглинання, але є і деякі відмінності. Наприклад для комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$ (рис. 1) на відміну від інших спостерігається досить інтенсивна смуга поглинання в області 2759 cm^{-1} , яка викликана коливанням водневого зв'язку між молекулою води у внутрішній координаційній сфері комплексу та депротонованої карбоксильної групи малеїнової кислоти. Коливання другого міжмолекулярного водневого зв'язку між молекулою води та протонованою формою карбоксильної групи лежить в області 3633 cm^{-1} . Таке коливання можна інтерпретувати як $\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OOC}$. Для комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})]$ не спостерігається такого інтенсивного коливання як для $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$ (рис. 1), оскільки комплекс $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})]$ не має депротонованої карбоксильної групи та має лише один міжмолекулярний водневий зв'язок зі смугою поглинання в області 3544 cm^{-1} .

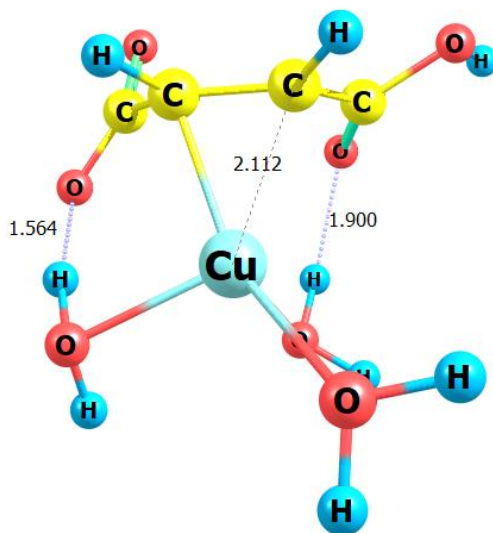


Рис. 1. π -комплекс $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$

Було показано, як особливості будови комплексів впливають на коливання $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку малеїнової кислоти в якості ліганду. Для комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$ коливання $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку відбувається в області 1527 cm^{-1} , а для $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})]$ в області 1552 cm^{-1} . Для порівняння були розраховані ІЧ спектри для комплексів Cu^+ з однією молекулою води у внутрішній координаційній сфері $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{HM}^-)]$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{M})]$, для яких коливання $\text{C}=\text{C}$ -фрагменту складало – 1558 та 1582 cm^{-1} , відповідно. Тобто, видно, що смуги поглинання комплексів з депротонованою карбоксильною групою мають менші значення

хвильового числа. Також видно як впливає кількість молекул води на смуги поглинання. Наприклад зі збільшенням молекул води у внутрішній координаційній сфері значення хвильового числа для коливання C=C-групи має більші значення. Для комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{HM}^-)]$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{M})]$ чітко спостерігається слабоінтенсивні дифракційні коливання σ -зв'язку $\text{Cu}^+-\text{H}_2\text{O}$ в областях 407 та 448 см^{-1} , відповідно. Для комплексів з трьома молекулами води такого чіткого розмежування не має. Для всіх комплексів спостерігається коливання π -зв'язку Cu^+ з одним атомом Карбону: $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})] - 556\text{ см}^{-1}$; $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})] - 520\text{ см}^{-1}$.

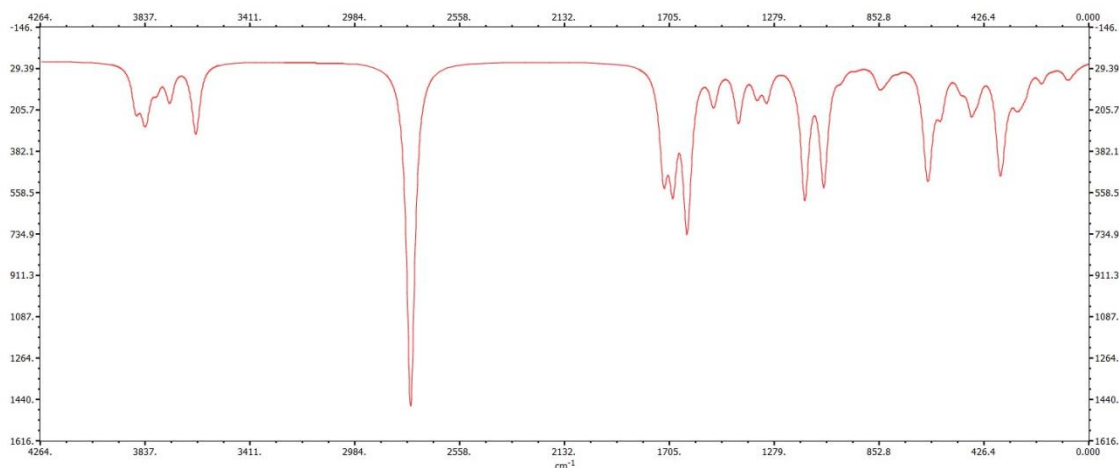


Рис. 2. Розрахунковий ІЧ спектр π -комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$

В подальшому проведені теоретичні розрахунки будуть порівнюватись з експериментальними ІЧ-спектрами, що дасть можливість підтвердити структуру досліджуваних π -комплексів.

Список літератури

1. Features of $(d\pi-p\pi)$ -binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution / V. F. Vargalyuk, Y. S. Osokin, V. A. Polonsky, V. N. Glushkov // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Vol. 27. – P. 148–157.
2. Vargalyuk V. F. Formation of the π -complexes of copper atoms with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous medium / V. F. Vargalyuk, Y. S. Osokin, V. A. Polonsky // Journal of Chemistry and Technologies. – 2020. – Vol. 28, No. 2. – P. 153–160.

СИНТЕЗ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ОСНОВІ ω-ГІДРОКСИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА ЇХ ЛАКТОНІВ

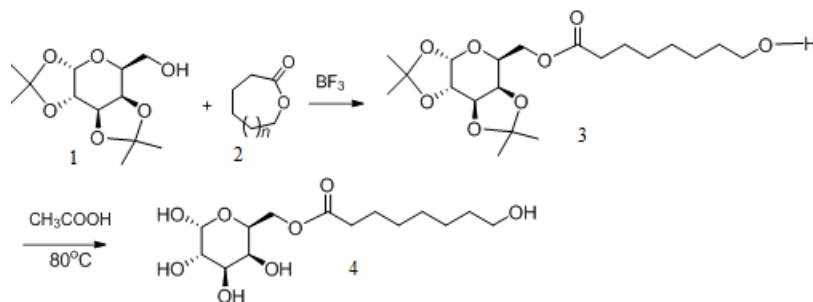
Кузнецова К. І., Флейчук Р. І., Гевусь О. І.
Національний університет «Львівська політехніка»
Kateryna.I.Kuznetsova@lpnu.ua

Сахаридовмісні ПАР у зв'язку з високою біотолерантністю знаходять все ширше застосування у фармацевтичній промисловості та при виготовленні санітарно-гігієнічних та косметичних засобів. Враховуючи те, що нами розроблено ефективний метод синтезу гідроксикарбонівих кислот, викликало практичний інтерес застосувати їх для одержання ПАР.

У ряді робіт, виконаних на кафедрі органічної хімії Національного університету «Львівська політехніка», було показано, що сполуки, у яких роль гідрофільної складової виконує фрагмент сахариду, а ліпофільним блоком є залишок карбонової кислоти є ефективними поверхнево-активними речовинами [1]. Останнім часом також інтенсивно досліджується такий клас поверхнево-активних речовин, які містять спарені ліпофільні або гідрофільні блоки, так звані «Gemini-surfactants» - сурфактанти – близнюки.

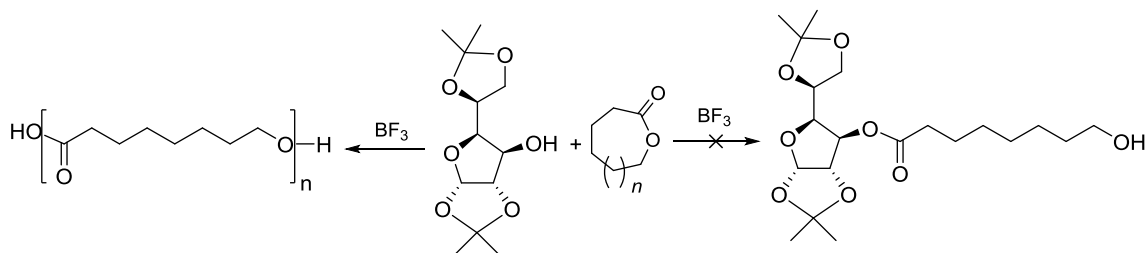
Реакцією діізопропіліденгалактопіранози з лактоном 8-гідроксикаприлової кислоти одержано сахаридовмісний естер цієї гідроксикислоти за первинною групою ОН захищеної галактози.

Схема 1

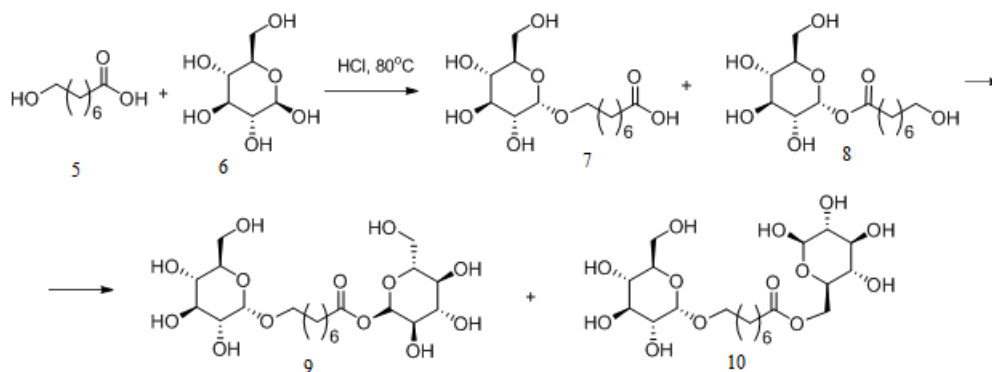


Спроби провести аналогічну реакцію з діізопропіліденглюкофуранозою до успіху не привели (схема 2). Ймовірно, що причиною цьому є стеричні затруднення біля вторинної групи ОН сахариду. Основною реакцією, яка відбувалася у вказаних умовах була полімеризація лактону. Вміст сахаридовмісного естеру у реакційній суміші був незначним і розділити продукти реакції не вдалось.

Схема 2



Проведено реакцію глюкози з 8-гідроксиоктановою кислотою (схема 3). При взаємодії цих сполук відбуваються декілька паралельно-послідовних реакцій. На початку взаємодії основною з них є алкілювання глікопіранози (6) за глікозидним гідроксильним первинною гідроксильною групою гідроксикислоти (5) з утворенням ω-сахаридовмісної кислоти. Остання вступає у послідовну реакцію естерифікації сахариду з утворенням сполуки (9), яка містить два сахаридних фрагменти, з'єднаних залишком гідроксикислоти [2].



Крім цієї реакції відбувається паралельна реакція етерифікації глюкофуранози гідроксикислотою ймовірно за первинною групою OH.

Встановити положення входження залишку гідроксикислоти для всіх речовин не вдалось, однак основним продуктом є невідновлюючий сахарид, тобто заміщення, в основному відбувається, за глікозидними гідроксильними групами.

Знято ізотерми поверхневого натягу для синтезованих сполук. (рис. 1).

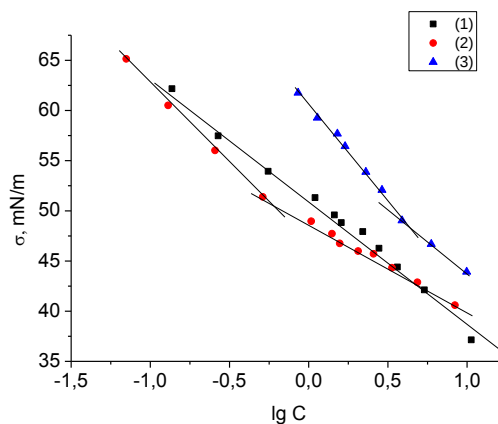


Рисунок 1. Ізотерми поверхневого натягу сахаридовмісних ПАР (1- для галактозовмісного ПАР 3; 2- для ПАР 4; 3-ПАР 9)

Таким чином, реакцією гідроксикаприлової кислоти та каприлолактону з глюкофуранозою та галактопіранозою одержано похідні сахаридів, які проявляють поверхневу активність, знижуючи поверхневий натяг на межі вода-повітря.

1. Вуйчик Л. Б. Синтез мономерів та ініціаторів на основі моно- та полісахаридів : автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук : 02.00.03 – органічна хімія / Лідія Богданівна Вуйчик ; Національний університет "Львівська політехніка". – Львів, 2009

2. Одержання сахаридовмісних поверхнево-активних речовин на основі 8-гідроксиоктанової кислоти» / К.І. Кузнецова, Р.І. Флейчук, О.І. Гевусь //Chemistry, technology and application of substances. Хімія, технологія речовин та їх застосування, 2019, Vol. 2, № 1., Р. 28–33 (DOI [10.23939/ctas2019.01.028](https://doi.org/10.23939/ctas2019.01.028))

POLYMER CHEMISTRY

APPLICATION OF POLYMER MODIFICATIONS TO EVALUATE THE RESPONSE OF NSIP- AND IPF-DERIVED FIBROBLASTS

Svitlana Tymetska^{1,2}, Natalia Janiszewska^{1,2}, Barbara Orzechowska³, Kamil Awsiuk^{1,4}, Jakub Rysz¹ and Joanna Raczowska^{1,4}

¹Jagiellonian University, Faculty of Physics, Astronomy and Applied Computer Science, The Marian Smoluchowski Institute of Physics, Łojasiewicza 11, 30-428 Kraków, Poland

²Jagiellonian University, Doctoral School of Exact and Natural Sciences, Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków, Poland

³Institute of Nuclear Physics Polish Academy of Sciences, Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków, Poland

⁴Jagiellonian Center of Biomedical Imaging, Jagiellonian University, Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków, Poland

e-mail: joanna.raczowska@uj.edu.pl

Idiopathic pulmonary fibrosis (IPF) and nonspecific interstitial pneumonia (NSIP), belong to the family of interstitial lung diseases. These two illnesses strongly mimic each other, they have similar clinical manifestations, thus the diagnostic process is long, complicated, and not always accurate, rendering proper treatment and strongly decreasing the prognosis for patients. Hence, there is a pressing imperative for developing expeditious and efficacious diagnostic techniques to discriminate among these maladies.

Lung fibroblasts in IPF and NSIP are surrounded by specific environments, characterized by increased stiffness, aberrant extracellular matrix (ECM) composition, and altered lung architecture. The underlying objective of this research was to investigate the effect of the polymer substrate's biological, physical, and topographical modification on the properties of IPF- and NSIP-derived fibroblasts, and search for the parameters enabling their identification. Soft and stiff polydimethylsiloxane (PDMS) was chosen for the basic substrates, the properties of which were subsequently tuned. To determine the impact of substrate topography on the growth of healthy and fibrotic fibroblasts, they were cultured on 3D regular and isotropic patterns. For this purpose, 3D PDMS substrates were prepared using two approaches. In the first one, porous structures were fabricated in PDMS material by incorporating sugar (normal or fine) or salt particles into the PDMS mixture, which were removed after solidification of the substrate. In the second approach, topographical patterns were prepared using soft lithographic molding of PDMS on SU-8 masters, fabricated using foil masks printed on a homebuilt photoplotter. As a result, 3D PDMS structures mimicking natural (Figure 1a) and, typical for IPF, honeycomb (Figure 1b) lung architectures were fabricated. The growth of cells on soft and stiff PDMS covered with proteins traced using fluorescence microscopy, confirmed an altered behavior of healthy and IPF- and NSIP-derived fibroblasts in response to the modified substrate properties, enabling their identification. In turn,

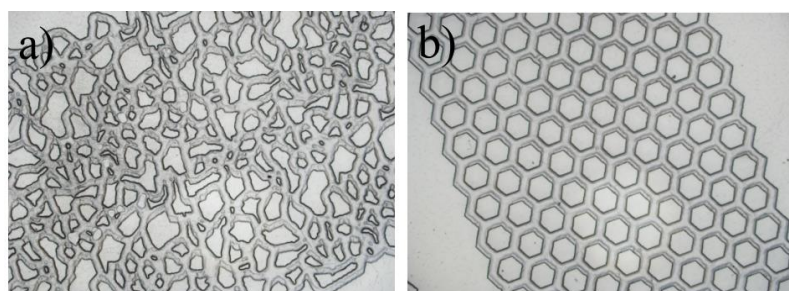


Fig. 1.(a) Isotropic and (b) honeycomb masters used to fabricate 3D structures by PDMS

differences in the mechanical properties of healthy and fibrotic fibroblasts, determined using atomic force microscopy working in force spectroscopy mode, as well as their growth on 3D-patterned substrates were not sufficient to discriminate between cell lines^{1,2}.

¹N. Janiszewska, S. Tymetska et al., *International Journal of Molecular Sciences* 23 (2022) 14714

²B. Orzechowska, et al. *International Journal of Molecular Sciences* 23 (2022) 2162

SUSTAINABLE INSULATION FOAMS FROM VEGETABLE OILS WITH RECYCLABILITY “ON DEMAND”

Demchuk Z., Cortez Guzman K., Saito T., Hun D.

Chemical Sciences Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 37830, USA
demchukz@ornl.gov

Polymer foams have been widely used as thermal insulation products due to their low cost, good insulation properties, and mechanical performance. Polymer insulation foams are primarily derived from petroleum because of the availability of feedstock, low prices, and established production methods. However, alternative feedstocks for polymer foams are being sought because of the high embodied carbon of petroleum-based materials. In particular, the use of renewable, bio-derived resources as starting materials in foam fabrication has been gaining attention.

In our study, we are developing a series of biobased polymer insulation foams that have lower embodied energy, low carbon content, and less environmental impact compared to petroleum-based thermoset foams. The insulation foams are synthesized using acrylated epoxidized vegetable oil and crosslinkers with 60% to 90% of renewable carbon content. Blowing agents with low toxicity and global warming potential are also utilized for foam formation to reduce the environmental impact. The resulting foams have high porosity values, improved thermal resistance, and low density. Moreover, we also pursued making the biobased polymer foams recyclable by the incorporation of dynamic covalent bonds in the polymer network. Life cycle assessments (LCAs) are used to evaluate the environmental impact and energy consumption of the designed polymer foams. The comparativeLCA model showed a significant reduction of carbon footprint (by 65 %) while introducing biobased feedstocks in foam formulation compared with petroleum-based insulation foams.

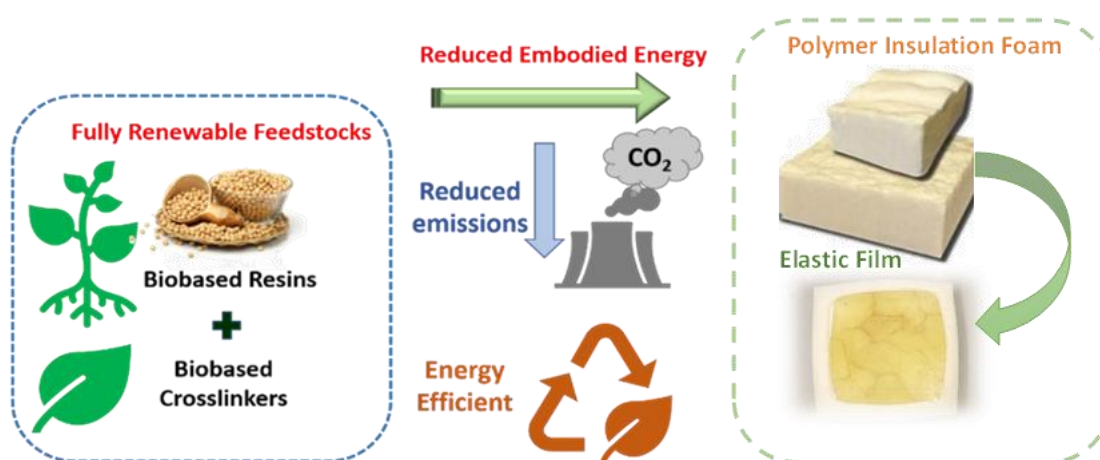


Fig. 1. The sustainable approach for the development of biobased insulation foams

СТВОРЕННЯ КОПОЛІМЕРНИХ ЩІТОК, ЧУТЛИВИХ ДО ДІЇ ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ, З МЕТОЮ ЗАСТОСУВАННЯ У ТКАНИННІЙ ІНЖЕНЕРІЇ

Шимборська Я. А.¹, Дончак В. А.¹, Стецишин Ю. Б.¹

¹Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

yana.a.shymborska@lpnu.ua

В останні десятиліття полімери, що здатні реагувати та змінювати свої властивості під впливом незначних змін у зовнішньому середовищі (таких як температура, вологість, світло, рН, електричне чи магнітне поле тощо), захоплюють все більше уваги дослідників. Галузями застосування таких матеріалів є медицина, матеріалознавство та промисловість. Нові тенденції у тканинній інженерії передбачають використання полімерних щіток, прищеплених до поверхні [1]. Проте потенціал таких полімерних покриттів у тканинній інженерії може бути обмежений в зв'язку з такими недоліками, як: невідповідна змочуваність поверхні, слабка зворотня реакція на дію чинника (наприклад, змочуваності на температуру), значення критичної температури розшарування далеко за межами фізіологічної температури, несподівана поведінка в буферних розчинах [2], недостатня біосумісність і токсичність для клітин, а також труднощі з десорбцією білків і відшаруванням клітин. Для вирішення цих проблем ключова стратегія передбачає заміну гомополімерів кополімерами в процесі синтезу полімерних покриттів.

У дослідженнях була використана радикальна полімеризація з перенесенням атому з метою синтезу кополімерних щіток, прищеплених до скляної поверхні і здатних реагувати на зміни температури та рН. Для досягнення даної мети нами було поєднано добре відомі мономерні, такі як: етиловий етер триетиленглікольмонометакрилату (OEGMA188), акриламід (ААм), 2-гідроксиетилметакрилат (HEMA) і N-ізопропілакриламід (NIPAM), що призвело до створення кополімерних щіток з бажаними властивостями:

- ☞ Кополімерна щітка на основі P(OEGMA188-co-AAm) з високим вмістом ААм в полімерному ланцюзі показувала підсилену відповідь змочуваності поверхні на зміну температури, а також «шизофренічну» поведінку змочуваності при різних значеннях рН [3];
- ☞ Поєднання OEGMA та HEMA призводило до зниження значення нижньої критичної температури розшарування (LCST) кополімерної щітки за умови низького вмісту HEMA, тоді як більш високий вміст HEMA впливав на природу самого переходу, замінюючи нижню критичну температуру розшарування на верхню (UCST);
- ☞ LCST очікувано зростала для кополімерної щітки на основі P(NIPAM-co-HEMA) з більш високим вмістом NIPAM, проте відбувалося повне блокування температурного переходу для еквімолярного співвідношення мономерів.

Крім того, результати культивування клітин та проведених тестів продемонстрували відсутність цитотоксичності кополімерних покриттів та їх здатність впливати на морфологію фібробластів при зміні температури. Таким чином, кополімерні щітки, синтезовані з використанням різних комбінацій та співвідношень добре відомих мономерів, характеризуються складною поведінкою змочуваності, що залежить від температури і рН та охоплює різноманітні переходи, в тому числі і «шизофренічні» явища.

Список використаних джерел:

- [1] Y. Shymborska et al., Chem. Rec. 2023, in press, DOI: 10.1002/tcr.202300217
- [2] Y. Shymborska et al., Colloid Polym. Sci. 2022, 300, 487, DOI: 10.1007/s00396-022-04959-1
- [3] Y. Shymborska et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 2023, 15, 8676, DOI: 10.1021/acsami.2c20395

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ ГІДРОГЕЛІВ НА ОСНОВІ ЖЕЛАТИНУ СТРУКТУРОВАНОГО ДИЕПОКСИДОМ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ

Майкович О. В.^{1,2}, Носова Н. Г.², Остапів Д. Д.³, Пасетто П.¹, Самарик В. Я.², Варваренко С. М.²

¹Інститут молекул і матеріалів Ле Ману, факультет науки і технологій, університет Ле Ману, 72085, м. Ле Ман, Франція

²Кафедра органічної хімії, інститут хімії і хімічних технологій, Національний університет «Львівська політехніка», 79013, м. Львів, Україна

³Інститут біології тварин НААН, 79034, м. Львів, Україна
olha.v.maikovich@lpnu.ua

В останні роки гібридні гідрогелі на основі природних полімерів (пектин, желатин, альгінат) отримують все більше уваги завдяки їхнім унікальним властивостям та потенціалу для застосування у медицині, фармації, біології, біотехнології та ін. Зважаючи на величезну кількість нових повідомлень про отримання та дослідження властивостей гідрогелів, ця тематика залишається актуальною. Особливе значення має інформація про властивості гідрогелевих медичних засобів, зокрема, в умовах максимально наближених до практичного застосування, що є ключовим пунктом у стратегії переходу до персоналізованої медицини, яка є найактуальнішою в наш час.

В роботі наведено результати експериментальних досліджень гідрогелів отриманих на основі желатину структурованого телехельним диєпоксидом поліетиленгліколю. Зразки синтезованих гідрогелів охарактеризовані методами сканувальної електронної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії. Здатність до набрякання желатинових гідрогелів вивчали у воді та різних модельних середовищах (фізіологічний розчин, рідина Рінгера, фосфатний буферний розчин, ексудат). Отримані результати задовольняють вимоги до гідрогелів в медичній галузі, а саме, ступінь набрякання у воді є в межах 400 – 500 %, в ексудаті 150 – 200 %. Механічні дослідження показали, що за оптимальних співвідношень одержані гідрогелеві матеріали є механічно стійкими та витримують навантаження на стиск до 70 кПа без руйнування та відновлюють початкову форму після деформування, що відповідає вимогам до гідрогелевих лікувальних пов'язок зовнішнього використання. Показано, що отримані зразки гідрогелів здатні сорбувати значні кількості лікарських препаратів різного спектру дії (знеболювальні – лідокаїн, новокаїн, диклофенак; кровоспинний – вікасол; антисептик – хлоргексидин) та вивільняти їх у середовища, що моделюють реальні. Дослідження деструкції желатинових гідрогелів у присутності протеолітичного ензиму – протеази, вказує на можливість їх деградування з вивільненням коротких пептидів і амінокислот, що сприяє регенеративним процесам у рані. Дослідження на клітинних культурах продемонстрували, що ні вихідні реагенти, ні синтезовані гідрогелі не проявляють токсичного ефекту.

Також показана можливість створення антисептичних гідрогелевих пов'язок на основі синтезованих зразків, які отримуються при насиченні гідрогелів хлоргексидином. За використання культур бактерій *Escherichia coli* та *Staphylococcus aureus* підтверджено антибактеріальні властивості гідрогелів. Ефективне пригнічування росту мікроорганізмів, завдяки вивільненню препарату з гідрогелю, спостерігається впродовж 7 діб.

З одержаних результатів можна зробити висновок, що гібридні гідрогелі на основі желатину та диєпоксиду поліетиленгліколю становлять собою групу матеріалів зі специфічними властивостями та надалі можуть бути представлені для виготовлення засобів контрольованого доставлення активних речовин, зокрема, у сфері персоналізованої медицини.

ВИГОТОВЛЕННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ ПЕТ-ОРГАНОГЛИНИ З ВИКОРИСТАННЯМ РЕОЛОГІЧНОГО АНАЛІЗУ

Марія Костенко^{1,2}, Юрій Стецишин², Мілан Крацалік¹

¹ Університет Йоганна Кеплера, Лінц, Інститут полімерних наук, Altenberger Str. 69, 4040
Лінц, Австрія

² Національний університет «Львівська політехніка», пл. Св. Юра, 3/4, 79013 Львів, Україна

Полімерні наноккомпозити проявляють складну структурну поведінку через фізичні та хімічні взаємодії між компонентами, такими як полімер та глина. Ці взаємодії можуть бути проаналізовані за допомогою реологічних досліджень. Реологічні властивості полімерних систем є важливими технологічними характеристиками, які визначають сферу застосування полімерних матеріалів та технологічний регламент виробництва композиційних матеріалів.

До цього часу характеристики текучості гетерогенних полімерних систем переважно описувалися через криві в'язкості. На відміну від звичайного реологічного аналізу, ми використовуємо підхід, заснований на визначенні коефіцієнта втрат, динамічного модуля та модуля втрат у певному діапазоні частот. Практичність цього підходу була експериментально підтверджена для полімерних наноккомпозитів з метою оцінки в'язкості системи та потоку при зсуві.

Глина вважається дешевим та перспективним матеріалом для армування полімерів. Модифікація глини відкриває можливості для створення однорідних полімерних композицій з необхідними реологічними властивостями. На поверхні наночастинок глини були сформовані полімерні щітки полібутилметакрилату та полібутилакрилату. Потім створено наноккомпозити, поліетилентерефталату (ПЕТ) з глиною, різної дисперсності наночастинок, залежно від природи модифікуючого агента, і проаналізовано зміни у фізичній структурі наноккомпозитів за допомогою сукупних реологічних параметрів.

Нами встановлено, що за допомогою запропонованого аналізу можливо отримати інформацію про поведінку деформації в структурі композитів. Оскільки розробка матеріалів на основі ПЕТ-органоглини пов'язана з високою складністю (пошук балансу між збільшенням міцності за рахунок твердих частинок і руйнуванням структури композиційного матеріалу в результаті побічних реакцій), ця методологія викликає певний інтерес для швидкого тестування полімерних композиційних матеріалів.

МОНОМЕРИ НА ОСНОВІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРІВ З ТЕМПЕРАТУРО-ІНДУКОВАНИМИ ПЕРЕХОДАМИ В ОБЛАСТІ ФІЗІОЛОГІЧНИХ ТЕМПЕРАТУР

* Чеботар А.¹, Воронов А.², Стецишин Ю.¹, Гаргай Х.¹, Дончак В.¹

¹Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

²Національний університет Північної Дакоти, Фарго, США

*E-mail: anastasiia.chebotar.xt.2020@lpnu.ua

На основі пальмової олії та саломасу (суміш гідрогенізованих рослинних олій) синтезовані нові мономери, які містять у своїй структурі акриламідний фрагмент і здатні вступати в реакції вільнорадикальної полімеризації.

Синтез мономерів проводили за реакцією наведеною на схемі 1, у середовищі тетрагідрофурану з використанням лужного каталізатора, вихід продуктів – 78-84 %.

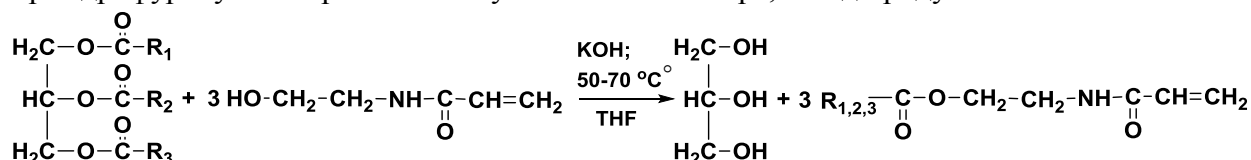


Схема 1. Синтез мономерів через реакцію переестерифікації (R_{1,2,3} – алкільні залишки, переважно, насичених жирних кислот пальмової олії та саломасу)

Структуру синтезованих мономерів підтверджено хімічним аналізом, ІЧ-Фур'є-та ПМР-спектроскопією. Отримані мономери нерозчинні у воді, але добре розчинні у полярних органічних розчинниках. Одержані в результаті їх полімеризації гомополімери та кополімери зі стиролом, внаслідок особливостей своєї будови, володіють ефектом внутрішньомолекулярної пластифікації, що зумовлює зниження температури склування (T_g)

цих полімерів до фізіологічних температур.

Таблиця 1. Експериментальні та розрахункові значення T_g для ряду полімерів, °C

Склад	T _{гексп.} °C	T _{г розрах.} °C
Стеариновий мономер	12-30	12,3
Пальмітиновий мономер	12-30	10,5
Еруковий мономер	> -18	7,6
Лінолевий мономер	-6	-6,2
Стеариновий мон.-Стирол	12-40	41
Пальмовий мон.- Стирол	12-30	44
Еруковий мон.- Стирол	-18	34,4

Оскільки переходи через T_g супроводжуються суттєвими змінами реологічних та механічних властивостей полімерів, такі полімерні системи з низькими температурними переходами можуть бути використані для створення матеріалів медичного призначення.

У таблиці 1 наведені експериментально визначені та розраховані за методом [1] значення T_g. З даних таблиці видно, що більшість з них задовільно корелюють між собою. Це відкриває можливості застосування цих полімерів у біомедичних дослідженнях, тканинній інженерії, а також розробці на їх основі біосенсорів та систем цілеспрямованої доставки ліків.

1. Van Krevelen, Dirk Willem, and Klaas Te Nijenhuis. Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Elsevier, 2009.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYACRYLATE AND POLYACRYLATE/SILICA MULTIFUNCTIONAL MEMBRANES

Zhyhailo M. M., Yevchuk I. Yu., Demchyna O. I.

Department of PhChFF InPOCC NAS of Ukraine, 79060, Lviv, Naukova Str., 3a, Ukraine

Zhygaylo@nas.gov.ua

Synthetic polyacrylate and polyacrylate/silica membranes have been the subject of intensive research in recent years. The use of membrane processes in various sectors of industry, medicine, and biotechnology is growing rapidly, and this stimulates the development of new types of membranes with various properties and operational characteristics.

This study presents the method of synthesis and properties of multifunctional membranes based on acrylic monomers (acrylonitrile, acrylic acid and sulfo group-containing monomer – 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid). Polymer structure was formed by UV-initiated polymerization in the presence of photoinitiator and *N,N'*-methylenebisacrylamide as a cross-linking agent.

Polyacrylate/silica membranes have been created from above-mentioned polymer matrices and silica domains formed as a result of the *in situ* sol-gel process of precursors (TEOS/MAPTMS). An addition of 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane (MAPTMS) into sol-gel composition provides formation of covalent linkage between polymeric and inorganic networks, which allows fabrication of the membranes with uniform distribution of components across the membrane.

The polyacrylate and polyacrylate/silica membranes were characterized by SAXS, FTIR, SEM, TGA, DSC, in order to confirm their chemical composition and analyze their structure and morphology. By means of X-ray spectroscopy fractal structure of the obtained polyacrylate/silica membranes was characterized, the domain sizes were approximately 0.131-0.161 nm. According to TGA measurement, investigated polyacrylate and polyacrylate/silica membranes are thermostable up to 250°C. The proton conductivity values of the obtained membranes are relatively high (they reach 10-30 mS/cm) and depend on the temperature and the content of sulfo monomer.

The adsorption activity of multifunctional membranes in the removal process of Co(II) and Ni(II) ions from aqueous solutions have been studied. The synthesized membranes exhibited high efficiency: up to 91.8 % removal of Co(II) and 89.7 % removal of Ni(II). The effect of pH of metal salt solutions on the efficiency of Co(II) and Ni(II) ions adsorption by the studied adsorbents was found: when pH increases till 6, the adsorption activity of the proposed membranes increases.

The suggested method is user-friendly and cost-efficient, the process proceeds at the ambient temperature, under atmospheric pressure, without the use of heavy metal catalysts. UV-derived polyacrylate and polyacrylate/silica membranes have a good potential to be used as proton-conducting materials and adsorbents.

Acknowledgements

Mariia Zhyhailo acknowledges German Academic Exchange Service (DAAD) for financial support (Research Grants for Doctoral Candidates and Young Academics and Scientists 2019/20, program ID 57440918).

ВПЛИВ АЕРОСИЛУ НА СТІЙКІСТЬ ПРИ ОПРОМІНЕННІ ПОЛІУРЕТАНУ ЯК МАТРИЦІ ТВЕРДОТІЛЬНОГО ЛАЗЕРНОГО ЕЛЕМЕНТА

Косянчук Л.¹, Бабкіна Н.¹, Антоненко О.¹, Безродний В.², Безродна Т.²

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, Київ 02160,

Україна, e-mail lkosyanchuk@ukr.net

Інститут фізики НАН України, пр. Науки, 36, Київ, 03028, Україна

Довговічність і ефективність генераційних властивостей лазерних елементів багато в чому визначаються фізико-хімічними властивостями полімерних матриць, зокрема, їх стійкістю до опромінення. Одними з ефективних таких матриць є поліуретани (ПУ). Багаточисленними дослідженнями було показано, що зростання вмісту їх жорсткого блоку, збільшення функціональності олігомерної складової (кількість ОН-груп на елементарний ланцюг) і використання олігоестердіолу приводить до більшої стійкості ПУ до опромінення.

Питанню стабілізації ПУ до дії опромінення присвячено достатня кількість робіт. В останні роки доволі інтенсивно проводяться дослідження матеріалів, що містять нанорозмірні частинки. Введення різної кількості наночастинок аеросилу А-300 впливає на спектральні та фотофізичні властивості ксантенового барвіника родаміна 6Ж, введеного в ПУА. Зростання вмісту нанонаповнювача (8 мас %) привело до покращення цих характеристик (зросло відношення мономер-димерного складу барвіника в полімерній матриці та квантовий вихід люмінесценції) [1]. Тому ми вважали за доцільне дослідити вплив кількості цього нанонаповнювача на фотостійкість поліуретанової матриці.

Методами ІЧ-спектроскопії, динамічного механічного аналізу досліджено вплив аеросилу А-300 в кількості 5 та 7 мас.% на фотоокислювальні процеси при опроміненні поліуретану на основі олігооксипропіленгліколю, толуїлендіізоціанату та триметилпропану для активних середовищ твердотільних лазерів.

За аналізом спектральних характеристик наповненого аеросилом А-300 ПУ прослідковано вплив нанонаповнювача на фотоокислювальні процеси в ПУ при його опроміненні. Показано, що введення А-300 уповільнює ці процеси. Найбільш це проявляється при його вмісті 7 мас%. Можливою причиною уповільнення фотоокислювальних та фотохімічних процесів в ПУ є утворення структурної сітки А-300 при такому наповненні, яка розсіює енергію опромінення та відповідно зменшує фотоокислювальні процеси в полімері.

Дослідження динамічного механічного аналізу (ДМА) показали деструктивний вплив дій УФ-випромінювання на ПУ зразки, що визначається незначним зниженням температури склування (T_g) та зменшенням модуля пружності (E'). Однак ПУ, які містять 5 та 7 мас.% А-300, мають значно меншу схильність до деструкцій після опромінення, ніж вихідна ненаповнена матриця. Аналіз в'язкопружної поведінки досліджених ПУ в області високоеластичності, де значення E' корелюють зі значенням густини хімічних зшивок, свідчить про те, що деструктивна дія опромінювання більш пов'язана з руйнуванням міжмолекулярних зв'язків в матеріалі, ніж хімічних зв'язків між вузлами зшивок. Для ПУ матриці з вмістом аеросилу 7 мас.% спостерігається суттєве зростання E' , що може бути наслідком утворення в системі просторової сітки самого наповнювача. Однак, після дії УФ-випромінювання значення E' значно знижується, і отже можна припустити, що опромінення ПУ матриці, що містить 7 мас.% А-300, може приводити до руйнування самої структурної сітки наповнювача. Такий ефект не спостерігається для опромінених ПУ матриць з меншою концентрацією аеросилу та в його відсутності.

Отримані результати вказують на можливий стабілізуючий ефект нанонаповнювача аеросилу А-300 на стійкість ПУ при його опроміненні ртутною лампою надвисокого тиску.

1. Безродна Т., Антоненко О., Косянчук Л., Рощин А., Безродний В., Негрійко А., Яскевець А. Доповіді НАН України, 2019; 7, 36-43.

ОДЕРЖАННЯ НОВИХ РЕЧОВИН ТА МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ СЕНСОРИКИ ХІМІЧНИХ ЗАБРУДНЕНЬ

Мироняк М. О., Кац А. А., Прилуцька Є. О., Коваленко В. Л., Ніколенко М. В.
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро,
Україна
email: mari.mironyak@gmail.com

В сьогоденнішніх реаліях у світі нагальною проблемою залишається експресна діагностика для ліквідації хімічного забруднення навколишнього середовища наслідків, що відбувається внаслідок збройних конфліктів, терористичних атак, аварій на виробництвах та об'єктах комунального господарства. Для вирішення даних проблем проводять дослідження супрамолекулярних сполук, що можуть бути основою для розробки сенсорних систем різноманітного типу: електрохімічних, флуоресцентних, люмінесцентних тощо, які дозволять експресно визначати наявність та концентрацію забруднювачів в ґрунті або питній воді. Для розробки таких сенсорних систем широко використовують різні сполуки, зокрема на основі поліоксометалатів та пошарових гідроксидів, з яких отримують неорганічні-органічні гібридні сполуки, що мають великий потенціал подальшого застосування у різних галузях.

Проблема одержання конкурентноспроможної хімічної продукції на вітчизняних підприємствах, замість її експорту, наразі залишається надзвичайно важливою. Нами проводяться дослідження по розробці наукових основ та методів синтезу ряду електроактивних новітніх супрамолекулярних речовин. Основне завдання таких досліджень полягає в пошуку шляхів одержання матеріалів із максимальною електроактивністю, як окисно-відновною, так і іонно-рухливою. Вирішення цієї задачі потребує всебічного вивчення механізмів процесів фізико-хімічних перетворень, що мають місце на різних стадіях синтезу багатокомпонентних матеріалів.

Нами проводиться комплексне експериментальне та теоретичне вивчення закономірностей процесів синтезу ряду нових електроактивних речовин з використанням способів інтеркаляції твердих фаз та синтезу супрамолекулярних комплексів. Зокрема розроблені активні речовини на основі гідроксидів нікелю із суттєво підвищеною питомою ємністю для використання в гібридних конденсаторах, нові супрамолекулярні речовини на основі поліоксометалатів та подвійно-шарових гідроксидів для сенсорики забруднювачів навколишнього середовища. Нові знання про хімічні процеси та властивості синтезованих речовин стануть науковим підґрунтям для їх створення і вдосконалення, вибору оптимальних умов синтезу, розробки раціональних технологій їх виробництва, а також використання в електрохімічних сенсорах та в накопичувачах електричної енергії імпульсної потужності. Всі ці напрацювання є особливо затребуваними для післявоєнного відновлення країни і розвитку вітчизняних технологій.

Колектив авторів проекту проводить систематичні дослідження закономірностей синтезу нових матеріалів з електрохімічною активністю, зокрема вперше запропоновано низку методів одержання електрохімічно високоактивних гідроксидів нікелю, вперше одержано низку подвійно-шарових гідроксидів нікелю та інших металів, інтеркальованих неорганічними та органічними аніонами. Одержані сполуки мають аніонообмінну електроактивність і можуть бути перспективними для використання в потенціометричних сенсорах. Автори проекту також мають певний досвід з синтезу електроактивних речовин на основі поліоксометалатів та їх використання для сенсорики органічних речовин. Синтезовано та досліджено властивості низки малорозчинних сполук сталого складу з асоціативним характером зв'язку.

Отримані результати матимуть подвійне використання, наприклад, в зв'язку з удосконаленням сучасних суперконденсаторів та хімічних джерел струму, а також електрохімічних сенсорів небезпечного хімічного забруднення, що безпосередньо пов'язано з питаннями технологічної та екологічної безпеки України.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MAGNETITE NANOPARTICLES WITH PEROXIDE-CONTAINING POLYMER SHELL AND NANOCOMPOSITES BASED ON THEM

Oleh Shevchuk¹, Vitalii Serdiuk², Natalya Bukartyk¹, Anatolii Borysiuk¹, Viktor Tokarev¹

¹Lviv Polytechnic National University, S. Bandery Str., 12, Lviv, 79013, Ukraine

²Mayo Clinic, 200 First St. SW, Rochester, MN 55905, USA

E-mail: oleh.m.shevchuk@lpnu.ua

Magnetite NPs with peroxide-containing polymer shells have been synthesized using the method of coprecipitation from the Fe (II) and Fe (III) salt mixture solutions in the presence of copolymer (PCC) of acryl amide, maleic anhydride and peroxide monomer 5-*tert*-butylperoxy-5-methyl-1-hexene-3-yne (PM). All the synthesized Fe₃O₄ NPs possess superparamagnetic properties, although their specific saturation magnetization gradually decreases with increasing concentration of peroxide-containing copolymer in a reaction mixture. Differential thermal analysis and magnetic measurements evidence that the interactions at magnetite core/polymer shell interface in NPs influence upon the properties of both the core and shell. The surface spin pinning effect caused by adsorbed copolymer reduces the value of specific saturation magnetization of Fe₃O₄ NPs synthesized in the presence of PCC. On the other hand, the thermal stability of the PCC deteriorates at the surface of Fe₃O₄ NPs compared to that of pure PCC due to the catalytic effect of mineral surface onto the PCC thermo-oxidation reactions.

The average sizes of Fe₃O₄ NPs estimated from the data of two different methods, namely, XRD analysis and magnetic properties measurement, are in a good consistency, both give similar results of 9-12 nm. DLS analysis and SEM images of Fe₃O₄ NPs synthesized in the presence of different amount of PCC evidence a tendency for Fe₃O₄ NPs toward self-association, while this tendency weakens with increasing concentration of the peroxide-containing copolymer.

The presence of the peroxide-containing polymer shell at the surface of Fe₃O₄ NPs makes it possible to apply them in obtaining polymer composite materials as a filler imparting magnetic properties and as a cross-linker simultaneously. The cross-linked composite films based on polyvinyl alcohol containing up to 20% of Fe₃O₄ NPs have been formed via radical curing initiated by the peroxide-containing polymer shell of Fe₃O₄ NPs. The cross-linking degree of the films gradually increases with curing time and can be essentially enhanced by adding a small number of vinyl monomers into the system. The resulting composite films are magneto-sensitive materials with rather high physico-mechanical properties which depend on cross-linking degree (tensile strength reaches 48-67 MPa and relative elongation – 4-21 %), a priori non-toxic and biocompatible, which makes them promising materials for various applications, e.g. for creating magnetic-controlled surgical instruments.

ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКУВАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНОЇ СУМІШІ ПОЛІУРЕТАНОВОГО ЕЛАСТОМЕРУ З ПОЛІВІНІЛХЛОРИДОМ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИМИ ПЛАСТИФІКАТОРАМИ

Малишева Т.Л., Толстов О.Л.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна

malysheva_tat@ukr.net

Домінуючою тенденцією у розвитку технології виробництва полімерних композиційних матеріалів являється розробка нових матеріалів на базі багатотонажного полівінілхлориду (ПВХ) шляхом введення до їх складу різних функціональних добавок у вигляді еластомерів, низькомолекулярних пластифікаторів, наповнювачів, стабілізаторів, що дозволяє цілеспрямовано регулювати їх експлуатаційні властивості. Модифікування ПВХ низькомолекулярними пластифікаторами (НП) і поліуретановими еластомерами (ПУ) дозволяє створювати функціональні матеріали багатоцільового призначення з принципово новим комплексом експлуатаційних властивостей. Основними, найбільш розповсюдженими, НП загального призначення є естери фталевої кислоти, які характеризуються високою тепло- і світлостійкістю, а також низькою вартістю. Для підвищення вогнестійкості полімерних композицій використовують інші НП – естери фосфорної кислоти (фосфати). Введення ПУ в пластифіковані композиції ПВХ сприяє зниженню міграції низькомолекулярного пластифікатора, одержанню матеріалів з гарною оливістійкістю, підвищеною межею втомленості. Такі матеріали за хімічною, в тому числі гідролітичною стійкістю, негорючістю і вартістю перевершують поліуретанові термоеластоласти і замінюють останні в традиційних областях застосування. Дослідження сумішей пластифікованого ді(2-етилгексил)-о-фталатом (ДОФ) ПВХ з ПУ є нечисленними, що пов'язано з залежністю сумісності компонентів від хімічної будови еластомеру [1,2]. Зниження концентрації жорстких блоків в термопластичних поліуретанах приводить до покращення сумісності з пластифікованим ДОФ ПВХ. Раніше в роботі [3] повідомлялося про створення наноструктурованих композитів на основі сумішей ПВХ та пластифікованого ДОФ ПВХ з поліуретановим еластомером, синтезованим на основі напівкристалічного олігоестеру.

Метою даної роботи є дослідження впливу хімічної будови низькомолекулярних пластифікаторів на міжфазні взаємодії в наноструктурованій суміші поліуретанового еластомеру з ПВХ, стабілізованої водневими зв'язками (ВЗ).

Для дослідження використовували ПУ, синтезований у водному середовищі за методикою [3] у порошкоподібній формі ($[\eta]_{\text{ДМФА}} = 0,1 \text{ м}^3/\text{кг}$). Вихідні компоненти очищували згідно методик для синтезу поліуретанів. Для отримання полімер-полімерних сумішей використовували ПВХ з концентрацією хлору, за даними елементного аналізу, 56,3 % і середньов'язкісною молекулярною масою $8 \cdot 10^4$. Для модифікування нанокомпозиту використовували низькомолекулярні пластифікатори: ДОФ, ди-н-бутил-о-фталат (ДБФ) і трихлоретилфосфат (ТХЕФ). Плівкові матеріали товщиною 200-300 мкм отримували з розчину вихідних компонентів у диметилформаміді (ДМФА). Концентрації компонентів композицій далі наведені у мас. %.

Відомо, що у системах ПВХ – фталатний пластифікатор відбуваються дисперсійні, диполь-дипольні взаємодії і утворюються водневі зв'язки між естерними групами пластифікатору і α -воднем ПВХ, а також π -елекtrонами бензенового кільця і вільними 3d-орбіталями атомів Cl макромолекул ПВХ з утворенням просторової сітки [4]. Більш висока термодинамічна сумісність ДБФ з ПВХ у порівнянні з ДОФ зумовлена більшою концентрацією полярних естерних груп в будові пластифікатору. Молекули ТХЕФ мають низьку енергетичну взаємодію з ПВХ. Отже, згідно з літературними даними, з досліджуваних пластифікаторів ДБФ має найбільш високу термодинамічну спорідненість до ПВХ, а ТХЕФ – найменшу.

В ПУ для регулювання їх реологічних, термічних та фізико-механічних властивостей вводять НП. Проникнення молекул пластифікатору в еластомер пов'язано з подоланням

міжмолекулярних взаємодій і суттєво залежить від хімічної будови та щільності упаковки макромолекул компонентів в системі. Згідно з даними ДСК [3] в аморфно-кристалічному ПУ ступінь кристалічності складає 5,8 %. Спорідненість еластомеру до НП досліджували вимірюванням рівноважного набухання плівкових зразків у низькомолекулярному пластифікатору протягом доби за температури 25 °С. Ступінь набухання (α) плівкових зразків ПУ в НП дорівнювала: $\alpha_{\text{ДОФ}} = 0,45 \%$, $\alpha_{\text{ДБФ}} = 2,40 \%$ і $\alpha_{\text{ТХЕФ}} = 45 \%$. Отже, найменшу термодинамічну спорідненість ПУ має до пластифікатору ДОФ, а найбільшу – до ТХЕФ. Це можна пояснити утворенням міжмолекулярних ВЗ між полярними групами еластомеру і хлоровмісного пластифікатору, оскільки відомо про утворення водневих зв'язків між NH-групами жорстких уретансечовинних сегментів (ЖС) ПУ і аніоном хлору неорганічної солі або ПВХ [5].

Вплив хімічної будови НП на сітку водневих зв'язків в ПУ досліджували методом ІЧ-Фур'є спектроскопії. Розподіл C=O-груп по енергії зв'язування оцінювали по смузі Амід І (для розкладання використовували стандартну програму "Gaussian"). Як внутрішній стандарт використовували смугу деформаційних коливань C-H метильної групи в діапазоні 1370-1373 см^{-1} . Враховуючи малу концентрацію жорстких сегментів (ЖС) в еластомері (близько 8 %) і відповідно малу інтенсивність смуги валентних коливань NH-груп в області 3200-3500 см^{-1} загальну ступінь NH-груп, які утворюють ВЗ, не розглядали. Як видно з рис.1, на спектрі ПУ спостерігається інтенсивна смуга Амід І з максимумом 1730 см^{-1} і доля зв'язаних ВЗ уретанових груп ($\text{C}=\text{O}_{\text{ub}}$) в області 1690–1710 см^{-1} складає близько 18 %. На ІЧ-спектрах фталатних пластифікаторів ДОФ і ДБФ присутні інтенсивні смуги валентних коливань карбонільних C=O (максимум $\nu 1728 \text{ см}^{-1}$) і C-O ($\nu 1120 \text{ см}^{-1}$) груп, валентні ($\nu 3100\text{-}2800 \text{ см}^{-1}$) та деформаційні ($\delta 1500\text{-}1400 \text{ см}^{-1}$) коливання зв'язку C-H.

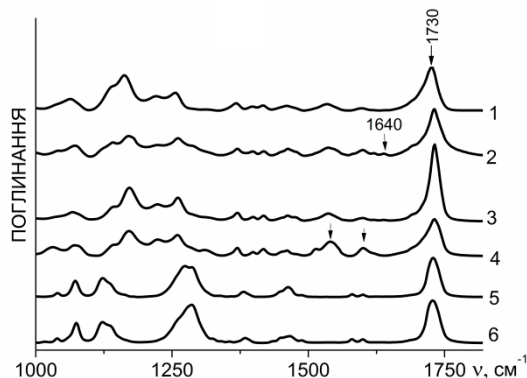


Рис. 1. Фрагмент ІЧ-спектрів ПУ (1), ПУ/30ДОФ (2), ПУ/30ДБФ (3), ПУ/30ТХЕФ (4) і ДОФ (5), ДБФ (6)

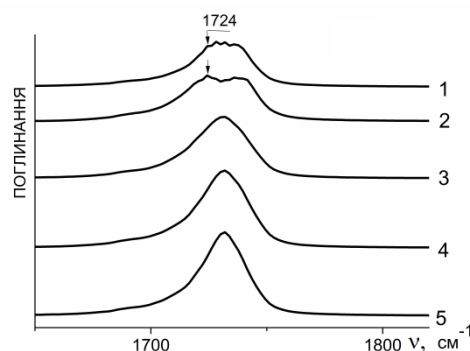


Рис. 2. Фрагмент ІЧ-спектрів композиту ПУ/30ПВХ (1), пластифікованого 10 мас.ч. ДОФ (2), 30 мас.ч. ДОФ (3), 30 мас.ч. ДБФ (4) і 30 мас.ч. ТХЕФ (5)

Для модифікування полімерних сумішей використовували НП (у мас.ч. на 100 мас.ч. ПУ). В спектрі модифікованого ДОФ поліуретанового еластомеру (рис. 2) спостерігається мало інтенсивна смуга валентних коливань асоційованих сечовинних груп 1640 см^{-1} (доля $\text{C}=\text{O}_{\text{cb}}$ -груп складає близько 0,72 %) і зростає доля $\text{C}=\text{O}_{\text{ub}}$ -груп до 27 %. Очевидно, що ці зміни в спектрі зумовлені утворенням міжмолекулярних ВЗ між полярними групами молекул ПУ та пластифікатору і внаслідок часткового розриву водневих зв'язків між жорсткими та гнучкими сегментами відбувається незначне поліпшення асоціації ЖС в олігоестерній матриці еластомеру. В спектрі ПУ модифікованого ДБФ (ПУ/30ДБФ) оптична густина смуги Амід І з максимумом 1730 см^{-1} суттєво зростає, що зумовлено як підвищенням концентрації карбонільних груп в композиті, так збільшенням кількості енергетично слабкіших водневих зв'язків. Отже у даній системі на відміну від ПУ/30ДОФ відбувається набагато сильніше руйнування сітки ВЗ в ПУ. В спектрі модифікованого ТХЕФ еластомеру (ПУ/30ТХЕФ) інтенсивність смуги Амід І незначно знижується, але підвищуються інтенсивності смуг Амід

II ($\delta 1540 \text{ см}^{-1}$) та валентних коливань $\text{C}=\text{C}$ бензенного кільця ($\nu 1600 \text{ см}^{-1}$). Ці зміни підтверджують утворення міжмолекулярних ВЗ типу $\text{NH}^{\delta+} \cdots \text{Cl}^{\delta-}$ між NH-групами уретансечовинних ЖС ПУ і атомами хлору ТХЕФ. Отже, хімічна будова НП суттєво впливає на сітку міжмолекулярних взаємодій в ПУ і при модифікуванні ДОФ відбувається найменше руйнування внутрішньомолекулярних ВЗ і поліпшення ступені фазового розділення гнучких та жорстких блоків в еластомері, що також підтверджено вивченням механічних властивостей композитів. При пластифікації полімерів НП внаслідок "блокування" полярних груп і послаблення міжмолекулярних взаємодій завжди спостерігається зниження межі міцності при розриві (σ), модуля пружності при 100 % подовженні (E_{100}) і підвищення еластичності та залишкової деформації ($I_{\text{зал}}$). Міцність композиту ПУ/30ДОФ у порівнянні з еластомером знижується на 49 %, композиту ПУ/30ДБФ на 65 % і композиту ПУ/30ТХЕФ на 72 %. Таким чином, при зростанні сумісності еластомеру з НП підвищується руйнування сітки внутрішньомолекулярних ВЗ в ПУ і погіршуються механічні властивості композитів, причому найменше зниження міцності спостерігається при використанні ДОФ.

Розглянемо вплив хімічної будови НП на міжмолекулярні взаємодії в наноструктурованій суміші ПУ з вмістом 30 % ПВХ (ПУ/30ПВХ). В роботі [3] методами ІЧ-спектроскопії і СЕМ встановлено, що в суміші ПУ/30ПВХ переважно реалізуються сильні міжфазні взаємодії між карбонільними групами еластомеру та протонодонорним α -Н макромолекул хлоровмісного полімеру ($\text{C}=\text{O}^{\delta-} \cdots \alpha\text{H}^{\delta+}$) з утворенням наногетерогенної структури. Дослідження впливу хімічної будови НП на сітку міжмолекулярних ВЗ в нанокompозиті ПУ/30ПВХ методом ІЧ-спектроскопії наведено на рис.2. На контурі смуги Амід І у спектрі нанокompозиту ПУ/30ПВХ присутні максимуми валентних коливань карбонільних груп, які беруть участь у міжфазних (1724 см^{-1}) та внутрішньомолекулярних взаємодіях різного ступеню Н-зв'язування. В спектрі полімер-полімерної суміші модифікованої 10 мас.ч. ДОФ спостерігається розширення контуру смуги Амід І як у низькочастотну, так і у високочастотну область. Збільшення частки енергетично більш сильних Н-зв'язаних карбонільних груп свідчить про утворення міжмолекулярних ВЗ з НП розташованим в еластомерній фазі, а присутність в спектрі смуги 1724 см^{-1} - про незначний вплив молекул ДОФ на сітку міжфазних ВЗ в системі. Дослідження механічних властивостей суміші показало, що значення міцності (рис.3а) і залишкової деформації (рис.3б) композиту змінюються незначно.

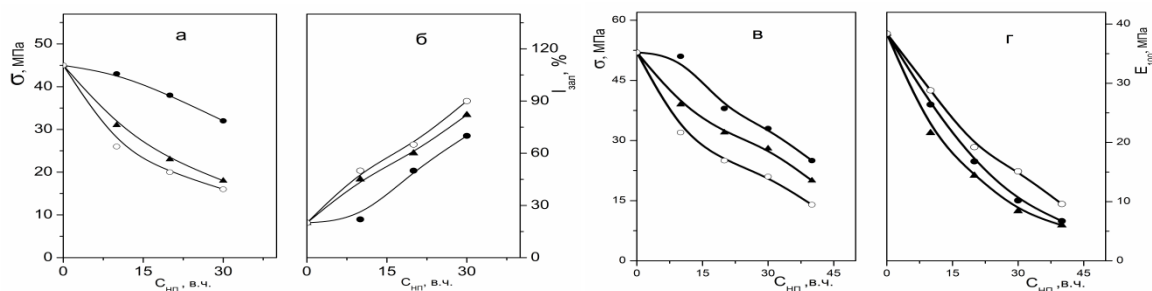


Рис.3. Залежність міцності (а) і залишкової деформації (б) нанокompозиту ПУ/30ПВХ, та залежність міцності (в) і E_{100} (г) композиту ПУ/70ПВХ від вмісту ДОФ (●), ДБФ (▲) і ТХЕФ (○)

При збільшенні концентрації ДОФ в ПУ до 30 мас.ч. в спектрі композиту спостерігається перерозподіл інтенсивності валентних коливань карбонільних груп: зникає смуга 1724 см^{-1} і суттєво зростає оптична густина смуги Амід І з максимумом 1730 см^{-1} . Тобто збільшення концентрації НП призводить до більш суттєвого ослаблення сітки внутрішньомолекулярних та міжфазних ВЗ в системі. Інтенсивність смуги Амід І ще більшою мірою зростає в спектрах полімерних сумішей модифікованих 30 мас.ч. ДБФ або ТХЕФ. Таким чином, при модифікуванні нанокompозиту ПУ/30ПВХ пластифікатором ДОФ спостерігається найменше ослаблення міжфазної адгезії і композити характеризуються більш

високими показниками міцності (рис.3а) та меншими значеннями залишкової деформації (рис.3б).

Дослідження механічних властивостей сумішей ПУ з вмістом 70 % ПВХ (ПУ/70ПВХ), модифікованих НП, показало, що міцність полімерної суміші з вмістом 10 мас.ч. ДОФ практично не знижується і композити характеризуються більш високими показниками міцності у всьому діапазоні складів ніж у випадку модифікування ДБФ або ТХЕФ (рис.3в). Можна припустити, що термодинамічна сумісність ДОФ з ПВХ вище ніж з ПУ, тому пластифікатор переважно буде розподілятися в термопластичній фазі. Більш висока термодинамічна сумісність ДБФ з ПВХ у порівнянні з ДОФ призводить до більшого зниження міцності (рис.3в) і E_{100} (рис.3г) композитів. Пластифікатор ТХЕФ має низьку термодинамічну спорідненість до ПВХ ($\alpha_{\text{ТХЕФ}} = 0,63\%$) і високу до ПУ ($\alpha_{\text{ТХЕФ}} = 45\%$) тому, імовірно, пластифікатор розташується переважно в еластомерній фазі, внаслідок чого композити характеризуються більш високими показниками E_{100} . У роботі [3] було встановлено, що суміш ПУ/70ПВХ з вмістом 15 мас.ч. ДОФ характеризується наногетерогенною структурою і композиційні матеріали з вмістом 30-40% ПУ, отримані з розплаву методом вальцювання, за основними деформаційно-механічними властивостями ($G = 45-47$ МПа, $E_{100} = 7-8$ МПа, $\epsilon = 450-500$ %, $1_{\text{зал}} = 10-20$ %) не поступаються ПУ термоеластопластам.

Таким чином, проведені дослідження показали, що термодинамічна сумісність низькомолекулярного пластифікатору з еластомером і ПВХ суттєво впливає на його розподілення в полімерних фазах і механічні властивості композитів. Пластифікація ПВХ сумішшю полімерного та низькомолекулярного пластифікатору ДОФ дозволяє отримувати високоміцні полімерні нанокомпозити і в широких межах регулювати їх механічні властивості.

1. Ha C.-S., Kim Y., Lee W.-K. et al. Fracture toughness and properties of plasticized PVC and thermoplastic polyurethane blends // Polymer. - 1998. - Vol.39. - P. 4765-4772.
2. Yiyeon K., Cho W.-Y., Ha C.-S. Dynamic mechanical and morphological studies on the compatibility of plasticized PVC/thermoplastic polyurethane blends // J. Appl. Polym. Sci. - 1999. - Vol.71. - P. 415-422.
3. Малишева Т.Л., Головань С.В., Новіченко В.М. Особливості надмолекулярної структури сумішей поліуретановий еластомер-полівінілхлорид // Укр. хім. журнал. - 2011. – Т. 77, №6. - С. 119-124.
4. Штаркман Б.П. Получение и свойства поливинилхлорида. - М.: НИИТХИМ, 1978. – 431 с.
5. Малышева Т.Л., Головань С.В., Климчук Д.А. Межфазные взаимодействия в наноструктурированных полимер-полимерных смесях // Наносист. Наноматер. Нанотехнол. - 2012. - Т. 10, № 4. - С. 687-699.

ФОРМУВАННЯ УДАРОСТІЙКИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ УФ-ОТВЕРДНЕНИХ ЕПОКСИ-АКРИЛАТНИХ ВЗАЄМОПРОНИКНИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТОК З РІЗНИМ ВМІСТОМ ЕПОКСИДОВАНОЇ СОЄВОЇ ОЛІЇ

Самойленко Тетяна Федорівна, Ярова Наталія Володимирівна,
Ященко Лариса Миколаївна, Бровко Олександр Олександрович
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна
s_t_f@ukr.net

Спосіб отримання полімерних покриттів УФ-опроміненням рідких вихідних композицій є одним з найбільш ефективних, економічно вигідних та екологічно безпечних. З даною метою найчастіше використовують епоксиди й акрилати, які фотополімеризуються за катіонним і вільнорадикальним механізмами відповідно. Недоліком першого процесу є його відносно низькі швидкість і повнота, а другого – інгібування киснем повітря [1, 2]. Проте, одночасною полімеризацією представників цих класів сполук з формуванням епокси-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) можна уникнути цих недоліків. Так, у роботі [3] показано, що наявність акрилатних макрорадикалів сприяє розкриттю епоксигруп, а у роботі [2] – що наявність епоксиду, який підвищує в'язкість і бар'єрні властивості середовища, обмежує доступ кисню до реакційної системи та уможливорює перебіг вільнорадикальної полімеризації акрилату. Окрім того, епоксивмісні покриття є цінними завдяки їх високим термічній, хімічній і корозійній стійкості, відмінній адгезійній міцності та низькій усадці при полімеризації. Водночас вони характеризуються крихкістю, яка перешкоджає використанню даних матеріалів там, де можливий вплив ударних навантажень [4]. Щоб поліпшити ударостійкість епоксидних систем, до їх складу часто вводять другий компонент, який би створював окрему фазу [4] або ж активний розчинник, такий як епоксидована рослинна олія [5], що також важливо з точки зору часткової заміни синтетичних складників.

В даній роботі формували покриття та вільні плівки на основі епокси-акрилатних ВПС, отриманих фотополімеризацією таких сполук як діанова епоксидна смола ЕД-20, епоксидована соєва олія (ЕСО) та триетилєнглїкольдїметакрилат (ТЕГДМА). Потрійні суміші ЕД-20/ЕСО/ТЕГДМА з масовим співвідношенням 90/10/20, 80/20/20 і 70/30/20 готували, зберігаючи концентрацію ТЕГДМА постійною. Досить високий вміст епоксидної складової порівняно з акрилатною вибрали з огляду на можливість отримання покриттів в атмосферних умовах. Як було визначено з попередніх експериментів, лише істотна кількість епоксидної смоли забезпечує ефективний бар'єр для дифузії кисню. Водночас вміст ЕСО більшості зразків не перевищував 30 масових часток (м.ч.), оскільки її висока концентрація призводила до помутніння. Для виявлення впливу різних складників також формували деякі одно- та двокомпонентні системи. Розчин трифенїлсульфонїєвих гексафлуорофосфатних солей у пропіленкарбонаті в кількості 3.0 мас.% використовували як фотоїніціатор катіонної та вільнорадикальної полімеризації.

Відповідні суміші протягом 60 хв. опромінювали, використовуючи комплект із чотирьох УФ-ламп Philips TL2001 8W. Інтенсивність світла на місці розташування зразка становила 1,0 мВт/см². Далі зразки термоотверднювали за температури 80°C протягом 20 хв. та зберігали при кімнатній температурі протягом 24 год., щоб забезпечити темнову полімеризацію. Обидва постполімеризаційні процеси можливі завдяки «живій» природі катіонних епоксивмісних макроланцюгів [2].

Оскільки дані матеріали можуть бути використані як захисні покриття, які часто зазнають механічних впливів, то за способом Гарднера (Gardner test method) згідно з ДСТом 4765-73 та ASTM D5420 було визначено міцність покриттів при ударі. Для цього використовували прилад У-2 з масою вантажу 1000 г, кулька якого діаметром 15 мм може падати на поверхню покриття з висоти до 50 см. Міцність покриттів, значення яких наведено в таблиці 1, визначають максимальною висотою падіння кульки, при якому ще не руйнується їх поверхня. Покриття наносили на сталеві пластини.

Таблиця 1. Ударостійкість покриттів

ЕД-20/ЕСО/ТЕГДМА	Ударостійкість, см
100/0/0	4,0
80/0/20	9,0
90/10/20	>50,0
80/20/20	>50,0
70/30/20	>50,0

Тестування зразків на ударостійкість підтвердило відомий факт щодо високої крихкості матеріалів на основі діанових епоксидних смол. Так, покриття на основі чистої ЕД-20 руйнується при падінні кульки вже з висоти 4,0 см. При введенні акрилатної складової, хоч і досить жорсткої за своєю природою, вдається майже вдвічі поліпшити ударостійкість – до 9,0 см. Це можливо завдяки формуванню мікрогетерогенної фазової структури ВПС, яка сприяє ефективному поглинанню енергії удару матеріалами на їхній основі [1]. Проте найвищі значення ударостійкості забезпечує додавання ЕСО. Навіть 10 м.ч. її достатньо, щоб перевищити значення ударостійкості (50,0 см), яке є максимально можливим для визначення за даним методом. З літератури [4, 6] також відомі випадки істотного зростання ударостійкості для ЕСО-вмісних систем.

Щоб глибше зрозуміти причини такої різкої зміни механічних показників трикомпонентних ВПС, одержані плівки було досліджено методом ДСК на приладі Q2000 фірми TA Instruments (США) в атмосфері азоту за швидкості нагрівання 20 град/хв. Особливості теплофізичної поведінки зразків з різним вмістом ЕСО наведено на кривих залежності теплоємності від температури (рис. 1) та в таблиці 2.

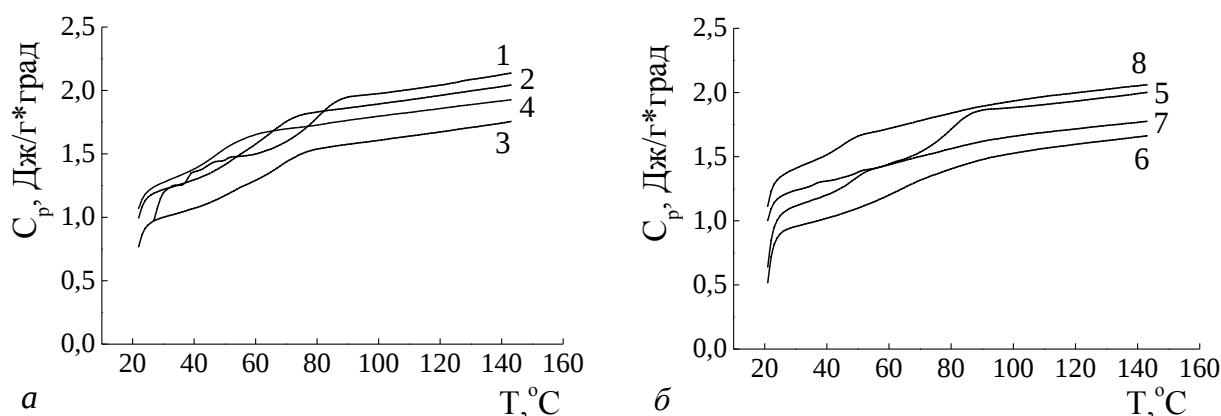


Рис. 1. Криві залежності теплоємності від температури в епоксидних (а) та епокси-акрилатних (б) плівках зі співвідношенням ЕД-20/ЕСО/ТЕГДМА: 1 – 90/10/0, 2 – 80/20/0, 3 – 70/30/0, 4 – 60/40/0, 5 – 90/10/20, 6 – 80/20/20, 7 – 70/30/20, 8 – 60/40/20

Таблиця 2. Теплофізичні характеристики зразків

ЕД-20/ЕСО/ТЕГДМА	$T_{\text{скл}}$, °C	$\Delta T_{\text{скл}}$, °C	ΔC_p , Дж/(г*град)
100/0/0	83,05	10,29	0,3108
90/10/0	80,02	14,47	0,3482
90/10/20	80,13	13,75	0,2980
80/20/0	64,39	20,97	0,3934
80/20/20	64,52	24,19	0,2853
70/30/0	48,78	17,62	0,2808
70/30/20	49,43	9,11	0,1586
60/40/0	45,33	14,49	0,2491
60/40/20	47,82	7,87	0,1284

Отримані методом ДСК дані вказують, що усі отверднені системи є однофазовими. Згідно з літературними даними [7], більшість ВПС демонструють наявність однієї температури склування ($T_{\text{скл}}$). До того ж, невеликої кількості акрилатної складової може бути недостатньо для її виділення в окрему фазу. Щодо епоксидних систем, які одночасно містять ЕД-20 та ЕСО, то дослідники [6, 8] теж спостерігали одну $T_{\text{скл}}$, значення якої розміщено між $T_{\text{скл}}$ вихідних сполук.

Проаналізувавши залежність положення $T_{\text{скл}}$ від складу композицій, можна помітити, що на відміну від акрилатної складової, ЕСО істотно впливає на $T_{\text{скл}}$ матеріалів. Зокрема, введення 20 мас. ч. ТЕГДМА підвищує її значення на 0,11-2,49°C, тоді як збільшення кількості ЕСО як від 10 до 20 мас. ч., так і від 20 до 30 мас. ч. – щоразу знижує його приблизно на 15°C. Загалом подібне зниження температури склування спостерігали й у роботах [5, 6]. Це пояснюють пластифікаційним ефектом ЕСО з довгими гнучкими аліфатичними ланцюгами у своїй структурі, які забезпечують їх полегшений сегментальний рух [6]. Окрім того, зі збільшенням вмісту ЕСО знижується густина зшивання полімерних сіток [5].

При введенні 10 мас. ч. ЕСО спостерігаємо не таке істотне зменшення $T_{\text{скл}}$ (близько 3°C) порівняно з такою для вихідного ЕД-20, що пов'язано з низьким вмістом модифікованого тригліцериду. З теоретичних міркувань було цікаво дослідити вплив введення ЕСО в ширших межах (>30 мас. ч.), тому методом ДСК проаналізували ще й плівку складу ЕД-20/ЕСО/ТЕГДМА зі співвідношенням 60/40/20. Практичної цінності з точки зору створення оптично прозорих покриттів вона, однак, не виявляє, оскільки є мутною. До того ж, як видно з таблиці 2, такий високий вміст добавки уже майже не впливає на $T_{\text{скл}}$, зменшуючи її всього на 1,61°C порівняно зі зразком з 30 мас. ч., тобто надалі пластифікувальний вплив ЕСО є менш відчутним.

Отже, на основі трикомпонентних епокси-акрилатних ВПС можна отримати оптично прозорі покриття, в яких ЕСО відіграє роль пластифікатора та у кількості 10-30 мас. ч. забезпечує їх відмінну ударостійкість, знижуючи густина зшивання і температуру склування полімерних сітчастих матеріалів.

1. J.P. Fouassier and J. Lalevée, "Photochemical production of interpenetrating polymer networks; simultaneous initiation of radical and cationic polymerization reactions," *Polymers*, vol. 6, pp. 2588-2610, 2014.
2. M. de Brito, X. Allonas, C. Croutxe-Barghorna, M. Palmieria, C. Dietlin, S. Agarwal, D. Lellinger and I. Alig, "Kinetic study of photoinduced quasi-simultaneous interpenetrating polymer networks," *Progress in Organic Coatings*, vol. 73, no. 2-3, pp. 186-193, 2012.
3. T. Samoilenko, N. Iarova, H. Menzheres and O. Brovko, "The sensitization of aliphatic epoxy photopolymerization in epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks," *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, vol. 2, no. 1, pp. 5-9, 2014.
4. D. Ratna, "Mechanical properties and morphology of epoxidized soyabean-oil-modified epoxy resin," *Polymer International*, vol. 50, pp. 179-184, 2001.
5. R. Wang and T. P. Schuman, "Vegetable oil-derived epoxy monomers and polymer blends: A comparative study with review," *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 7, no. 3, pp. 272-292, 2013.
6. S. Kumar, S. K. Samal, S. Mohanty and S. K. Nayak, "Epoxidized soybean oil based epoxy blend cured with anhydride based crosslinker: thermal and mechanical characterization," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 56, no. 3, pp. 687-698, 2017.
7. L. H. Sperling and V.B.A.T. Mishra, "The current status of interpenetrating polymer networks," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 7, no. 4, pp. 197-208, 1996.
8. S. G. Tan, Z. Ahmad, and W. S. Chow, "Interpenetrating polymer network structured thermosets prepared from epoxidized soybean oil/diglycidyl ether of bisphenol A," *Polymer International*, vol. 63, pp. 273-279, 2014.

POLYMERIC COMPOSITIONS WITH DACARBAZINE ON BASIS OF POLYURETHANE UREASFOAM FOR MEDICINE

Denisenko V.D., Galatenko N.A., Rozhnova R.A., Nechaeva L.Yu.
Institute of Macromolecular Chemistry, Kiev, Ukraine
rozhnovarita@gmail.com

The development of new polyurethane foam compositions with prolonged antitumor effect for use as implants in ophthalmology remains an actually problem for modern science. Based on existing data, promising materials for this area are polyurethane urea foam, since the presence of urea bonds in the structure of polyurethane will contribute to improved operational characteristics, which include physical, mechanical and thermal properties. The use of dacarbazine (DAC) in the compositions is justified by its effectiveness against malignant neoplasms.

The purpose of the work is synthesis and properties research of polyurethane urea compositions (PUUs) with dacarbazine.

To solve the goal, on the basis of a mixture of oligourethane diisocyanates synthesized on the basis of 2,4-;2,6-TDI and polyoxypropylene glycols MM 1002 and MM 2002 in a ratio of 1:1, PUUs with the content of the medicinal substance DAK in the amount of 0.5 wt. % and 1.0 wt.% were obtained. The results of physical and mechanical tests of the PUUs are shown in Table 1.

Table 1. Strength characteristics of PUUs and PUUs with dacarbazine

Samples	Tensile strength, σ MPa	Relative elongation at break, %	Adhesive strength, σ , MPa
PUUs (control)	8,17	97,0	7,6
PUUs+0,5 wt. % DAC	9,9	91,3	5,3
PUUs+1,0wt. % DAC	7,8	100	4,5

According to DSC data (Table 2), the glass transition temperature (T_g) of the samples practically does not depend on the DAC content in the composition. T_g of the second heating for all samples is approximately 10°C lower than for the 1st heating. This may be due to stress relaxation and/or free volume. The first heating leads to the annealing of internal stresses and the material goes into a more balanced state, compared to the material before the first heating.

Table 2. Thermophysical properties of PUUs and PUUs with dacarbazine

Samples	T_g , °C		ΔC_p , J/g°C	
	1 heating	2 heating	1 heating	2 heating
PUUs (control)	-37,18	-47,62	0,3087	0,4023
PUUs+0,5 wt. % DAC	-38,93	-49,70	0,2758	0,4134
PUUs+1,0wt. % DAC	-36,13	-50,09	0,3329	0,4188

The introduction of DAK into the PUUs composition causes an increase in ΔC_p during the glass transition both during the first and second heating, which can be explained by a decrease in the packing density of macrochains and an increase in the free volume, and as a result, an increase in molecular mobility.

According to the results of TGA, the obtained PUUs are characterized by the same characteristics of heat resistance and practically do not depend on the content of dacarbazine, onset temperature of thermal decomposition (T_0) $T_0=(290-298)^\circ\text{C}$, that makes steam sterilization possible.

According to the results of the study of the dynamics of DAC release from PUUs samples, it was established that the studied compositions are capable of prolonged release of DAC in vitro.

The studied materials have significant potential for use in medicine, perhaps as a basis for the development of new types of implants or drugs. This can be particularly useful in areas where high strength and heat resistance are required, such as orthopedics, cardiac surgery and oncology.

ОДЕРЖАННЯ ТА ВИКОРИСТАННЯ В 3Д ДРУЦІ ПОЛІЛАКТИДНИХ КОМПОЗИТИВ НАПОВНЕНИХ КРОХМАЛЕМ ТА ТАЛЬКОМ

Кечур Д. І.¹, Масюк А. С.², Левицький Б. В.³

^{1,2,3} Національний університет «Львівська політехніка» м. Львів, Україна
dmytrokechur@ukr.net

Дослідження композиційних матеріалів, що складаються з полілактиду(ПЛА) та інших нетоксичних наповнювачів має важливе значення в галузі матеріалознавства та інженерії. ПЛА, біорозкладний термопластичний матеріал, отриманий з відновлюваних ресурсів, таких як кукурудзяний крохмаль або цукрова тростина, привернув значну увагу завдяки своїм екологічним і біосумісним характеристикам. Однак ПЛА має обмеження щодо механічних властивостей, термічної стабільності та економічної ефективності, що може перешкоджати його більш широкому промислому застосуванню.

Включення до матриці полілактиду таких наповнювачів як крохмаль і тальк дозволяє суттєво зменшити ці недоліки. Крохмаль, отриманий з рослинних джерел, і тальк, природний мінерал, демонструють властивості, які можуть доповнювати та покращувати характеристики ПЛА. Крохмаль забезпечує покращену здатність до біологічного розкладання та сумісність із ПЛА, тоді як тальк може підсилити механічні властивості, термічну стабільність і стабільність розмірів отриманих композитних матеріалів.

Дослідження поєднання ПЛА з наповнювачами, такими як крохмаль і тальк, представляє перспективний шлях для розробки екологічно стійких і економічно життєздатних альтернатив звичайним пластмасам. Такі композити можуть знайти застосування в багатьох галузях промисловості, включаючи пакувальну, автомобільну, будівельну та біомедичну галузі. Також великий потенціал має застосування таких матеріалів в 3Д друці. Використання полілактидних композитів може не тільки покращити властивості надрукованих виробів але і знизити вартість матеріалу.

При одержанні композиту на основі полілактиду, крохмалю і тальку ключову роль відігравала епоксидована соєва олія (ЕСО), що діяла як пластифікатор, а також для сумісності, покращуючи властивості композиту та полегшуючи його обробку. Перед змішуванням проводилося ретельне сушіння всіх складових компонентів у контрольованих умовах, зокрема, при температурі 70 °C протягом 6 годин. Перед утворенням композиту епоксидована соєва олія була змішана з гранулами ПЛА для покращення міжфазної адгезії при поєднанні з наповнювачами та кращої оброблюваності матеріалу. Наступним етапом є інтеграція крохмалю та тальку в матрицю ПЛА та ретельне змішування компонентів для забезпечення рівномірного розподілу наповнювачів, запобігаючи утворенню агломератів і забезпечуючи незмінні властивості матеріалу. Щоб досягти такого рівномірного розподілу, суміш гомогенізують змішуванням у в'язкому стані. Для цього використовується лабораторний екструдер Cellier.

Загалом було розроблено шість різних композицій, кожна з яких характеризується різним вмістом наповнювачів та пластифікатора, охоплюючи спектр композитних матеріалів, починаючи від ПЛА із додаванням лише 2% тальку без включення ЕСО та крохмалю, до комплексної композиції, що містить 15% крохмалю, 15% тальку і 15% ЕСО.

За допомогою процесу екструзії було створено філамент, який використовувався для виготовлення зразків 3Д друком методом пошарового наплавлення. Отримані зразки в формі лопаток використовувалися для подальшого дослідження композиційного матеріалу.

Таким чином створені композити на основі ПЛА, збагачені крохмалем, епоксидованою соєвою олією (ЕСО) і тальком розширюють можливості використання покращених матеріалів для застосування в 3Д друці зберігаючи при цьому біодеградабельність полілактиду.

МОДИФІКУВАННЯ ДОРОЖНЬОГО НАФТОВОГО БІТУМУ ГУМІНОВИМИ КИСЛОТАМИ

Чіпко Т. А., Присяжний Ю. В., Пиш'єв С. В.

Національний Університет "Львівська Політехніка" м. Львів 79013, вул. С. Бандери 12
taras.a.chipko@lpnu.ua

Україна володіє значними покладами бурого вугілля (категорій А + В + С1). Історично склалося так, що в нашій країні основним напрямком його застосування було спалювання для виробництва теплової і електричної енергії. Проте останні 15-20 років споживання бурого вугілля як енергоносія є неможливим в міру різного роду юридичних і технічних обмежень. Тому виникла проблема пошуку інших (альтернативних) шляхів реалізації даної корисної копалини.

Одним із цінних продуктів перероблення бурого вугілля є гумінові кислоти. Даний тип речовин належить до природних органічних сполук, що утворюються в процесі гуміфікації – мікробіологічного перетворення продуктів рослинного, тваринного і мікробного походження, що відбувається у вологому середовищі ґрунту за недостатнього доступу кисню.

Гумінові кислоти містять різні функційні групи, кількість яких залежить від походження, віку, клімату та екологічних умов видобутку/виробництва кислот. Проте здебільшого властивості гумінових кислот напряму пов'язані з наявністю в їх складі кисневмісних груп, першочергово, фенольних і карбоксильних.

Дослідження, пов'язані із поєднанням гумінових продуктів (отриманих шляхом перероблення бурого вугілля) з бітумами виглядають цікавими і перспективними з огляду на певну схожість в будові молекул бітуму та гумінових кислот (рис. 1). Першочергово, це пов'язано з присутністю в їх структурі конденсованих циклічних ароматичних сполук. З огляду на вищенаведене, можна припустити, що бітум і гумінові кислоти є сумісними речовинами. При цьому наявність в гумінових кислотах кисневмісних груп може стати додатковою сполучною ланкою для їх взаємодії.

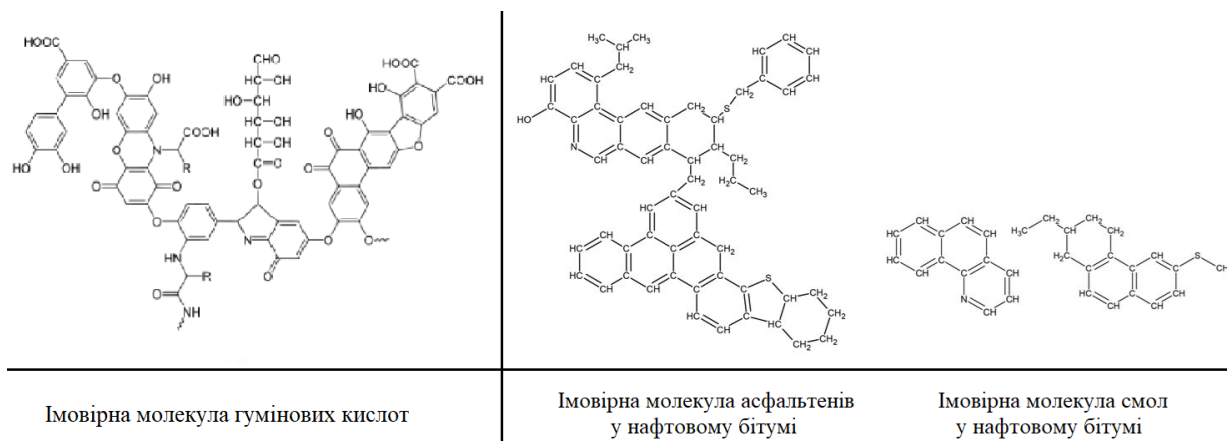


Рис. 1. Будова гумінових кислот та нафтового бітуму

Для модифікування використовували окиснений нафтовий дорожній бітум марки БНД 70/100, відібраний на ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук).

Гумінові кислоти було вилучено із усередненої проби бурого вугілля українського походження (Черкаська область).

Модифікування бітуму проводили за таких умов:

- температура 120 °С;
- тривалість 60 хв.;
- кількість гумінових кислот – 2,0 % мас.

В результаті аналізу і порівняння вихідного і модифікованого зразків дорожнього бітуму було встановлено, що гумінові кислоти незначно негативно впливають на пластичні

властивості бітуму і дещо покращують його еластичність. Слід зауважити, що негативні зміни знаходяться в допустимих межах згідно діючих нормативних документів щодо модифікованих дорожніх бітумів.

Основним ефектом додавання гумінових кислот до дорожнього бітуму за вказаних умов є покращення його опірності до технологічного старіння у порівнянні з вихідним в'язучим. Зокрема, значно зростає залишкова пенетрація для всіх модифікованих зразків, а також не так стрімко зростає температура розм'якшеності цих зразків після проведення процесу технологічного старіння за методом RTFOT.

СИНТЕЗ ДІЄН-Е(С)ТЕРНИХ БЛОККОПОЛІМЕРІВ І ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Бусько Н. А., Грищенко В. К., Кочетова Я. В., Фальченко З. В., Давискиба П. М.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна

e-mail: natbusko@gmail.com

Будівельна галузь на сьогодні є однією з найбільш розвинених сфер української економіки і постійно потребує впровадження новітніх високоефективних матеріалів, а саме, поліуретанів для герметизації та гідроізоляції.

Поліуретани на основі полібутадієну з гідроксильними групами типу НТРВ виявляють високу гідролітичну стійкість, низьку вологопроникність, високі термостійкість та хімічну стійкість. Поєднання властивостей бутадієнових каучуків з властивостями поліестерів та поліетерів шляхом синтезу блоккополімерів з уретановими групами, може дозволити підвищити міцнісні характеристики дієнових каучуків, масло- та бензостійкість та інш. Тому метою роботи було створення блоккополімерів та полімерних композитів із використанням функціоналізованих карболанцюгових олігомерів типу НТРВ і дослідження їхніх властивостей.

Для синтезу блоккополімерів (БКП) спочатку на основі НТРВ та ізофторондіізоціанату в присутності каталізатору дибутилдилауренату олова одержано бутадієновий каучук з ізоціанатними групами, який охарактеризовано методом ІЧ-спектроскопії та титриметричним методом (вміст ізоціанатних груп).

На основі синтезованого бутадієнового каучуку з ізоціанатними групами да бі-, трифункціональних олігооксипропіленгліколів, естеру диетиленглікольадипінату (П-9) і гліцерину було синтезовано лінійні та зшиті бутадієн-етерні та бутадієн-естерні блоккополімери. Методом ІЧ-спектроскопії досліджено будови синтезованих блоккополімерів.

В подальшому, на основі одержаних бутадієн-етерних та бутадієн-естерних блоккополімерів були створені високонаповнені герметизуючі композиційні полімерні матеріали (КПМ). Для цього в процесі синтезу БКП олігоетерний та естерні компоненти наповнювали природною тонкодисперсною високоякісною крейдою або шунгітом, а потім ретельно змішували з НТРВІФ. Шунгіт - єдиний в світі природний мінерал, що містить фулерени - особливий тип молекулярної форми вуглецю. Наповнення крейдою або шунгітом складало 240% від органічної складової. Одержано непрозорі еластичні композити. Оскільки композити на основі бутадієн-етерних та бутадієн-естерного блоккополімерів можуть знайти застосування у будівельній промисловості було досліджено набухання КПМ та БКП у воді. Дослідження водопоглинання показало, що БКП в меншій мірі набухли, ніж композити наповнені крейдою. В порівнянні з герметиками розробленими в попередніх роботах на основі етерів – Мастикад УР-21 та Мастикад УР-22, бутадієн-етерні БКП за добу мають менше водопоглинання протягом 24 годин.

Дослідження фізико-механічних властивостей зразків показало, що БКП мають менші значення міцність на розрив та більші значення відносного подовження в порівнянні з КПМ. Композиційні матеріали з крейдою, одержані на основі синтезованих БКП, мають трішки менші показники міцності, на відміну від КПМ з шунгітом.

Проведено фізико-хімічні дослідження одержаних БКП та КПМ методами ТГА та ДСК. Встановлено, що всі зразки є однофазними системами з температурою склування - 70°C. Всі КПМ мають одну стадію втрати ваги і вона починається при температурі більше 340 °C.

Таким чином, КПМ одержані на основі бутадієн-етерних блоккополімерів з крейдою або шунгітом мають хорошу водостійкість, еластичність та термостійкість, що може забезпечити їм використання як герметиків.

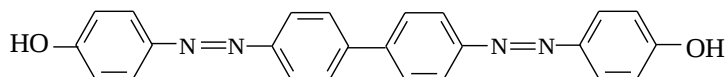
SOME PECULIARITIES OF PHOTOELECTRIC AND INFORMATION PROPERTIES OF NEW PHOTOSENSITIVE THIN FILM OLIGOMERIC STRUCTURES DOPED BY BENZIDINE-BASED AZO DYES

¹Mokrinska O.V., ¹Studzinsky S.L., ¹Pavlov V.O., ²Kravchenko V.V., ¹Povorozniuk V.B.

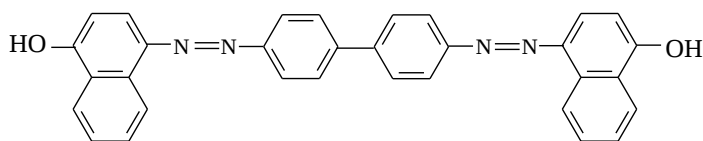
¹Department of Chemistry, Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60 Volodymyrska Street, Kyiv, 01033, Ukraine

²Institute of L.M. Litvinenko Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of NAS of Ukraine,
Harkivs'ke Av., 50, 02160, Kyiv, Ukraine
e-mail: mokrinskaya@ukr.net

Several benzidine-based azo dyes (Azo 1 and Azo 2 respectively) were synthesized.



Azo 1



Azo 2

The novel photosensitive thin film oligomeric compositions based on photoconducting oligo(N-glycidyl carbazole) doped by synthesized azo dyes have been prepared. Their spectral, photoelectric, and information properties have been investigated. The photoelectric properties of thin ($\sim 0,5 - 1 \mu\text{m}$) oligomer films have been investigated by dynamic probe Kelvin method of surface electric potential measurement. It was shown, that studied oligomeric compositions films exhibit photovoltaic and photoconductivity effect under illumination by light from the long-wavelength edge of the corresponding azo dyes absorption region. The compositions films information characteristics measurements were carried out by using polarization phase holograms of a planar wavefront recording method. The controlled parameter was the diffraction efficiency of the recorded planar-wavefront hologram determined in the -1 diffraction order. Holograms were recorded under the sample illumination by green semiconductor laser (532 nm) irradiation at a 1:1 intensity ratio of the reference to the object beam. The spatial frequency of hologram recording was $\sim 250 \text{ mm}^{-1}$. It was shown that the prepared photosensitive compositions can be used as holographic recording media for the polarization holography. The features of photoconductivity and holographic properties of the investigated film compositions, as well as the possible nature of observed photovoltaic effect are discussed.

SYNTHESIS OF FLUORINATED POLY(ARYLENE ETHER)S CONTAINING PHOTOSWITCHABLE AZOBENZENE UNITS IN THE BACKBONE

Tkachenko I.¹, Kurioz Yu.², Kravchuk R.^{2,3}, Glushchenko A.⁴, Nazarenko V.^{2,3}, Shevchenko V.¹

¹Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Institute of Physics of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

³Institute of Physical Chemistry, PAS, Warsaw, Poland.

⁴Department of Physics, University of Colorado at Colorado Springs, Colorado Springs, USA

e-mail tkachenkoim@gmail.com

Among the functional poly(arylene ether)s (PAEs), azobenzene-based polyethers offer a versatile platform for the development of thermally and mechanically stable materials. These materials possess macroscopic properties that can be controlled using light, making them highly functional. The incorporation of perfluorinated aromatic units into the polymer structure not only enhances chemical and thermal stability as expected but also enables the enhancement of optical and electro-optical properties.

In this study fluorinated poly(arylene ether)s with different contents of bis-azobenzene groups in the main polymers chain (denoted as Azo-FPAE) were synthesized. Figure 1 illustrates the chemical structures of the resulting azo-based polymers. The control over the quantity of azobenzene fragments within the Azo-FPAE composition (see Table 1) was achieved by using resorcinol as a comonomer.

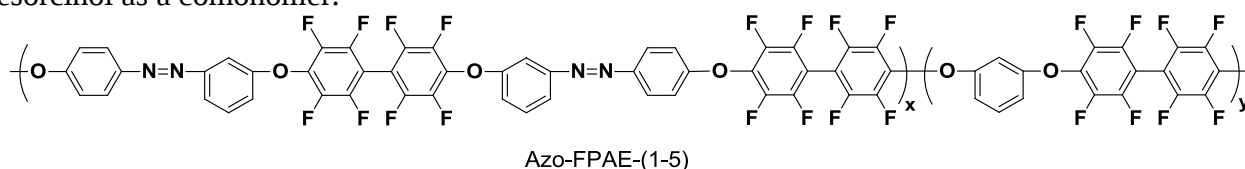


Fig. 1. Chemical structures of the obtained Azo-FPAE polymers

Table 1. Properties of Azo-FPAE polymers

Sample	Molar ratio (mol%)		Mechanical Properties			T _{5%} (°C)
	x	y	Young modulus E (GPa)	Stress at break (MPa)	Elongation at break ε (%)	
Azo-FPAE-1	10	90	2.10	71	3	510
Azo-FPAE-2	30	70	1.36	33	4	485
Azo-FPAE-3	50	50	1.45	62	5	487
Azo-FPAE-4	70	30	1.41	29	4	485
Azo-FPAE-5	100	0	1.37	23	2	400

The chemical structures of the copolymers (Azo-FPAE-(1-4)) and homopolymer (Azo-FPAE-5) are confirmed using ¹H, ¹⁹F NMR, FTIR, Raman and UV/vis spectroscopy techniques. The polymers show good solubility in organic solvents (chloroform, dimethylacetamide) resulting in the formation of robust, self-supporting films. Azo-FPAEs display good mechanical characteristics, considering that they are polymers that contain azo groups in the main chain, as well as remarkable resistance to thermo-oxidative degradation (Table 1). Under UV light irradiation at 365 nm, *trans-cis* photoisomerization occurs both in solution chloroform and more polar DMAc. Further research will involve an in-depth exploration of the physicochemical properties of the polymers and a detailed investigation into their optical characteristics.

Acknowledgments. This work was supported by NASU project 0123U100832, NATO SPS project G6030 and by the Office of Naval Research Global Grant # N62909-23-1-2088. VN and RK thank the long-term program of support of the Ukrainian research teams at the Polish Academy of Sciences carried out in collaboration with the U.S. National Academy of Sciences with the financial support of external partners via the agreement No. PAN.BFB.S.BWZ.356.022.2023. IT thanks the scholarship of the Verkhovna Rada of Ukraine for young scientists – doctors of science (No 0123U103605).

АЛКІЛЗАМІСНІ ПОЛІЕТЕРГУАНІДИНИ

М.Я. Вортман¹, А.В.Руденко³, Ж.П.Коптева², В.В. Третяк³, Г.Є.Коптева²,
В.М. Лемешко¹, В.В. Шевченко, Л.О.Білявська²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна

²Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України, вул. Заболотного, 154, 03143, Київ, Україна

³Інститут урології НАМН України, вул.Володимира Винниченка, 9А, 04053 Київ, Україна
e-mail: vmar1962@i.ua

Полігексаметиленгуанідини (ПГМГ), широко використовуються як біоциди та дезинфектанти завдяки широкому спектру їх антимікробної активності відносно грампозитивних і грамнегативних бактерій (включаючи мікобактерії туберкульозу), вірусів та мікроміцетів. Механізм біоцидної дії полігуанідинів подібний четвертинним амонієвим сполукам і носить мембрано токсичний характер. До переваг солей ПГМГ слід віднести їх помірну токсичність і відсутність кумулятивної дії відносно живих організмів (4 клас небезпеки). Зручність застосування таких полімерних біоцидів полягає у їх високій розчинності у воді та у відсутності леткості, що дозволяє проводити дезінфікуючі роботи у присутності людей. Відомо, що введення в ланцюг алкільних радикалів призводить до збільшення бактерицидної та фунгіцидної дії отриманих сполук. З метою посилення даних властивостей видається перспективним отримання поліетергуанідинів з довголанцюговими алкільними радикалами у своєму складі. Метою даної роботи є дослідження бактерицидної активності синтезованих алкілзамісних поліетергуанідинійбромідів (ПЕГ) по відношенню до ряду бактерій. Синтез алкілвмісних поліетергуанідинійбромідів проводять у чотири стадії. Перша стадія полягає у синтезі гуанідинійвмісного олігоетеру з кінцевими гуанідиновими фрагментами по реакції між ароматичним олігоепоксидом та гуанідином. Друга стадія - синтез поліетергуанідинійхлориду по реакції між гуанідинійвмісним олігоетером з кінцевими гуанідиновими фрагментами та олігооксиетилендіаміном різної молекулярної маси. На третій стадії отриманий поліетергуанідинійхлорид переводять із сольової форми в основну обробкою еквівалентною кількістю лугу в етанолі. На четвертій стадії проводять реакцію основного поліетергуанідину з алкілбромідами при мольному співвідношенні компонентів ПЕГ:алкілбромід 1:2. Будова отриманих поліетергуанідинійбромідів підтверджується ¹H ЯМР та ІЧ-спектрами

Антимікробну активність поліетергуанідинійхлориду визначали стандартним диско-дифузійним методом проти грампозитивних *Staphylococcus aureus*, *Rhodococcus erythropolis* 102, *Bacillus subtilis* 138 та грамнегативних *Escherichia coli* і *Pseudomonas pseudoalcaligenes* 109 штамів гетеротрофних бактерій. Для досліджень використовують водні розчини полімеру з концентраціями в межах (1-3)%. Згідно з результатами мікробіологічних досліджень, алкілвмісні поліетергуанідинійброміди проявляють антимікробну активність проти досліджених тест-культур в області концентрацій 1-3%, які є рекомендованими для комерційних дезинфектантів на основі солей полігексаметиленгуанідинійхлориду. Отримані дані показали, що зі збільшенням концентрації полімеру з 1 до 3 % у водному розчині бактерицидна активність зростає.

Запропоновані алкілзамісні поліетергуанідинійброміди проявляють вищу антимікробну активність ніж полімерний дезинфектант полігексаметиленгуанідинійхлорид для бактерій *E. coli* та *Klebsiella pneumoniae* в 1,5 рази для 1% розчину та більш низьку антимікробну активність для бактерій *S. aureus*. У порівнянні з ПГМГ гідрохлоридом, синтезований полімер проявляє антимікробну активність при більш високих концентраціях, що вказує на його меншу токсичність відносно мікроорганізмів.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND STRUCTURE OF FLUOROCONTAINING POLY(URETHANE UREA)S MEDICAL APPLICATION

Muzhev V. V.¹, Goridko T. M.², Motailo O. V.³, Shekera O. V.¹

¹Institute for Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

02160, Kyiv, Kharkivske shousse, 48, Ukraine,

²Palladin Institute of Biochemistry of the NAS of Ukraine,

01054, Kyiv, Leontovicha Street, 9

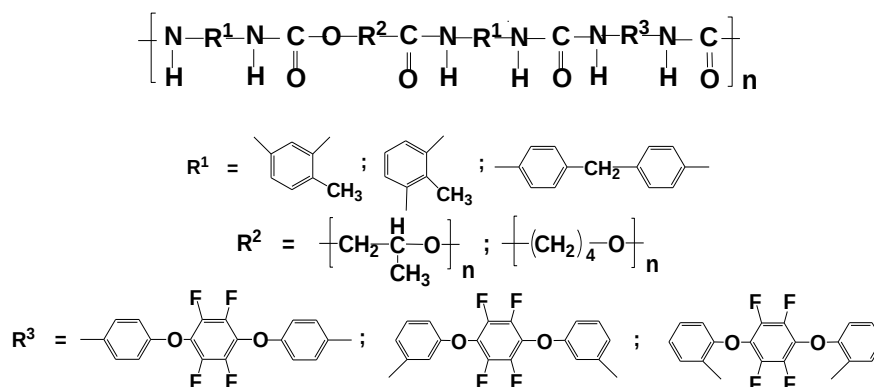
³Bogomolets National Medics; University,

01501, Kyiv, Tarasa Shevchenko Boulevard, 13

e-mail: muzhev11@ua.fm

Fluorocontaining segmented poly(urethaneurea)s (FPUU) are important class of polymers and their structure and physical and chemical properties have been extensively investigated in connection with their used as biocompatibility of polymers materials for the biomedical application.

In this study, FPUU based on both toluene diisocyanate (TDI, R¹), 4,4'-methylenebis(phenylene isocyanate (MDI, R¹) and different izomeric aromatic fluorocontaining diamines, such as (4,4'-bis(*p*-aminophenylene)ester tetrafluorohydroquinone (*p*-BAPhETFQ, R³), 3,3'-bis(*m*-aminophenylene)ester tetrafluorohydroquinone (*m*-BAPhETFQ, R³) and 2,2'-bis(*o*-aminophenylene)ester tetrafluorohydroquinone (*o*-BAPhETFQ, R³) as chain extenders were synthesized. The soft segment consisted both of either poly(propylene)glycol (PPG, MM 1500, R²) or poly(oxytetramethylene)glycol (PTMG, MM 1000, R²). All the FPUU were synthesized by a two step solution polycondensation technique.



FPUU properties were characterized using IR-FTIR spectroscopy, DSC, TGA, TMA, water sorbtion and mechanical testing. Biomedical properties namely biocompatibility and thromboresistancy of FPUU films were investigated.

It was shown that FPUU are segmented linear polymers soluble in DMFA, DMAA and other to form flexible films with excellent mechanic characteristics. The physic-chemical properties of FPUU depend on presence of fluorine in polymer chain and NH₂-group isomeric position in the chain extender. FPUU are biocompatible and thromboresistancy polymers materials.

The FPUU may be used bio- and haemocompatible polymer materials long time *in vivo*, for coronary stent coating, artificial vessels and other medical devices.

Promising results were obtained using correlations of the polymers physical and chemical properties and structure with coating preclinical testing. Those correlations being useful in new biocompatible polymers medical application development.

ANTIBACTERIAL POLYURETHANE COMPOSITE MATERIALS FILLED WITH SILVER-CONTAINING SILICA NANOCOMPOSITES

*Tetiana Vislohubova*¹, Rita Rozhnova¹, Nataliia Galatenko¹, *Victor Bogatyrov*², Mariia Galaburda²

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

²Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine

rudenchyk@gmail.com

A series of polymeric composites based on polyurethanes with copolymer fragments of poly(vinyl butyral-vinyl acetate-vinyl alcohol) and 1,6-hexamethylenediamine filled with modified precipitated silica were synthesized. The content of silver in the nanocomposites was 0.1–0.2 and of copper – 0.14 and 0.2 mmol per 1 g of SiO₂ (02AgCu; AgCu and 01Ag samples).

To study the biodegradability, PUU and composite materials based on PUU filled with silver-containing silica nanocomposites of various composition (02AgCu, AgCu, 01Ag) and different amounts (0.1, 0.5 and 1.0 wt.%) were incubated in model medium (BM 199) for periods of 1, 3 and 6 months. The influence of the model medium was evaluated by changes in the structure, physical-mechanical, thermogravimetric and thermophysical properties of polymer materials by comparing the samples before (control) and after their incubation.

The results of IR spectroscopic studies indicate the stability of composite materials under the influence of model biological medium 199 at all study periods.

Thus, according to the results of physical-mechanical studies of composite materials an increase in strength and relative elongation at break is observed already after 1 month of incubation, followed by their decrease compared to the previous period. After 6 months of incubation in BM 199 the strength values are greater than the control values, and the values of relative elongation at break does not undergo significant changes compared to the control values. Thus, composite materials filled with silver-containing silica nanocomposites remain biostable for 6 months.

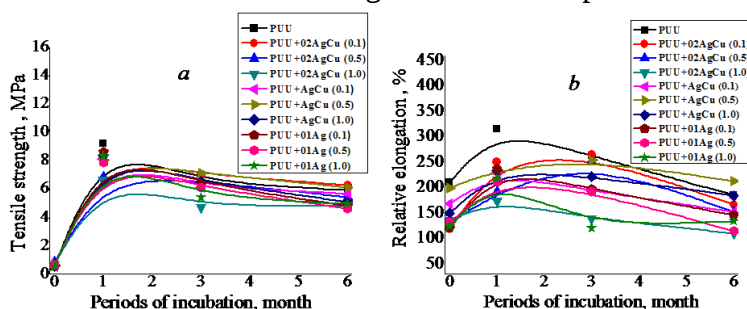


Fig.1. Dependence of tensile strength (a) and relative elongation (b) at break of PUU and filled composite materials on the term of their incubation in BM 199.

According to DSC, after 6 months of incubations in BM 199 the values of T_g and ΔC_p at the glass-transition temperature do not undergo significant changes compared to the control values. Thus, composite materials filled with silver-containing silica nanocomposites remain biostable for 6 months

Microbiological studies of bactericidal activity against the most common gram-positive and gram-negative bacteria were carried out. It was established that the polymer film without filler does not affect the proliferation of bacteria, while studies of filled composite materials showed the formation of zones of growth retardation of bacteria with a diameter of 14-31 mm. The most effective in the composition of film materials is the silica filler 02AgCu. For composite materials filled with nanocomposite 02AgCu the formation of zones of bacterial growth retardation with a diameter of 19-31 mm is observed.

Considering the obtained results, composite materials filled with silver-containing silica nanocomposites exhibit antibacterial activity, so they can be proposed for the manufacture of catheters, drains and various film coatings for use in various branches of medicine.

FEATURES OF THE STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES CURED UNDER THE INFLUENCE OF PHYSICAL FIELDS

Bardadym Yu.

University of Helsinki, Finland

Institute of Macromolecular Chemistry NANU, Ukraine

yuliia.bardadym@gmail.com

Thermosetting epoxy resin is receiving worldwide attention because of low cost, excellent mechanical property, high thermal property and chemical resistance etc. Epoxy resins are used in various fields in a wide range of applications such as coatings, adhesives, modelling compounds, impregnation materials, high-performance composites, insulating materials, and encapsulating and packaging materials for electronic devices. Until very recently, polymers were generally considered to be unaffected by physical fields. However, it is now known that they are weakly magnetized because they are diamagnetic materials, and therefore do respond to physical fields (e.g. magnetic field).

Samples of composites were formed from epoxy resin and triethylenetetramine. Powder CdO, PbO, Cr₂O₃ were used as fillers. The content of metal oxide was 3 vol. %. Samples of nanocomposites were subjected to curing with different conditions. The influence of constant magnetic, electric fields were $2 \cdot 10^5$ A/m. All curing processes were done at 293 – 297 K for 24 hours.

In the scattering region $2\theta = 26.11^\circ$ and $2\theta = 29^\circ$ in the structure of the crystalline phase CdO the disappearance of part of the reflexes was observed, and for others the change in intensity after the influence of constant physical fields. However, reflexes $2\theta = 30.2^\circ$; 33.0° ; 38.3° and 55.24° with the highest intensity remained unchanged, which indicated the stability of the CdO crystal system in the composition of composites. Composites with PbO were characterized by the presence of 17 main reflexes in the range $2\theta = 28 - 58^\circ$. New reflexes in areas $2\theta = 26^\circ$, 50.6° , 54.6° appeared after the influence of constant physical fields. This indicates a redistribution of intensities and a partial angular shift of the maxima of certain reflexes. Significant changes in the angular position and intensity of the main maxima of hexagonal syngony were not observed for composites with Cr₂O₃. But the intensity for the reflexes d014, d111 and d110 varied depending on the curing conditions of the composites. The average crystallite size for these samples were 6 – 18 nm.

It should be noted that changes in the topological structure were observed for unfilled epoxy polymer. This was due to the influence of external constant physical fields on the polycondensation reaction and the formation of a three-dimensional chemical network. Differences in the influence of physical fields were manifested after reaching the range of 361 - 367 K (relaxation of segments of intermolecular fragments of EP). Changes in the temperature range 370 - 440 K indicate that the use of PMP or PEP to form the structure of the EP allows you to change the packing density of the chemical network relative to its initial state (without physical fields).

Differences of the influence of physical fields on the dielectric characteristics occur after reaching the region 361 - 367 K. Changes in the temperature range 370 - 440 K indicate that the use of magnetic or electric fields to form the structure of the EP can change the density of packaging of the chemical network relative to its initial state (normal conditions). The high-temperature transition in the region 407 - 409 K can be related to the relaxation in the biphenylolpropane fragment, which is stored regardless of the external conditions of influence. The orientation effect of physical fields increases the free volume of the molecular chains of a chemical grid, which results in a decrease of glass transition temperature by 8 K and 14 K for magnetic and electric fields, respectively.

Acknowledgements

The author is grateful for financial support from the Academy of Finland (Grant number: 353886)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PH-SENSITIVE POLY(SODIUM ACRYLATE) / POLYSILOXANE HYDROGELS

Slisenko O. V., Bei I. M., Budzinska V. L.

Institute of Macromolecular Chemistry of the NASU

48 Kharkivs'ke sh., Kyiv 02160, Ukraine

olgaslisenko@ukr.net

The pH-sensitive hydrogels are three-dimensional hydrophilic polymers which generally carry weak acid or alkaline groups. The ionization of groups is sensitive to external pH variations, due to the pH changes the hydrogels span the volume of an aqueous solution and swell without dissolution. Nowadays, the pH-sensitive hydrogels have drawn attention of many researchers in various fields of science and technology such as drug delivery, tissue engineering, soft actuators, etc.

The purpose of the study was development of organic/inorganic pH-sensitive hydrogels based on poly(sodium acrylate) (PAANa) and poly-N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (PAPTMS) with improved swelling properties.

Organic/inorganic hydrogels with double network structure were prepared by one-pot simultaneous cross-linking processing, which includes a combination of free radical polymerization of partially neutralized (by NaOH solution) acrylic acid, hydrolysis of silica precursors and catalytically-induced condensation of the resulting hydroxyl groups of APTMS to form a network structure.

The formation of three-dimensional structure of PAANa was verified by the absence of C=C bond of sodium acrylate as well as condensation of APTMS with formation of polysiloxane network was performed by FTIR analysis.

The swelling behaviour was evaluated in distilled water and solutions with different pH at room temperature. The swelling ratio increases greatly with pH value changes from 3.6 to 6.8. Under low pH (pH 3.6), anionic carboxylate groups are protonated, leading to the collapse of the polymeric network. Then, the repulsive action between these groups promotes the swelling of the hydrogel and causes a higher swelling ratio. It was found that the incorporation of 10 wt.% APTMS enhanced the water absorbency by 316% (from 16.81 to 70.22 g/g) at pH = 6.8. The decreasing of pH till 3.6 leads to the reduction of swelling degree of PAANa/PAPTMS hydrogels. For example, the incorporation of 10 wt.% of APTMS causes decreasing of the swelling degree till 21 g/g.

The synthesized hydrogels show enhanced swelling capacity and can be considered as promising for creation of some drugs delivery systems, and has an especially large potential application in the oral administration of protein and peptide drugs. The incorporation of PAPTMS into the polymeric matrix as well as changing of pH values influences greatly on swelling/deswelling kinetics and swelling ratio.

LINEAR BLOCK-POLYURETHANES AS COMPONENTS OF EPOXYURETHANE COMPOSITIONS

Muzhev V., Myshak V., Seminog V.

Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine

48, Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine, e-mail : myshak_vd@ukr.net

It is known that modifiers such as segmented polyurethanes (SPU) significantly increase the physical and mechanical characteristics of epoxypolymer compositions, including their elasticity, adhesive strength, and the like. SPUs are many block copolymers that are composed of so-called hard (polar) and soft (non-polar) segments. The multiphase structure of the SPU is due to the repulsive interaction of dissimilar parts and the thermodynamic incompatibility of hard and soft segments at low temperatures. The microphase structure of the separation of polyurethanes depends on many factors, namely: the structure and molecular weight of the soft segment, the nature of the chain extender, the content and interactions of the hard segment. As a rule, phase separation occurs during the curing of epoxyurethane compositions. The conditions for the synthesis of SPU based on PPG-1000 and 2,4-2.6 toluene diisocyanates (80/20) and SPU based on PPG-1000 and isophorone diisocyanate (IPDI) were studied. The chain extender is 1,4-butanediol, or 1,3-hydroxybenzene, or 4,4'-dihydroxy-2,2-diphenylpropane. The calculated MM of these SPU is ~ 13000 g / mol.

The effective heat of activation of a viscous flow has been determined by the rheological properties of the SPU at various temperatures. The fact of the formation of the SPU was confirmed by IR spectrometry. According to the phase state diagrams of mixtures of the epoxydian oligomer DER-331 with synthesized SPU (50:50) obtained by the method of light scattering from the heating rate of the mixture, it was determined that SPU are compatible and homogeneous with DER-331 from room temperature to 180°C .

SYNTHESIS OF MODIFIERS FOR RUBBER-FILLED POLYMER COMPOSITES

Myshak V. D., Seminog V. V., Muzhev V. V.

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine,
48, Kharkivske Shose, 02160 Kyiv, Ukraine, myshak_vd@ukr.net

The properties of composite polymer materials depend on the interaction of components on the interphase, for example, polyethylene and rubber, copolymer of ethylene–vinyl acetate and rubber and others. Adhesion depends on the affinity of the components, their compatibility, that is determined by the chemical structure the presence of functional and reactive groups. To strengthen the interaction between components, their structural modification (functionalization) has been performed. A significant role is played by modifiers, which act as plasticizers, compatibilizers and can form additional chemical or physical bonds between functional groups of components in composites. The blocked MDI are advanced materials for modification of rubber plastics. They are resistant to moisture and react only at high temperatures, after unlocking of isocyanate groups [1-4].

Based on the above, the aim of this work was to study prospects of creation of rubber plastics based on dispersed rubber crumb, poly(ethylene-vinyl acetate), functionalized on the surface of the granules, and the modifier based on the liquid rubber with functional groups. The investigations of structural features and physical mechanical characteristics of the created compositions were performed.

For research and the creation of composites, as a filler a crumb rubber (CR) obtained by grinding of depreciated tires and functionalized poly(ethylene-vinyl acetate) (EVA) with content of vinyl acetate groups – 33% (product of "Atofina", France) were used. The functionalization of thermoplastics was carried out by alkaline alcoholysis reaction. [5].

Blocked MDI based on oligodienediol produced by "Krasol LBH-3000" was used as a modifier in proposed composites. Composite materials based on 50% of functionalized EVA-3345, 50% CR and a modifier was prepared by mechanically mixing of the components with subsequent homogenisation of the obtained mixture in the extruder, under appropriate strain and temperature conditions.

The samples for physical mechanical studies in the form of bilateral shoulder blades were obtained by the method of direct pressing to extrudate compositions, at the temperature of extrusion 433 K, which is above the temperature of the unblocking MDI, the pressing pressure of 5 MPa.

Criteria for the evaluation of physico-mechanical properties were adopted: the tensile strength (σ) and elongation at break ($\Delta\epsilon$). Indexes of physico-mechanical properties - σ and $\Delta\epsilon$ were determined on a tensile testing machine.

The structure and mechanical properties for composites based on a poly(ethylene-vinyl acetate) and crumb rubber were obtained. Increasing of the concentration of CR up to 50 wt.%. in EVA matrix provides the increasing of σ . It was shown that these values are greater than the same for initial EVA by 27%. Obviously, a high content of vinyl acetate groups (33%) explains high adhesion between rubber particles at the boundaries of phases and the occurrence of specific interactions between them and functional groups on the surface of the crumbs.

For modification of rubber plastics, the blocked MDI was used. It was synthesized from low-molecular diene rubber "Krasol LBH-3000". The synthesis of blocked MDI was carried out in two stages. On the first stage MDI based on the oligodienediol was obtained, which contains hydroxyl groups, interacting with a 2,4-tolyendiisocyanate (TDI). The reaction was stopped when the decrease of isocyanate (NCO) groups was 50 %, which was determined by the method of FTIR spectroscopy by the decrease of intensity NCO-groups.

In the second stage obtained macroisocyanate was mixed with p-quinonedioxyme (p-QDO), at the equivalent ratio of hydroxyl and isocyanate groups at 353 K. The reaction was considered to be complete when all NCO-groups had reacted.

The scheme of the synthesis of blocked MDI-based oligodieneurethanediiisocyanate with p-QDO is given below.



The prepared blocked MDI was used as modifying additives in the synthesis of composites based on EVA with hydroxyl groups (50 wt.%) and CR (50 wt.%). It was applied directly to the extrudate compositions and their subsequent homogenization. Thus obtained homogenized compositions were formed to samples, which were tested on physical and mechanical properties. The resulting decomposition products of the blocked MDI further react with functional groups which are present in CR and hydroxyl groups of EVA, resulting in formation of additional chemical bonds. Possible scheme of the reaction between MDI, functionalized EVA and CR are given below.



Modifier content, %	Elongation, %	Tensile strength, MPa
0	115	3.2
3	155	5.2
7	200	3.8
15	265	3.8
20	140	2.2

The obtained data of the influence of modifying of blocked MDI on σ_p and $\Delta\varepsilon$ of the compositions of the samples indicate that the properties of the polymer compositions depend on the ratio between the EVA, the CR and the modifier. The maximum of σ observes when the content of the blocked MDI is 3 wt.%, that 62% higher than the σ in comparison with the control sample without a modifier. A maximum of $\Delta\varepsilon$ is achieved at the content of 15 wt.% blocked MDI, which is 230% higher by the $\Delta\varepsilon$ of the sample unmodified rubber plastics.

72

groups on the surface of the crumbs and EVA. So, application of blocked MDI as modifier for rubber plastics materials gives the ability to create thermoplastic composites with high mechanical performance.

REFERENCES

- [1]. Serenko O.; Goncharuk G.; Meshkov B.; Obolonkova E.; Bazhenov S; Muzafarov A. *Polymer Science*. 2016, 48, 64-71.
- [2]. Guicun Q.; Xiaohong Z.; Binghai L.; Zhihai S. *Polymer Chemistry*. 2011, 6.
- [3]. Changqing F.; Xiaoting Q.; Ruien Y.; Xin Y.; Jianjun L.; Jiang Y.; Ronghou X. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016, 27, 133.
- [4]. Wenxian Z.; Zhenping S.; Liangliang S.; Keke C.; Dangyi L. *Academic Journal. Key Engineering Materials*. 2016, 680, 451.
- [5]. Myshak V.; Grishchenko V.; Seminog V.; Boiko V.; Lebedev Ye. *Problems of chemistry and chem. technology*. 2013, 5, 38-45.
- [6]. Kuptsov A., Zhizhin G. The Fourier transform infrared technique and the fourier transform raman spectroscopy of polymers. M: FIZMATLIT. 2001, 656.

THE EFFECT OF MONTMORILLONITE ON THE STRUCTURE OF POLYVINYLPIRROLIDONE

*Krasinskyi V. V.*¹, Grytsenko O. M.¹, Moravskiy V. S.¹, Malinowski R.², Raszowska-Kaczor A.²

¹Lviv Polytechnic National University, Department of Chemical Technology of Plastics Processing,
Lviv, Ukraine

²Łukasiewicz Research Network – Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes, Toruń,
Poland

vkrasinsky82@gmail.com

Polymer nanocomposites based on layered silicates, such as montmorillonite (MMT), still attract considerable attention because they show a sharp improvement in mechanical, thermal, barrier properties, and fire resistance with a small content of nanofiller. Unfortunately, the promising properties of the nanocomposite are usually difficult to achieve due to the high activity of the excess surface of the nanomodifier with a tendency to agglomerate. To improve the dispersion of the nanoadditive, various treatments are used to improve their compatibility in the polymer matrix (e.g., modifications of the nanoparticle surface by grafting polymer monomers, thermal or chemical treatment of nanofillers). Each pair polymer-nanoadditive requires an individual approach to the nanocomposite production method. In the case of MMT-type nanoparticles, they are most often subjected to chemical treatment to increase their compatibility with the matrix, consisting of introducing alkylammonium or alkylphosphonium salt cations between the stacks of aluminosilicate packages.

Many works are devoted to studying nanocomposites based on polyvinylpyrrolidone (PVP) and MMT. Intercalated and exfoliated nanocomposites can be obtained by mixing PVP with MMT. The structure of such nanocomposites primarily depends on the PVP/MMT ratio and the method of their preparation. This work aimed to investigate the effect of small amounts of MMT on the structure of PVP-based nanocomposites obtained in an aqueous solution.

A new method was developed for obtaining nanocomposites. In the first stage, an aqueous solution with a concentration of 5 wt% of MMT is subjected to ultrasonic waves with a frequency of 40 kHz for 6–8 min in the Sonic-0.5 apparatus (Polsonic, Poland). Then, the suspension obtained in this way is treated for 25 min in an ultrasonic field and with intensive stirring, with an aqueous solution with a concentration of 20 wt% of PVP in such a way that the mass fractions of both dissolved components, i.e., MMT and PVP, are equal to 1:2, respectively. After that, the resulting mixture is separated into three layers, subjected to decantation, separation of each layer, filtration, and drying of the target products under vacuum at a temperature of 70–80°C until complete removal of water. After drying, three products were obtained: the bottom layer in the form of a finely dispersed light gray powder, the middle layer – in the form of a finely dispersed white powder, and the top layer – in the form of a light-yellow film. The structure of the nanocomposite formed in the top layer of the solution was investigated in this work.

The formation of exfoliated MMT in the top layer of the solution was confirmed using XRD, TG, FTIR-ATR, DSC, and SEM analyses. It was also established that the content of MMT in the nanocomposite is 4–6 wt% and the glass transition temperature of PVP in the nanocomposite increases by only 2°C. The results of FTIR-ATR analysis confirm the presence of physical interaction between MMT and PVP in the obtained nanocomposite. PVP modified in this way can be used to obtain nanocomposites for various purposes based on water-soluble and biodegradable polymers.

Acknowledgment

The work was carried out within the framework of the Joint Ukrainian-Polish Research Project No. M/78 dated 31.08.2023 "Study of the influence of films orientation obtained from biodegradable polymer nanocomposites on their structure as well as the barrier and mechanical properties"

МОДИФІКУВАННЯ ДОРОЖНІХ БІТУМІВ КАРБОНІЗОВАНИМ ЗАЛИШКОМ ПРОЦЕСУ ПІРОЛІЗУ ВЖИВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН

Пиш'єв С. В.¹, Кухар О. М.¹, Корчак Б. О.¹

¹Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна

gajva@polynet.lviv.ua

З огляду на виснаження світових запасів нафти, використання альтернативних джерел енергії стає актуальним питанням сьогодення. Нафтопереробна промисловість поступово адаптується до більш дешевої та важкої сировини через виснаження дорогої та легкої нафти, що спонукає до поступового переходу нетрадиційні види сировини, такі як відходи та біомаса [1]. Варто зауважити, що повторне раціональне використання промислових відходів (відпрацьованих шин, олив, пластику тощо) для виробництва енергоресурсів дає змогу зменшити негативний вплив на довкілля [1]. Вживані автомобільні шини (ВАШ) вважаються найпоширенішими твердими відходами у світі, які утворюються в результаті експлуатації транспортних засобів.

Майже 1,5 мільярда ВАШ викидаються після закінчення терміну їх експлуатації щороку, і дана цифра має тенденцію до зростання та може становити 5 мільярдів до кінця 2030 року. Наприклад, за оцінками [2], щороку в Китаї викидається 210 млн. тонн ВАШ, і їх утилізація стала серйозною екологічною проблемою. В країнах Євросоюзу близько 18% від загальної кількості вживаних шин було утилізовано або повторно використано, 38% – перероблено, а 40% – використано для виробництва енергії.

Шини переважно викидаються на звалища, спалюються або складуються, що спричиняє різні екологічні проблеми, такі як забруднення ґрунту і повітря, а також утворення шкідливих речовин [3]. Тому важливим є створення екологічно чистого способу утилізації ВАШ. Крім того, вживані шини не розкладаються в природному середовищі до 100 років [3]. Основними компонентами шин є гума, наповнювачі, сажа, сталь, сірка, оксид цинку, технологічні оливи та прискорювачі вулканізації. Загалом, утилізація використаних шин та інших продуктів на основі поліізопрену є проблематичною [3]. Поводження з відповідними відходами включає збір, транспортування, переробку та утилізацію (включаючи захоронення) [3].

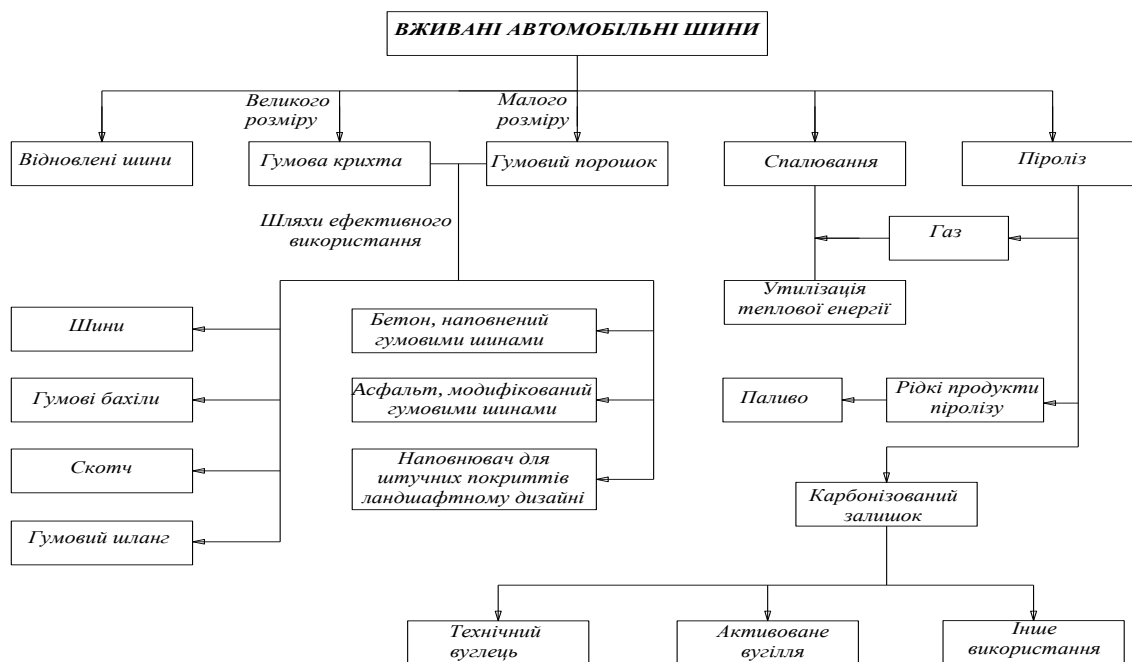


Рис. 1. Методи утилізації відпрацьованих шин та їх поширені сфери застосування.

До основних способів утилізації/переробки ВАШ можна віднести захоронення на полігонах, повторне використання, спалювання, використання сировини процесу піролізу,

виробництво сажі та застосування в цивільному будівництві [2]. Методи утилізації відпрацьованих шин та їх поширені сфери застосування подано на рис. 1.

Процес піролізу є одним із найпоширеніших методів переробки вживаних шин, з метою одержання палива та хімічної сировини [4]. У ході цього процесу утворюється 33-39 % мас. твердого (карбонізованого) залишку (КЗ), 34-45 % мас. рідких продуктів, решта – гази. КЗ, фактично, є побічним продуктом процесу піролізу ВАШ. До його складу входить сажа (80-90%) та неорганічні речовини (10-20%), які обов'язково присутні у гумових сумішах, що використовуються у виробництві шин.

Отже, □36% твердого (карбонізованого) залишку процесу піролізу ВАШ можна направити на подальші процеси з метою виробництва активованого вугілля, технічного вуглецю тощо. Варто зауважити, про можливість застосування карбонізованого залишку, як нафтоадсорбуючого матеріалу, ізолятора та компонента бетону.

Глибоко карбонізований активований залишок (ГКАЗ) застосовували як наповнювач для покращення експлуатаційних властивостей бітуму марки БНД 70/100. Результати процесу модифікування бітуму марки БНД 70/100 з використанням ГКАЗ подано в таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристика бітумів одержаних в результаті їх модифікування ГКАЗ

Показник	Вихідний бітум марки БНД 70/100	Бітум з додатками ГКАЗ, % мас. ГКАЗ на сировину				Вимоги бітуму марки БНД 50/70 згідно [5]
		0,5	1,0	3,0	5,0	
Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С, 0,1 мм	76	61	54	55	58	50-70
Температура розм'якшеності, °С	51	53	53	53	53	49-55
Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см), не менше ніж	66	62	13	15	23	≥ 50
Зчеплюваність із поверхнею скла, %, не менше ніж	54	62	68	75	85	≥ 25
Еластичність за температури 25 °С, %, не менше ніж	17,5	18,0	20,3	19,9	16,5	-
Зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал, не менше	3,5	4,0	4,0	4,0	4,5	-

1. Hita, I., Arabiourrutia, M., Olazar, M., Bilbao, J., Arandes, J. M., Castaño, P. (2016). Opportunities and barriers for producing high quality fuels from the pyrolysis of scrap tires. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 56, 745-759. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.081>.

2. Han, J., Li, W., Liu, D., Qin, L., Chen, W., Xing, F. (2018). Pyrolysis characteristic and mechanism of waste tyre: A thermogravimetry-mass spectrometry analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 129, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.12.016>

3. Pyshyev S., Lypko Y., Chervinsky T., Fedevych O., Kułazyński M., Pstrowska K. (2023). Application of tyre derived pyrolysis oil as a fuel component. *S. Afr. J. Chem. Eng.* 43, 342-347 <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.12.003>

4. Arabiourrutia, M., Lopez, G., Artetxe, M., Alvarez, J., Bilbao, J., Olazar, M.: Waste tyre valorization by catalytic pyrolysis – a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 129, 109932 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109932>

5. ДСТУ 4044:2019 Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови.

ОДЕРЖАННЯ БІТУМНИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ПОКРІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ХОЛОДНОГО НАНЕСЕННЯ

Нагурський А. О.¹, Оробчук О. М.¹, Корчак Б. О.¹, Олефір А. В.¹
¹Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, Україна
kor4ak93@gmail.com

В наш час відомо багато видів ізоляції та покрівлі, які виготовляються з бітумних матеріалів. М'яка покрівля на бітумній основі широко застосовується на дахах будинків і споруд для захисту їх від атмосферних опадів. Рулонні покрівельні матеріали особливо розповсюджені на будівництві промислових і цивільних споруд. У сучасному будівництві понад 80 % покрівель цих споруд виконанні з м'яких покрівельних матеріалів [1]. Новим видом матеріалів даного типу є покрівельні матеріали холодного нанесення, монтаж яких, на відміну від класичних рулонних матеріалів, не потребує нагрівання. Перевагою цих матеріалів є те що вони легко наносяться на поверхню, не потребують особливої підготовки поверхні та мають відносно невисоку вартість, короткий термін підготовчих робіт і легкість ремонту [1]. Недоліками усіх матеріалів виконаних з використанням бітумів є їх недовговічність. Тому бітумні матеріали, з яких виробляють покрівельні матеріали холодного нанесення повинні характеризуватись доброю еластичністю, високою теплостійкістю, гнучкістю при мінусових температурах і високою адгезією до твердих поверхонь.

Звичайні будівельні бітуми не відповідають вищевказаним вимогам і тому для одержання бітумних матеріалів для холодного нанесення необхідно використовувати спеціальні добавки. Суттєво покращити окремі експлуатаційні характеристики бітумів (твердість, температуру застигання) можна внаслідок модифікування полімерами. Відомим на сьогодні методом є модифікування бітумів полімерним латексом Butonal і полімерами типу СБС. Використання таких модифікаторів дає змогу збільшити еластичність бітумних матеріалів. Також відомим є метод модифікування бітумів нафтополімерними смолами, але цей метод підвищує температуру крихкості отриманих бітумів, що є небажаним для покрівельних бітумів.

Крім відомих полімерних модифікаторів для модифікації бітумів можна застосовувати гумову крихту одержану при переробці зношених автомобільних шин, кількість, яких з кожним роком зростає. Використання цього вторинного продукту для модифікування бітумів дозволяє не тільки отримати гумово-бітумне в'язуче високої якості, але й вирішувати важливу екологічну проблему – утилізацію зношених автомобільних шин [2].

Відомі сьогодні покрівельні або ізоляційні матеріали холодного нанесення складаються з основи (найчастіше скловолкна), заповненої бітумним матеріалом [3]. З одного боку поверхня рулонного матеріалу покривається фольгою, а з другого – захисною поліетиленовою плівкою. Дану плівку знімають безпосередньо перед монтажем рулонного покриття, покривають покриттям поверхню і закатують за допомогою валика. Для забезпечення високої ефективності та довговічності такого покриття бітумна композиція, що є її основою, повинна відповідати таким вимогам:

- висока адгезія до твердих поверхонь – не менше 5 Н/см^2 ;
- висока температура розм'якшення – не менше 343 К;
- гнучкість без розтріскування при від'ємних температурах – нижче 248 К;
- теплостійкість при температурі 333 К.

Але відомі бітумні композиції мають недостатню адгезію до твердих поверхонь, а також недостатню високі пластичність і еластичність в широкому інтервалі температур. Крім цього для монтажу рулонних матеріалів, одержаних на основі таких бітумних композицій необхідно використовувати нагрівання поверхні і самого покриття або додаткові клеючі матеріали [3, 4].

Дана робота полягає у вивченні процесу одержання високоякісної бітумної композиції з покращеними адгезійними, високотемпературними та низькотемпературними

властивостями, що може бути використана для виробництва рулонних покрівельних матеріалів холодного нанесення.

Вихідним матеріалом для досліджень було обрано будівельний нафтовий бітум марки БНБ70/30. Вибір марки бітуму зумовлений високою температурою розм'якшення, а також загальною доступністю, необхідною для можливої реалізації розроблюваної технології у промислових масштабах.

Для одержання бітумних матеріалів холодного нанесення використовували лляну олію. Лляна олія – це рослинна олія, яку добувають екстрагуванням з насіння льону. Вона належить до висихаючих олій, що обумовлено високим вмістом ненасичених жирних кислот, а саме: альфа-ліноленової (60%), ліноленової (20%), олеїнової (10%) та інших насичених жирних кислот (10%). Третім компонентом для одержання бітумної композиції було обрано стирол-бутадієн-стирольний каучук (СБС) марки Kraton D1192ESM.

В результаті проведених досліджень було одержану бітумну композицію для покрівельного матеріалу холодного нанесення, характеристика якої подана нижче в таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристика бітумної композиції для покрівельного матеріалу холодного нанесення

Показник	Значення показника	Вимоги до бітумної композиції
Температура розм'якшення, К	353	> 343
Дуктильність за 298 К, см	4,0	–
Пенетрація за 298 К, 0,1 мм	48	–
Еластичність, %	25	> 20
Гнучкість на брусі за 248 К	витримує	витримує
Теплостійкість за 333 К	витримує	витримує
Адгезія, Н/см ²	5,6	> 5,0
Водопоглинання, %	0,1	< 1,0

Розроблена бітумна композиція для покрівельного матеріалу холодного нанесення відповідає вимогам, а за температурою розм'якшення переважає існуючі аналоги. Завдяки підвищеній температурі розм'якшення розроблені покрівельні та ізоляційні матеріали володіють підвищеною стійкістю в жарких кліматичних умовах.

1. Grynyshyn O. Production of bitumen modified by petroleum resins on the basis of tars of Ukrainian oils / Oleg Grynyshyn, Olena Astakhova, Taras Chervinsky // Chem. Chem. Tech. – Vol.4.– №3.– 2010.– P.241-246

2. Методи одержання бітумів з залишків переробки важких нафт / Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я., Нагурський А.О., Нагурський О.А. // Технологический аудит и резервы производства.– 2015.– №5/4 (25).– С. 45-48.

3. Пат. 74761 Україна, МПК D06N 5/00, B32B 11/04, E01D 19/08, E04D 5/10, C08L 95/00 . Рулонний гідроізоляційний матеріал «СПОЛІМОСТ» / Сімінчук С.В., Скакун А. В.; заявник і патентовласник АП «Славутський руберойдовий завод».– №a200509056.– опубл. 16.01.2006.

4. Пат. 28399 Україна, МПК C08L95/00. Композиція для приготування в'язучого покрівельних та гідроізоляційних матеріалів / Єрченко А.П., Свірідов В.К., Кульбаченко К.Ю.; заявник і патентовласник СП «Джирджис».– №96124775.– опубл. 16.10.2000.

ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИОКСИДАНТНОЇ АКТИВНОСТІ ТЕТРААНІЛІНУ В МОДЕЛЬНІЙ СИСТЕМІ ІНІЦІЙОВАНОГО ОКИСНЕННЯ БЕНЗИЛОВОГО СПИРТУ

Рогальський С. П., Каменева Т. М., Тарасюк О. П.

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Київ, Україна

e-mail: sergey.rogalsky@gmail.com

Поліанілін (ПАН) є органічним полімерним напівпровідником, який знайшов широке застосування для виготовлення полімерних композитів з електропровідними властивостями, електродів для хімічних джерел енергії, сенсорних пристроїв, захисних покриттів з антикорозійними і необростаючими властивостями. Результати недавніх досліджень свідчать про здатність ПАН інгібувати вільні радикали. Завдяки поєднанню антиоксидантної активності, високої термічної стійкості (до 400 °С), а також низької токсичності ПАН є перспективним інгібітором старіння полімерних матеріалів технічного, медичного і побутового призначення. Однак слід зазначити, що неплавкість ПАН значно ускладнює його сумісну переробку з термопластичними полімерами. Крім того, низька розчинність ПАН в органічних розчинниках ускладнює вивчення його антиоксидантної активності. Зручними об'єктами для досліджень і практичних застосувань є олігомери ПАН, які мають значно кращу розчинність, а також сумісність з полімерними матрицями. У цій роботі синтезовано низькомолекулярний структурний аналог ПАН – тетраанілін (ТАН) і досліджено його антиоксидантну активність в модельній системі ініційованого окиснення бензилowego спирту.

ТАН синтезували у вигляді основи емеральдину за схемою 1. Сполуку отримували у вигляді порошку темно-синього кольору. Спектр протонного магнітного резонансу ТАН наведено на рис. 1. Широкий мультиплет в області 6.3-7.8 м. д. відповідає хімічним зсувам протонів ароматичних кілець та аміногруп ТАН.

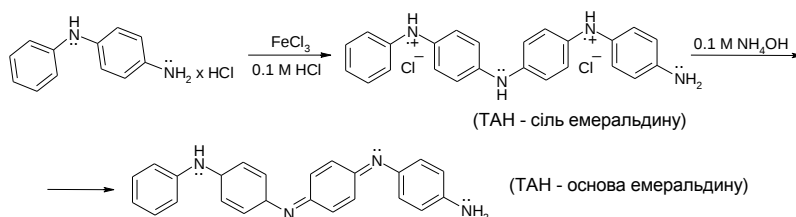


Схема 1. Синтез тетрааніліну

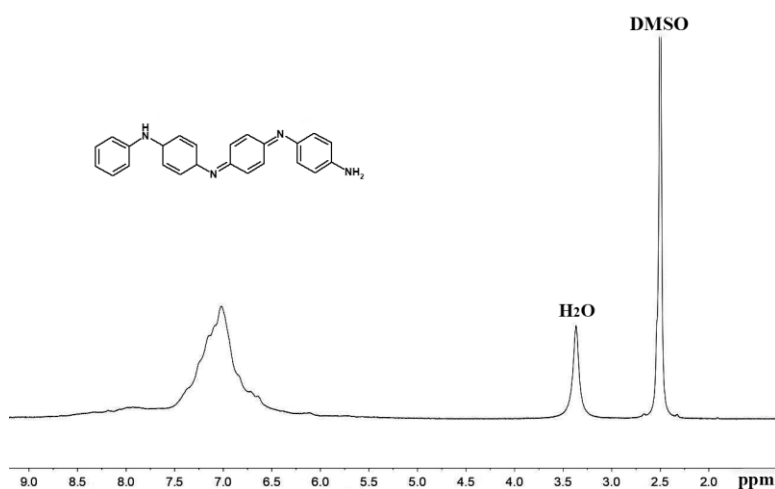


Рис. 1. ¹Н ЯМР спектр ТАН (400 МГц, ДМСО-D₆)

Антиоксидантну активність ТАН вивчали в модельній реакції ініційованого окиснення бензилowego спирту (БС) за 50 °С і постійної швидкості ініціювання вільних

радикалів ($W_i = 2.98 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с). Як ініціатор ланцюгів окиснення використовували 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрил (АІБН) марки "ч", очищений перекристалізацією з етанолу і висушений у вакуумі за 20 °С. Швидкість окиснення БС вимірювали волюметричним методом за поглинанням кисню. Ефективність антиокиснювальної дії ТАН визначали за початковою швидкістю ініційованого окиснення БС. За умови кінетичного режиму окиснення газометрична установка дає можливість вимірювати швидкість поглинання кисню W в діапазоні $10^{-8} - 10^{-4}$ моль/(л·с) за конверсії субстрату 0.1 – 0.3 моль/л. Похибка досліджень становила 3 – 6 %.

Механізм ініційованого радикально-ланцюгового окиснення БС пероксильними і алкоксильними радикалами, які генеруються в системі, наведено на схемі 2. Кінетичні криві поглинання кисню в модельній системі окиснення БС наведено на рис. 2. Система БС-АІБН (рис. 2, лінія 1) поглинає кисень із швидкістю $W = 2.8 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с). Введення до реакційної суміші ТАН в області концентрацій $5.4 \cdot 10^{-7} - 5.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л зменшує швидкість окиснення БС відповідно на 25-75% (рис. 2, лінії 2-5). За концентрації ТАН $1.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л відбувається повне інгібування окиснення субстрату (рис. 2, лінія 6). Отримані результати свідчать про антиоксидантну активність ТАН.

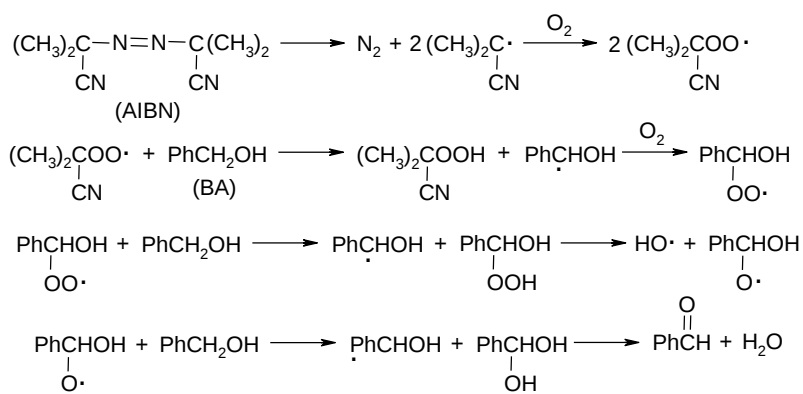


Схема 2. Ініційоване радикально-ланцюгове окиснення БС

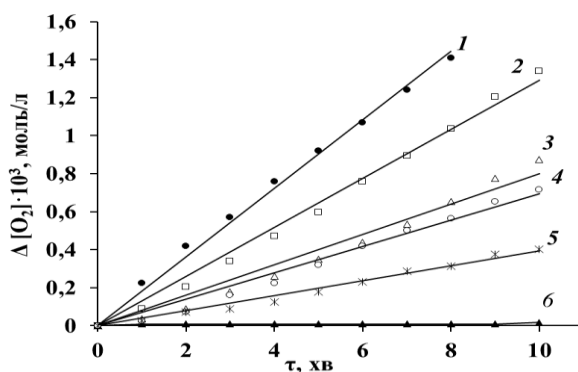


Рис. 2. Кінетика поглинання кисню в модельній системі ініційованого радикально-ланцюгового окиснення БС без інгібітора (1) та за присутності різних концентрацій ТАН: $0.54 \cdot 10^{-6}$ моль/л (2), $2.7 \cdot 10^{-6}$ моль/л (3), $3.8 \cdot 10^{-6}$ моль/л (4), $5.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л (5), $13.6 \cdot 10^{-6}$ моль/л (6), ($W_i = 2.98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с), 50 °С).

На рис. 3 наведено електронні спектри поглинання ТАН в системі БС-АІБН до і після взаємодії з радикальними частками, які генеруються в реакційній суміші. Пік ТАН з довжиною хвилі 600 нм відповідає внутрішньомолекулярним електронним переходам між хіноїдними і бензеноїдними структурами. В системі ініційованого радикально-ланцюгового окиснення БС даний пік зміщується в короткохвильову область, а інтенсивність його зменшується. Це свідчить про хімічні перетворення ТАН після взаємодії з радикальними частинками, які генеруються в системі. Базуючись на літературних даних по механізмі реакції дифеніламіну з пероксильними радикалами, можна зробити припущення про

механізм їх інгібування ТАН (Схема 3). На початковій стадії відбувається атака пероксильних радикалів на аміногрупи бензеноїдних фрагментів ТАН з відщепленням атомів водню. Утворені радикали делокалізуються на ароматичних кільцях в орто- або пара положенні до атомів азоту і взаємодіють з пероксильними радикалами. Кінцевими продуктами таких перетворень можуть бути хіноніміни.

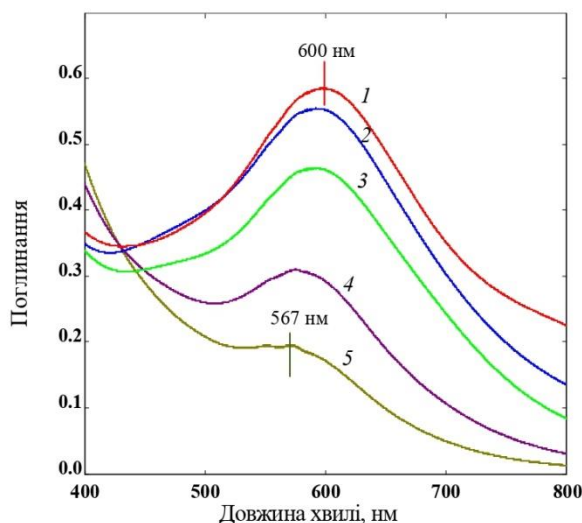


Рис. 3. Електронні спектри поглинання розчину ТАН в системі БС-АІБН ($C_{\text{ТАН}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{АІБН}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) за кімнатної температури (1) і після витримки за 70 °С впродовж 1 год (2), 3 год (3), 5 год (4) і 8 год (5)

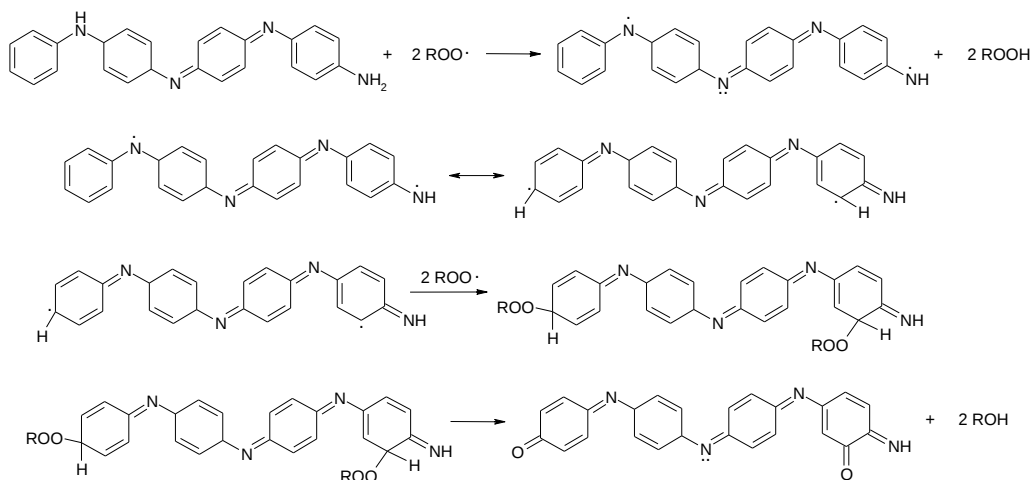


Схема 3. Інгібування пероксильних радикалів ТАН

Таким чином, у цій роботі вперше встановлено антиоксидантну активність низькомолекулярного аналога поліаніліну (ТАН) в модельній системі ініційованого радикально-ланцюгового окиснення бензильового спирту. Здатність ТАН інгібувати пероксильні радикали свідчить про його перспективність як інгібітора термічного старіння промислових термопластичних полімерів. Крім того, ТАН є перспективною модифікуючою домішкою для полімерів медичного призначення, яка може суттєво підвищувати їх стійкість до мікробіологічної деструкції.

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ ЕСТЕРІВ РИЦИНОВОЇ КИСЛОТИ ЯК ПОТЕНЦІЙНИХ ПЛАСТИФІКАТОРІВ ДЛЯ ПОЛІМОЛОЧНОЇ КИСЛОТИ

Рогальський С. П.¹, Кобріна Л. В.², Джужа О. В.¹, Тарасюк О. П.¹, Рябов С. В.²

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Київ, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна

e-mail: sergey.rogalsky@gmail.com

Полімолочна кислота (ПМК) є одним з найперспективніших сучасних іноваційних термопластичних біополімерів, який виробляють з поновлювальної рослинної сировини. Завдяки поєднанню таких властивостей, як висока механічна міцність, прозорість, біосумісність і біодеструктивність, ПМК набула широкого застосування для виробництва екологічно безпечних пакувальних матеріалів, харчових контейнерів, фармацевтичних препаратів і медичного устаткування. Крім того, ПМК є одним з найпопулярніших пластиків для 3D друку. До недоліків полімеру, які суттєво обмежують область його застосувань, відносять крихкість і відповідно недостатню ударну міцність. Для покращення фізико-механічних і реологічних властивостей ПМК до її складу необхідно вводити пластифікатори. Ефективними пластифікаторами полімеру є олігомери молочної кислоти, трибутилцитрат, поліетиленгліколі. Полімерні композиції, які містять 20% пластифікуючих домішок, мають підвищену еластичність, яка проявляється у зменшенні модуля пружності і температури склування у порівнянні з вихідною ПМК. Для біомедичних застосувань ПМК, таких як тканинна інженерія та імплантовані пристрої, актуальною проблемою є запобігання колонізації поверхні полімерних виробів патогенними мікроорганізмами, які спричиняють їх мікробіологічну деструкцію, а також поширення складних інфекційних захворювань в організмі людини. З цієї точки зору надзвичайно перспективними модифікуючими домішками до ПМК можуть бути сполуки, які поєднують властивості пластифікаторів та антимікробних агентів. Відомо, що рицинова кислота та її похідні проявляють антиоксидантну, протизапальну та антимікробну активність. Однак пластифікаційний ефект таких сполук на ПМК не досліджено.

У цій роботі синтезовано естери рицинової кислоти – метилрицинолеат і бутилрицинолеат і досліджено їх вплив на термофізичні і поверхневі властивості ПМК.

Метилрицинолеат (МР) синтезували за схемою 1. 1 г гідроксиду калію розчиняли в 20 мл метанолу і додавали до 100 г рицинової олії. Суміш перемішували при 45 °С впродовж 6 год. Для нейтралізації гідроксиду калію до розчину додавали 10 мл водного розчину сірчаної кислоти (1.5 г). Реакційну суміш промивали водою (2 x 100 мл), органічний шар розчиняли в метиленхлориді (200 мл) і сушили над хлоридом кальцію. Метиленхлорид відганяли за нормальних умов, залишки розчинника видаляли у вакуумі 15 мбар за 60 °С. Отримували рухливу рідину світло-жовтого кольору.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 0.88 (т, 3H, CH₃), 1.35-1.44 (м, 16H, C4-7, C14-17), 1.51 (м, 2H, C13-CH₂), 1.65 (м, 2H, C3-CH₂), 2.03 (м, 2H, C8-CH₂), 2.2 (т, 2H, C11-CH₂), 2.35 (т, 2H, C2-CH₂), 3.62 (м, 1H, C12CH₂OH), 3.71 (т, 3H, COOCH₃), 5.58-5.46 (м, 2H, -CH=CH-).

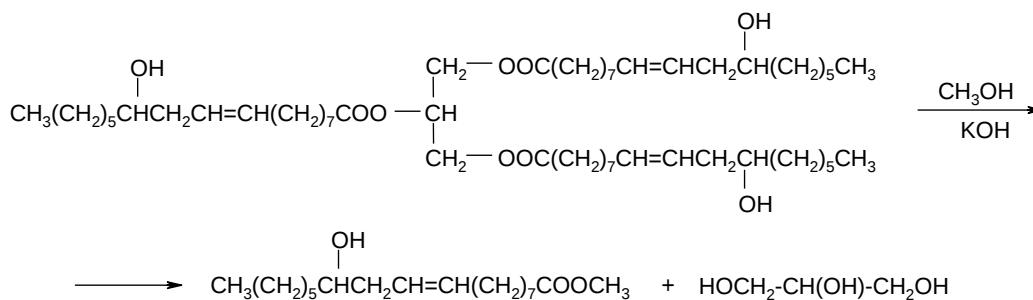


Схема 1. Синтез метилрицинолеату.

Бутилрицинолеат (БР) синтезували за схемою 2. 4 г гідроксиду калію розчиняли в 70 г бутанолу і нагрівали до кипіння у круглодонній колбі з насадкою Діна-Старка до припинення виділення азеотропної води. 10 г розчину додавали до 20 г рицинової олії і перемішували при

кімнатній температурі впродовж 1 год. Реакційну суміш промивали водою, органічний шар розчиняли в метиленхлориді (50 мл) і сушили над сульфатом натрію. Метиленхлорид відганяли за нормальних умов, залишки розчинника видаляли у вакуумі. Отримували рухливу рідину світло-жовтого кольору.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ = 5.52 (м, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 5.4 (м, 1H, $=\text{CH}$), 4.05 (т, 2H, COOCH_2), 3.59 (м, 1H, C12CHON), 2.26 (т, 2H, C2-CH_2), 2.19 (т, 2H, C11-CH_2), 2.03 (м, 2H, C8-CH_2), 1.58 (м, 4H, C3-CH_2 , $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 1.35-1.44 (м, 18H, C4-7 , C14-17 , $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

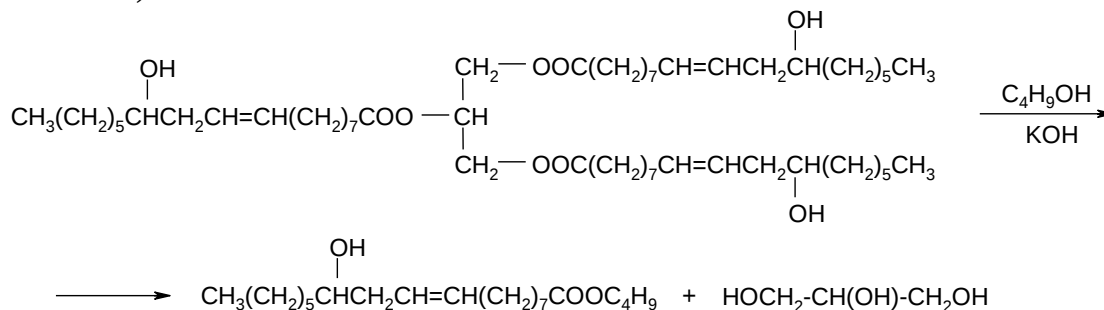


Схема 2. Синтез бутилрицинолеату

Композиційні плівки на основі полімолочної кислоти (MonoFilament, Україна, ММ = 274,000 г/моль) ПМК/МР та ПМК/БР із вмістом естерів рицинової кислоти 20 і 30 масових відсотків отримували поливом із розчину в хлороформі. Залишки розчинника видаляли у вакуумі 15 мбар за 50 °С. Товщина полімерних плівок становила 300 мкм.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) проводили на дериватографі Q-1500D в діапазоні температур 20 – 700 °С при швидкості нагрівання 10 °С/хв у повітрі. Теплофізичні властивості композицій досліджували методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) на приладі Q2000 TA Instrument в інтервалі температур від -90 до 150 °С при швидкості нагрівання 20 °С/хв.

Леткість пластифікуючих домішок визначали методом активованого вугілля [1]. Композиційні полімерні плівки (у вигляді дисків з діаметром 50 мм і товщиною 1 мм) витримували в контакт з активованим вугіллям (з розмірами зерна 4-6 мм) за температури 70 °С впродовж 24 год. Втрату маси пластифікатора Δ_m визначали за рівнянням:

$$\Delta_m = (m_0 - m_1)/m_0 \times 100$$

Де m_0 – маса вихідного зразка, m_1 – маса зразка після термічного впливу

Для дослідження стійкості пластифікаторів до міграції композиційні полімерні плівки з розмірами 80 x 80 мм поміщали між двома листами фільтрувального паперу. Отримані сандвіч-пакети фіксували затискачами між скляними пластинами. Міграцію пластифікаторів досліджували за 25 °С впродовж 30 діб. Втрату маси пластифікатора визначали гравіметричним методом у відсотках відносно його вмісту в полімері.

На рис. 1 наведено криві ДСК полімолочної кислоти та її композицій з естерами рицинової кислоти. Вихідна ПМК має температуру склування (T_g) 69.3 °С. Ендотермічний пік при 170 °С на кривій ДСК (рис.1, крива 1) відповідає температурі плавлення полімеру. Полімерні композиції, які містять 20% МР і БР, мають знижені величини T_g (на 18.4 і 16.2 °С відповідно) і температури плавлення (на 7.3 і 9.5 °С). Збільшення вмісту домішок до 30% практично не має наступного впливу на величину T_g ПМК, але спричиняє зменшення температури плавлення полімеру на 12 °С (рис. 1, криві 2 і 3, табл. 1). Отримані дані свідчать про помірний пластифікаційний ефект естерів рицинової кислоти, характерний для вторинних пластифікаторів. Одним з можливих механізмів пластифікації ПМК є утворення водневих зв'язків між гідроксильними групами алкілрицинолеатів і карбонільними групами ПМК (Схема 3).

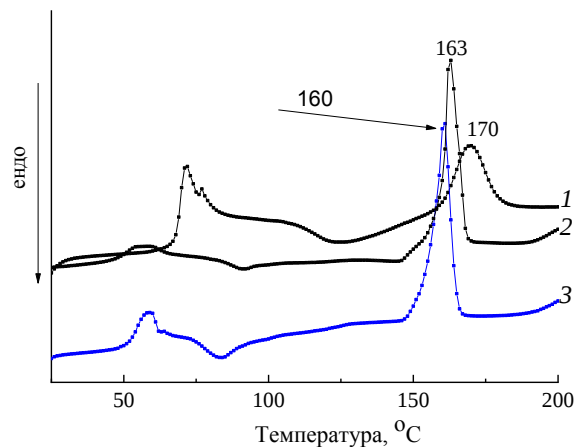


Рис. 1. Криві ДСК: 1 – ПМК, 2 – ПМК/МР (20%), 3 – ПМК/БР (20%)

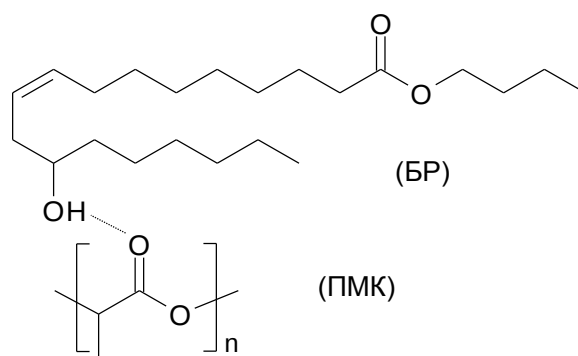


Схема 3. Фізико-хімічна взаємодія між ПМК і БР

Результати ТГА наведено на рис. 2 і табл. 1. ПМК має температуру початку деструкції (втрата маси 5%) 346 °С. Полімерні композиції, які містять естери рицинової кислоти, мають значно меншу термічну стійкість. Температура переробки ПМК методами екструзії та лиття під тиском становить 180 – 230 °С. Введення пластифікуючих домішок дає можливість зменшити граничну температуру переробки полімеру за рахунок зменшення температури його плавлення і в'язкості розплаву. З цієї точки зору, полімерна композиція ПМК/БР (20%) є придатною для переробки промисловими методами.

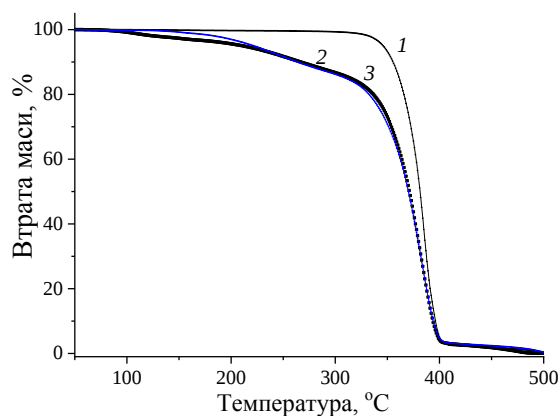


Рис. 2. Криві ТГА: 1 – ПМК, 2 – ПМК/МР (20%), 3 – ПМК/БР (20%)

Таблиця 1 Термофізичні властивості композицій ПМК з естерами рицинової кислоти

Зразок	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Температура при втраті маси $\Delta m, ^\circ\text{C}$			
			$T_{\Delta m=5\%}$	$T_{\Delta m=10\%}$	$T_{\Delta m=20\%}$	$T_{\Delta m=50\%}$
ПМК	69,3	170	346	355	366	381
ПМК/МР (20%)	50,9	162,7	212	267	336	371
ПМК/МР (30%)	53,5	158	206	239	311	369
ПМК/БР (20%)	53,1	160,5	222	263	332	370
ПМК/БР (30%)	53,2	157,7	174	213	265	365

Міграція естерів рицинової кислоти з полімерних плівок становила менше 1% для композиції ПМК/МР (30%) і менше 2% для зразка ПМК/БР (30%). Втрата пластифікаторів для цих композицій, визначена методом активованого вугілля, становила відповідно 3.7 і 1.9%.

Таким чином, результати проведених досліджень свідчать про можливість застосування естерів рицинової кислоти МР і БР в якості вторинних пластифікаторів для ПМК. Не дивлячись на обмежений пластифікаційний ефект цих сполук на полімер, вони ефективно знижують температуру плавлення ПМК і відповідно полегшують її здатність до переробки традиційними методами. Актуальним напрямом наступних досліджень є вивчення антимікробної активності естерів рицинової кислоти як потенційних біфункціональних модифікуючих домішок для ПМК.

ASTM D 1203-52 T. Test methods for activated carbon. European Council of Chemical Manufacturer's Federations. 1986. 30-32. https://activatedcarbon.org/images/Test_method_for_Activated_Carbon_86.pdf

SYNTHESIS AND THERMAL BEHAVIOR OF THERMOSTABLE CYANATE ESTER RESIN / AMINO-POSS HYBRID NANOCOMPOSITES

Olga Grigoryeva¹, Alexander Fainleib¹, Olga Starostenko¹, Diana Shulzhenko¹, Agustin Rios de Anda², Daniel Grande²

¹Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine, grigoryevaolga@i.ua

²Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Université Paris-Est Créteil, Thiais, France

Abstract

Novel hybrid nanocomposites of cyanate ester resin (CER) filled with different type of amino functionalized POSS were synthesized and characterized. It has been found that addition of small quantity (0.1 wt.%) of amino-POSS chemically grafted to the CER network leads to increasing stability to thermal degradation of CER matrix. Namely, the degradation temperature $T_{d5\%}$ increases from 352 °C (for neat CER network) to 388 °C (for CER/AEAPIB-POSS). A significant growth of glass transition temperature, T_g (DSC data) and the temperature of α relaxation, T_α (DMA data) by 45-55 °C of CER matrix with loading of nanofillers used was fixed. The essential increase of storage modulus values in all the temperature region investigated was observed as well. It was evidenced that CER/APIB-POSS, CER/NPAP-POSS, and CER/AEAPIB-POSS nanocomposites induce a more homogenous α relaxation phenomenon with higher T_α values and an enhanced nanocomposite elastic behavior. The efficiency of amino-functionalized POSS in improving the thermal properties of the CER/amino-POSS nanocomposites increases in a row of amino-POSS containing one primary (APIB-POSS) < eight secondary (NPAP-POSS) < one secondary and one primary (AEAPIB-POSS) amino-groups.

Key words: cyanate ester resin, amino-POSS, polycyanurates, thermostable hybrid nanocomposites, glass transition temperature, thermal stability.

Introduction

Cyanate Ester Resins (CER) is a very perspective class of high performance polymers, which differs from others by a very regular structure of the polymer networks, namely polycyanurates (PCN), obtained by CER polycyclotrimerization [1-5]. They have received much attention because of their unique combination of physical properties, including high thermal stability (> 400 °C), high glass transition temperature (> 270 °C), high fire-, radiation and chemical resistance, low water absorption and low outgassing, high adhesion to different substrates and excellent dielectric properties [2-4]. As a result, CER are currently used as structural or functional materials in aeronautics, space structures (composite strakes, fins, nose radomes, heat shields), printed circuit boards, adhesives etc. [6]. However, like for most thermosets their main drawback is brittleness. This deficiency is remedied by synthesis of nanocomposites of CER with montmorillonite, carbon nanotubes, nanostructured aluminium borate, ZnO, ZrW₂O₈, nanosilica, polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) and other nanofillers [7]. The most pronounced effect on mechanical and thermal properties of PCNs is achieved when nanoparticles with organically modified surface are used. Recently thermostable nanocomposites based on densely cross-linked CER, derived from bisphenol E and doped by 0.01–10 wt.% epoxycyclohexyl-POSS (ECH-POSS), were synthesized and characterized [8-11] using TEM, SAXS, EDXS, FTIR, DSC, DMTA, TGA, far-IR and creep rate spectroscopy techniques it was revealed that ultra-low POSS contents (<<1 wt.%), covalently embedded into CER network, substantially changed its nanostructure and properties. This resulted in changing network dynamics; increasing glass transition temperatures by 20–50 °C; enhancing high temperature elastic and creep resistance properties, and increasing thermal stability under inert atmosphere at $T < 400$ °C.

The aim of this work was to synthesize and study the structure-properties relationships for novel thermostable hybrid nanocomposites of CER filled with amino-functionalized POSS possessing different amount of primary and/or secondary amino-groups. We intended to study the effect of amino-functionalized POSS nanoparticles on phase structure and thermal properties of the CER/amino-POSS films developed. Amino groups are very reactive towards cyanate groups [2, 12],

so during mixing of the functionalized POSS nanoparticles with CER the nanoparticles react and chemically incorporate to the CER network that resulting in fine dispersing and improving properties. We supposed that POSS cage structures with diameters of 1–2 nm evenly distributed in the CER network will improve thermal and mechanical properties of the later that will extend the areas of application of such CER based nanocomposites especially in constructions working in extreme conditions.

Experimental

Materials

The CER network was formed using 1,1'-bis(4-cyanatophenyl) ethane (dicyanate ester of bisphenol E, DCBE), under the trade name PRIMASET[®] LECy, kindly supplied by Lonza (Switzerland). POSS derivatives with reactive functionalities, viz., aminopropylisobutyl POSS[®] (APIB-POSS), aminoethylaminopropylisobutyl POSS[®] (AEAPIB-POSS) and *N*-Phenylaminopropyl POSS[®] (NPAP-POSS) from Hybrid Plastics Inc. (Hattiesburg, MS, USA), were used as received.

Synthesis procedure

The initial DCBE/POSS mixtures were first stirred with magnetic stirrer (1500 rpm) at $T \approx 65$ °C for 2 hrs followed by heating over the temperature range from 25 °C to 300 °C with a heating rate of 0.5 °C/min. The polymer nanocomposites derived from DCBE with 0.1 wt. % of different amino-POSS were synthesized.

Techniques

Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) was performed using a TA Instruments Q800 analyzer with a frequency of 1 Hz. The samples were heated from -150°C to 320°C at a heating rate of 3°C/min. Differential scanning calorimetry (DSC) with Perkin-Elmer Diamond DSC apparatus was used for estimating glass transition temperatures, T_g , at the half-height of a heat capacity step and glass transition onset, $T_{g \text{ onset}}$ temperatures in the composites. The second scans with the heating rate of 40 °C/min over the temperature range from 20 to 350 °C in nitrogen atmosphere were performed.

Results and Discussion

It is well known that cyanate groups of CER easy react with NH_2 and NH groups [12]. Cho et al. [13] confirmed chemical incorporation of amino-POSS into the CER (PT-30) network through the reaction of $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ groups of CER with NH_2 groups of amino-POSS with formation of $\text{RNHC}(=\text{NH})\text{OR}$ fragments manifesting themselves via stretching band at 1640 cm^{-1} in the FTIR spectrum.

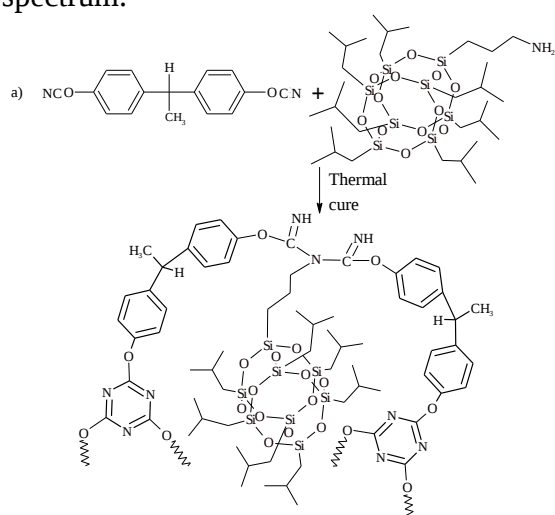


Fig. 1. The initial stage of CER and aminopropylisobutyl POSS interaction.

In our work [14] we observed the same band as well in the cured CER/amino-MMT nanocomposites. The initial stage of amino-POSS chemical grafting to the CER network is schematically shown for CER and aminopropylisobutyl POSS system in Figure 1. Due to differences in the functionality of POSS nanoparticles, it is possible to achieve a great variety in the design of the synthesized CER/amino-POSS nanocomposites.

Figure 2 shows the storage modulus, E' (Fig. 2a), the loss modulus, E'' (Fig. 2b) and the $\tan \delta$ (Fig. 2c) versus temperature dependencies for the neat CER network and for the nanocomposites studied using DMTA method, and Table 1 displays the corresponding viscoelastic characteristics.

Figure 2 shows that loading nanofiller into CER network leads to significant increase of storage modulus, E' , values in all the temperature region investigated. One can see from Figure 2

and Table 1 that all the CER/amino-POSS nanocomposites studied possess the higher values of T_α compared to the unfilled CER network. Indeed, the trend in the difference between T_α coincides with the DSC data below. Herewith, loading the APIB-POSS into CER network results in growth of T_α values by 18 °C, whereas addition NPAP-POSS and AEAPIB-POSS sharply increases the T_α values by 44°C and 50 °C, respectively (Table 1). These effects are reached due to the well distributed of POSS nanoparticles as additional inorganic junctions, which hinder and restrict the movement of the polymer segments of CER matrix.

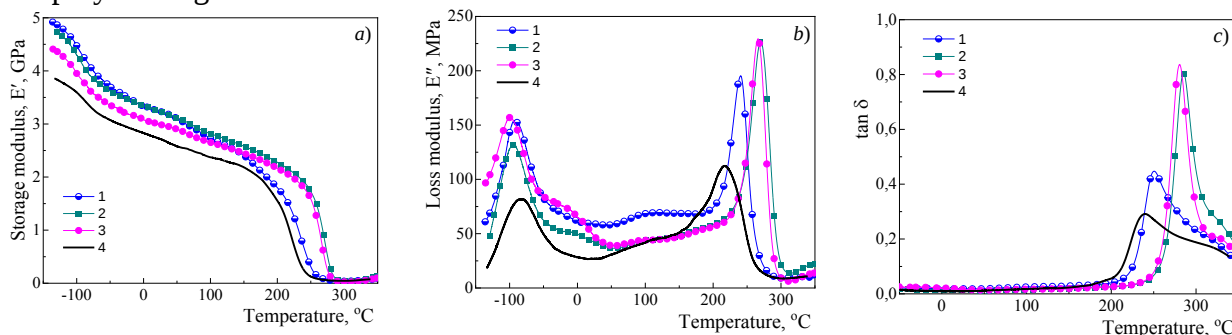


Figure 2. Temperature dependence (at 1 Hz) of (a) storage modulus, E' , (b) loss modulus, E'' , and (c) $\tan \delta$ for (1) CER/APIB-POSS, (2) CER/AEAPIB-POSS, (3) CER/NPAP-POSS nanocomposites and (4) neat CER network.

Table 1. DMTA data for CER/amino-POSS nanocomposites and CER network

Nanocomposite	T_γ , °C	T_β , °C	T_α , °C	E' at 25°C, GPa
CER/APIB-POSS	-92	-43	241	3.24
CER/AEAPIB-POSS	-95	-11	270	3.23
CER/NPAP-POSS	-99	-28	266	2.99
Neat CER network	-85	-37	218	2.72

DSC data (Table 2) are in a good agreement with the above DMTA results. Introducing APIB-POSS nanoparticles leads to negligible growth of T_g (by 2 °C) of polycyanurate matrix, however, adding NPAP-POSS and AEAPIB-POSS shifts T_g value of CER matrix in hybrid CER/POSS nanocomposite to higher temperatures by 45 °C and 55 °C, respectively.

Table 2. DSC data (2nd heating scan) for CER/amino-POSS nanocomposites and CER network

Nanocomposite	T_{gonset} , °C	T_g , °C	ΔT_g , °C	ΔC_p , J·g ⁻¹ ·K ⁻¹
CER/APIB-POSS	204	216	24	0.363
CER/AEAPIB-POSS	257	269	23	0.415
CER/NPAP-POSS	249	259	25	0.314
Neat CER network	203	214	23	0.351

Conclusions

Novel thermostable hybrid nanocomposites of cyanate ester resin (CER) filled with different type of amino functionalized POSS were synthesized and characterized. The significant growth of glass transition temperature (α relaxation), $T_g(T_\alpha)$, by 45-55°C of the CER matrix with loading of nanofillers was fixed by means of DSC and DMTA. The essential increase of storage modulus values in all the temperature region investigated was observed as well. These effects are reached due to the well distributed POSS nanoparticles and their covalent bonding to CER network as additional inorganic junctions, which hinder and restrict the movement of the polymer segments of CER matrix in whole temperature region.

Acknowledgements

The work was supported by the National Academy of Sciences of Ukraine (NASU) and the “Centre National de la Recherche Scientifique” (CNRS) through French-Ukrainian International Research Project “POLYTHERMAT”.

References

1. Shimp D.A., Christenson J.R., Ising S.J. Cyanate esters. An emerging family of versatile composite resins. In: Proceedings of the 34th Annual International SAMPE Symposium, 222–223 (1989).
2. Hamerton I. [ed.] Chemistry and technology of cyanate ester resins. London: Chapman & Hall, 1994. – 357 p. DOI: [10.1007/978-94-011-1326-7](https://doi.org/10.1007/978-94-011-1326-7)
3. Hamerton I., Hay J.N. Recent technological developments in cyanate ester resins. High Perform. Polym., 10, 163–174 (1998). DOI: [10.1088/0954-0083/10/2/001](https://doi.org/10.1088/0954-0083/10/2/001)
4. Nair C.P.R., Mathew D., Ninan K.N. Cyanate Ester Resins, Recent Developments. Adv. Polym. Sci. 155, 1–99 (2000). DOI: [10.1007/3-540-44473-4_1](https://doi.org/10.1007/3-540-44473-4_1)
5. Fainleib A. [ed.] Thermostable Polycyanurates. Synthesis, Modification, Structure and Properties. New York: Nova Science Publisher, 2010. – 362 p.
6. McConnell V.P. Resins for the Hot Zone, Part II: BMIs, CEs, benzoxazines and phthalonitriles. High Perform Composites, September issue, 49–54 (2009).
7. <https://www.compositesworld.com/articles/resins-for-the-hot-zone-part-ii-bmis-ces-benzoxazines-and-phthalonitriles>
8. Dodiuk H. [ed.] Handbook of Thermoset Plastics, Fourth Edition. Oxford, UK: ELSEIVER, 2023. – 1116 p. Chapter 11. ISBN: 978-0-12-821632-3
9. Bershtein V., Fainleib A., Yakushev P., Egorova L., Grigoryeva O., Ryzhov V., Starostenko O. Thermostable cyanate ester resins and POSS-containing nanocomposites: influence of matrix chemical structure on their properties. Polym. Adv. Tech., 27(3), 339–349 (2016). DOI: [10.1002/pat.3645](https://doi.org/10.1002/pat.3645)
10. Zhang Z., Liang G., Wang X.: Epoxy- functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane/cyanate ester resin organic–inorganic hybrids with enhanced mechanical and thermal properties. Polym. Int., 63, 552–559 (2014). DOI: [10.1002/pi.4557](https://doi.org/10.1002/pi.4557)
11. Bershtein V., Fainleib A., Egorova L., Grigoryeva O., Kirilenko D., Konnikov S., Ryzhov V., Starostenko O., Yakushev P., Yagovkina M., Saiter J.-M. The Impact of Ultra-low Amounts of Introduced Reactive POSS Nanoparticles on Structure, Dynamics and Properties of Densely Cross-linked Cyanate Ester Resins. Eur. Polym. J., 67, 128–142 (2015). DOI: [10.1016/j.eurpolymj.2015.03.022](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.022)
12. Bershtein V., Fainleib A., Yakushev P., Kirilenko D., Egorova L., Grigoryeva O., Ryzhov V., Starostenko O. High performance multifunctional cyanate ester oligomer-based network and epoxy-POSS containing nanocomposites: Structure, dynamics, and properties. Polym. Compos., 41(5), 1900–1912 (2020). DOI: [10.1002/pc.25506](https://doi.org/10.1002/pc.25506)
13. Bauer J., Bauer M. Curing of Cyanates with Primary Amines. Macromol. Chem. Phys., 202, 2213–2220 (2001). DOI: [10.1002/1521-3935\(20010701\)202:11<2213::AID-MACP2213>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010701)202:11<2213::AID-MACP2213>3.0.CO;2-B)
14. Cho H.-S., Liang K., Chatterjee S., Pittman C.U. Jr. Synthesis, morphology, and viscoelastic properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites with epoxy and cyanate ester matrices. J. Inorg. Organomet. Polym., 15, 541–543 (2005). DOI: [10.1007/s10904-006-9008-0](https://doi.org/10.1007/s10904-006-9008-0)
15. Bershtein V., Fainleib A., Egorova L., Gusakova K., Grigoryeva O., Kirilenko D., Konnikov S., Ryzhov V., Yakushev P., Lavrenyuk N. The Impact of Ultra-low Amounts of Amino-Modified MMT on Dynamics and Properties of densely cross-linked Cyanate Ester Resins. Nanoscale Res. Lett., 10, 165 (p. 1–15) (2015). DOI: [10.1186/s11671-015-0868-5](https://doi.org/10.1186/s11671-015-0868-5)

НОВІ ВИСОКОЕФЕКТИВНІ РЕЄСТРУЮЧІ СЕРЕДОВИЩА ДЛЯ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОЇ ГОЛОГРАФІЇ НА ОСНОВІ АЗОВМІСНИХ ОЛІГОСИЛЕСЕСКВІОКСАНІВ

Студзинський С. Л.¹, Гуменна М. А.², Шевченко В. В.², Павлов В. О.¹, Мокринська О. В.¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, 01601, Київ, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, 02155, Київ, Україна
e-mail: studzynski@knu.ua

Синтезовано поліедральні олігомерні силсесквіоксани (POSS), що містять в органічному обрамленні здатні до фотоізомеризації фрагменти азобарвника Disperse yellow 7 (POSS-DY7). Заключні стадії синтезу POSS-DY7 здійснювали за реакцією суміші відповідних епоксидвмісних POSS-похідних і барвника Disperse yellow 7 при співвідношенні епоксидних і гідроксильних груп (з молекул барвника) = 1:1, що схематично показано на рис. 1.

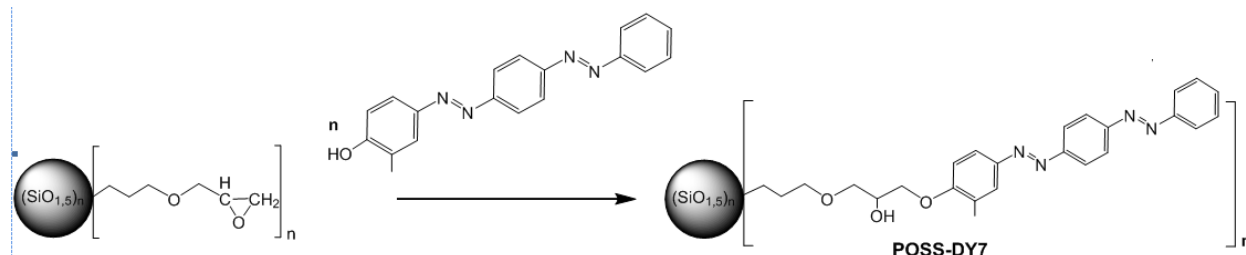


Рис. 1. Схема синтезу азохромоформвмісних олігосилсесквіоксанів ($n = 8-13$) POSS-DY7.

На основі синтезованих азовмісних POSS нами створено фоточутливі тонкоплівкові структури (товщина плівкового шару $\sim 0,6-1$ мкм) і показано, що зазначені плівкові системи є поляризаційно-чутливими. Для отриманих структур здійснено запис поляризаційних фазових голограм плоского хвильового фронту для різних станів поляризації записуючих світлових променів. При цьому контрольованим параметром була величина дифракційної ефективності η , що вимірювалася в першому порядку дифракції реєстрованих голограм. В якості прикладу на рис. 2 наведено фотографію відновленої голограми плоского хвильового фронту для випадку паралельної взаємної орієнтації електричних векторів ($e_1 \parallel e_2$) падаючих об'єктної і опорної світлової хвилі записуючих променів, зареєстрованої в створеній фоточутливій плівковій структурі на основі POSS-DY7. Запис здійснювався з використанням зеленого ($\lambda = 532$ нм) напівпровідникового лазера (10 мВт) при співвідношенні інтенсивностей опорного та об'єктного променів 1:1 та просторовій частоті запису $\varpi = 250$ мм⁻¹. Величина дифракційної ефективності для записаної голограми складає ~ 1 %.



Рис.2. Фотографія відновленої голограми плоского хвильового фронту, що було зареєстровано в плівці на основі POSS-DY7 товщиною 0,6 мкм. ($e_1 \parallel e_2$, $\varpi = 250$ мм⁻¹, $\eta \sim 1$ %, центральна світлова пляма на фото відповідає «нульовому» порядку дифракції).

Досліджено інформаційні характеристики отриманих реєструючих середовищ та динаміку запису відповідних поляризаційних голограм плоского хвильового фронту.

Зроблено висновок, що створені плівкові системи можуть бути використані в якості високоєфективних реєструючих середовищ для поляризаційного оптичного запису інформації, зокрема в поляризаційній голографії.

НОВІ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНІ ГОЛОГРАФІЧНІ РЕЄСТРУЮЧІ СЕРЕДОВИЩА НА ОСНОВІ ОЛІГОСИЛСЕСКВІОКСАНІВ, ЩО МІСТЯТЬ В МОЛЕКУЛІ ХРОМОФОРИ РОДАМІНОВОГО БАРВНИКА

Гуменна М. А.¹, Шевченко В. В.¹, Студзинський С. Л.², Павлов В. О.², Поворознюк В. Б.², Солодуха Г. А.²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, 02155, Київ, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, 01601, Київ, Україна
e-mail: studzynskyi@knu.ua

Нами було синтезовано поліедральні олігомерні силсесквіоксани (POSS), що містять в органічному обрамленні флуоресцентні хромофорні фрагменти барвника родамінового ряду «Rhodamine B» (POSS-Rh). Заключні стадії синтезу POSS-Rh здійснювалися за реакцією суміші відповідних епоксидвмісних POSS-похідних і барвника Rhodamine B при співвідношенні епоксидних і карбоксильних функційних груп (молекул барвника) = 1:1, що схематично показано на рис. 1.

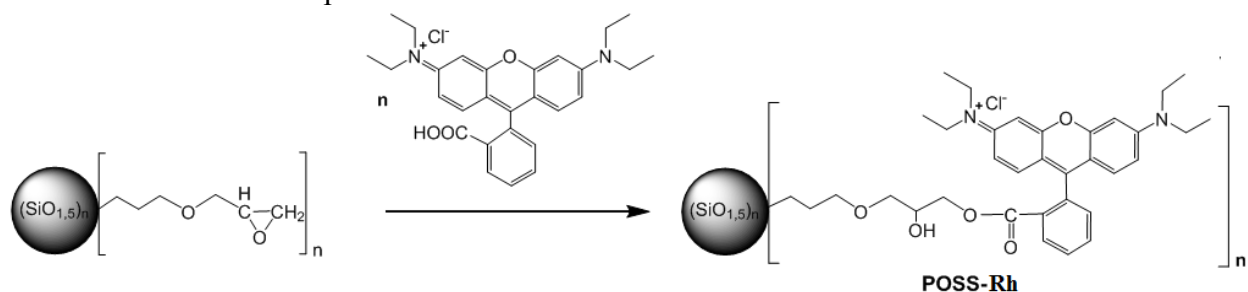


Рис. 1. Схема синтезу родамінвмісних олігосилсесквіоксанів ($n = 8-13$) POSS-Rh.

На основі синтезованих барвник-вмісних POSS було створено фоточутливі тонкоплівкові структури (товщина пліткових шарів $\sim 0,5-1$ мкм). Було виявлено, що створені плівкові системи проявляють фотовольтаїчний ефект при їх опроміненні світлом з області поглинання хромофорних фрагментів родамінового барвника у складі POSS-Rh. Встановлено, що виявлений фотовольтаїчний ефект має фотодифузійну природу, тобто визначається переважно ефектом Дембера.

З використанням опромінення зеленого ($\lambda = 532$ нм) напівпровідникового лазера (10 мВт) для отриманих структур також було здійснено запис амплітудних голограм плоского хвильового фронту, тобто показано, що створені фоточутливі плівкові структури можуть знайти застосування в якості голографічних реєструючих середовищ. Запис здійснювався при співвідношенні інтенсивностей опорного та об'єктного променів 1:1 на просторових частотах $\sigma = 200-350$ мм⁻¹. При цьому контрольованим параметром була величина дифракційної ефективності η , що вимірювалася в першому порядку дифракції реєстрованих голограм плоского хвильового фронту. Величина досягнутої дифракційної ефективності для отриманих голограм складала $\sim 0,05-0,15$ %. Досліджено інформаційні характеристики отриманих реєструючих середовищ.

За результатами проведених досліджень зроблено висновок, що створені плівкові системи можуть бути використані в якості багатофункціональних голографічних реєструючих середовищ для оптичного запису інформації та інших застосувань молекулярної фотоніки.

THERMOSTABLE NANOCOMPOSITES BASED ON HYBRID POLY(CYANURATE-co-BENZOXAZINE) THERMOSETS AND EPOXYCYCLOHEXYL-POSS

Starostenko O. M.¹, Fainleib A. M.¹, Shulzhenko D. M.¹, Grigoryeva O. P.¹, Grande D.²

¹Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine, o_starostenko@ukr.net

²Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, CNRS-UPEC, Thiais, France

Over the past decade, polymer functional materials have gained significant popularity in various areas of human activity, including science, technology, construction, agriculture, medicine, and more. Among these materials are polymer nanocomposites.

Cyanate ester resins and benzoxazines have many valuable properties, in particular, low melt viscosity. In addition, during their polymerization, no volatile substances are released and the synthesis does not require the introduction of catalysts. The resulting polymers are characterized by low volume shrinkage during polymerization, low moisture absorption, excellent chemical resistance, fire resistance, high heat resistance, mechanical and electrical properties, flexibility of molecular design, high glass transition temperature and heat resistance. The disadvantages of these polymers are their high brittleness, and the manufacture of products is significantly complicated by high temperatures and long hardening. To overcome these problems, the generally accepted practice of using reactive comonomers is used. Therefore, the "ideal" comonomer reduces the activation energy of the hardening process, the final temperature, and the total duration of the stepwise synthesis.

In recent years, only a few works on the synthesis of polymer networks based on mixtures of the above-mentioned monomers have been published. From the literature, one can assume that the addition of benzoxazine will improve the properties of the final materials, in particular, increase the strength (higher values of the modulus of elasticity and the limit of bending strength) and lower the temperature of hardening, and cyanate ester resins will give the material a higher glass transition temperature, higher adhesion to various substrates, lower dielectric losses and will reduce water absorption. Thus, the formation of copolymer networks of the above-mentioned monomers and strengthening of their properties by introducing specifically functionalized nanofillers is relevant.

Thermosetting polymers, as well as their mixtures, have recently attracted increasing attention for use in such areas as the defense industry, the aviation and aerospace industries [1]. In fact, due to the mesh structure, in which the segmental mobility of the polymer chains is complicated, these thermoset polymers are characterized by high strength, rigidity and thermal stability. Among the existing thermosets, the blends based on polycyanurates (PCN) (from dicyanate ester of bisphenol A, DCBA) and polybenzoxazines (PBA) has recently attracted the attention of industrial researchers and today is often used in many interesting applications [2–4]. However, nanocomposites based on DCBE copolymers with PBA have not been studied at all, no such works have been found in the scientific literature at the moment. Therefore, in this work, the thermal properties of the nanocomposites based on PCN/PBA copolymer with the addition of nanofiller epoxycyclohexyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (ECH-POSS) were synthesized and investigated.

Materials. 1,1-bis(4-cyanophenyl)ethane (bisphenol E dicyano ester, DCBE, trademark PRIMASET® LECy, Lonza, Switzerland). Benzoxazine from bisphenol A and aniline (Huntsman Advanced Materials, Switzerland). Epoxycyclohexyl POSS from Hybrid Plastics Inc., USA were used as nanofillers.

The nanocomposites were synthesized as follows. The nanofiller ECH-POSS in the amounts of 0.025, 0.05 and 0.5 wt.% was dispersed in liquid DCBE with a magnetic stirrer (1500 rpm) at 165 °C for 2 h. Then the temperature was decreased to 120 °C and BA was added and vigorously stirred for 15 min. Thereafter the mixtures obtained were poured into PTFE-coated mold and cured over the temperature range from 25 °C to 300 °C with a heating rate of 0.5 °C/min. For comparison, a sample of unfilled PCN/PBA hybrid thermoset was synthesized in the

same curing schedule. The ratio between DCBE and BA was equal to 75:25 wt.% for all the compositions synthesized. It is well known that cyanate ester resins during high temperature polymerization transform to densely cured polycyanurate (PCN) networks and benzoxazines form polybenzoxazine (PBA) networks through reaction of polymerization with oxazine cycle opening. The copolymerization of DCBE and BA is possible as well via reaction of cyanate groups of DCBE with phenolic groups of PBA, thus affording PCN/PBA hybrid thermosets. In Fig. 1, a possible structure of the co-networks formed at a joint curing of DCBE/BOA blends is presented.

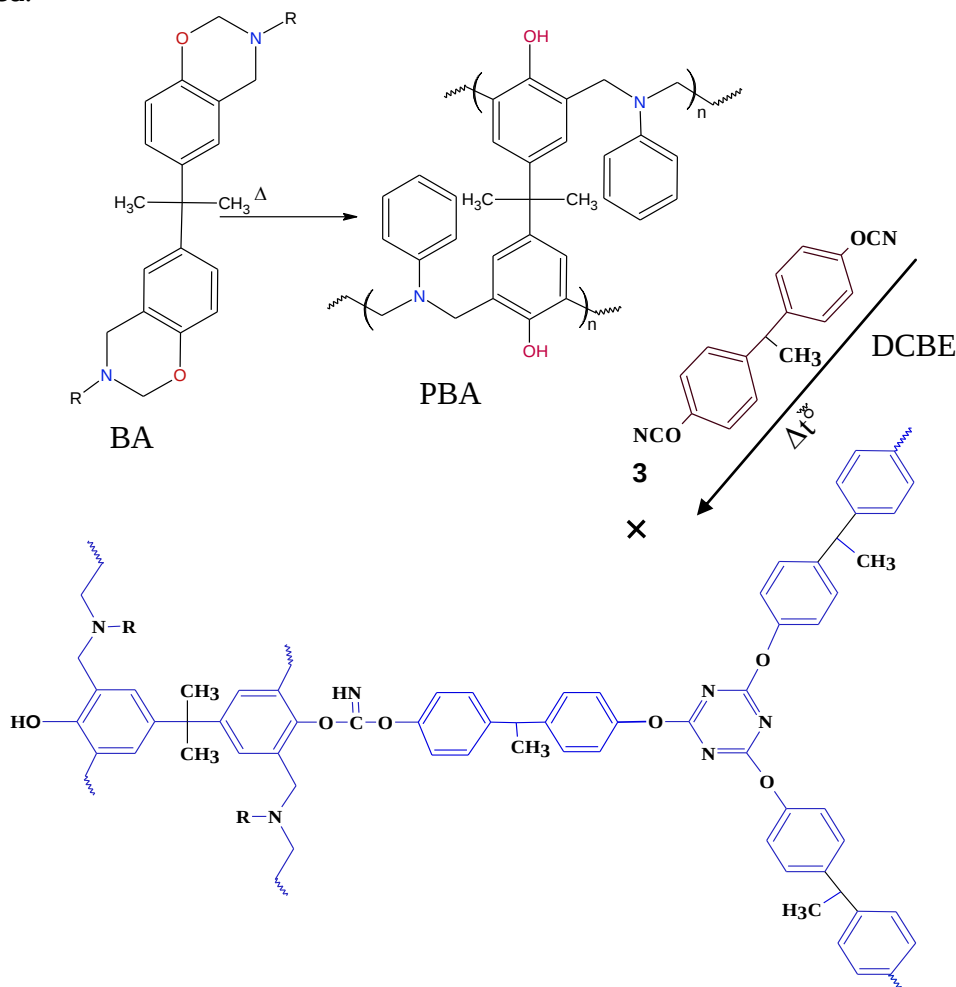


Fig.1. Copolymerization of benzoxazines with cyanate ester resins

Differential Scanning Calorimetry (DSC) analyses were performed on a DSC25 calorimeter under nitrogen atmosphere with a heating rate of 20 °C/min from 20 °C to 350 °C. The resistance of the nanocomposites to thermal degradation was studied by means of thermogravimetric analysis (TGA) using a Setaram SETSYS evolution 1750 thermobalance under 20 mL/min argon flow at a heating rate of 20 °C/min from 20 °C to 800 °C.

Figure 2 shows the DSC thermograms of PCN/PBA/ECH-POSS nanocomposites as well as unfilled PCN/PBA hybrid thermoset. It is clear seen that all the samples studied are amorphous and possess a high glass transition temperature, T_g , (see Table 1). At this, the onset of the glass transition ($T_{g \text{ onset}}$) and T_g shift to a higher temperatures by 13-22°C and 14-21 °C, correspondingly, (depending on ECH-POSS content) in comparison to the unfilled PCN/PBA hybrid thermoset (Table 1). Early [5, 6], we revealed the anomalously large positive influence of the introduction of ultra-low amounts (e.g., 0.025 wt. %) of ECH-POSS nanoparticles on dynamics and thermal and mechanical properties of the CER matrix that was explained by the

enhanced long-range action of the “constrained dynamics” effect in the case of densely cross-linked CER network.

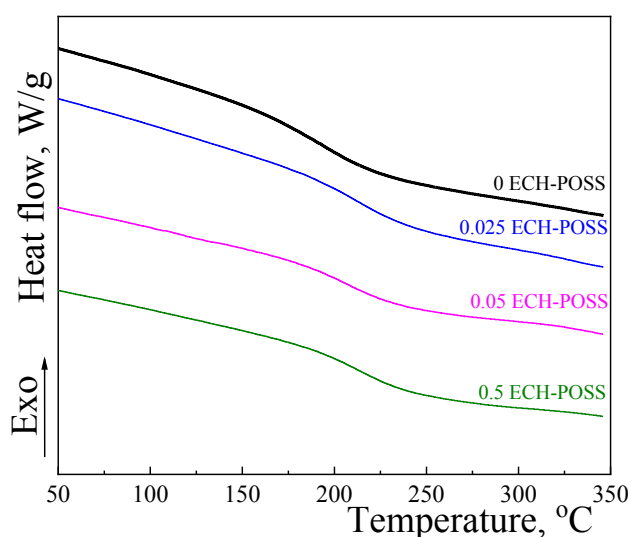


Fig.2. DSC thermograms of the PCN/PBA/ECH-POSS nanocomposites

Table 1. Thermal properties (DSC and TGA data) for PCN/PBA/ECH-POSS nanocomposites studied

PCN/PBA/ECH-POSS nanocomposites, ECH-POSS content, wt.%	$T_{g\text{ onset,}}$ °C	T_g , °C	Weight loss temperature T_d , °C			Char yield at 790 °C, %
			5%	10%	max	
0	174	193	409	418	427	43
0.025	196	214	392	415	428	44
0.05	187	207	383	412	425	43
0.5	195	214	390	416	431	44

The thermal degradation of PCN/PBA and PC/PBA/ECH-POSS nanocomposites in argon was evaluated using thermogravimetric analysis (TGA). Thermograms of weight loss and their corresponding derivatives (DTG) for PCN/PBA/ECH-POSS nanocomposites synthesized are shown in Fig. 3, and the thermal characteristics are summarized in table 1. On all TGA curves, there is an intense drop in the weight of the samples in the 395-445 °C region, which is associated with the destruction of the carbon skeleton of the network copolymer of polycyanurate with polybenzoxazine. All samples began to decompose around 383-390°C, and the char yield at a temperature of 780 °C varies within 43-44 %. As shown in Figure 3b, decomposition temperatures increased with higher ECH-POSS content. An increase of 4°C in decomposition temperature was observed in 0.5 wt.% ECH-POSS in PCN/PBA/ECH-POSS as compared with neat PCN/PBA.

Thus, a series of polycyanurate/polybenzoxazine/epoxycyclohexyl-POSS (PCN/PBA/ECH-POSS) nanocomposites have been synthesized. It was established that the T_g values of the PCN/PBA/ECH-POSS nanocomposites shifted to higher temperatures by 14-21 °C compared to the neat PCN/PBA hybrid thermoset. The origin of elevating T_g value in the nanocomposites is a chemical modification of PCN/PBA network due to embedding ECH-POSS nanoparticles into the forming polymer network as the additional inorganic junctions. For all the PCN/PBA/ECH-POSS nanocomposites studied an improvement of their thermal stability is observed, and the higher the nanoparticles content, the higher the positive effect is reached. It means that the ECH-POSS nanoparticles impact on thermal properties of polycyanurate-polybenzoxazine hybrid thermosets.

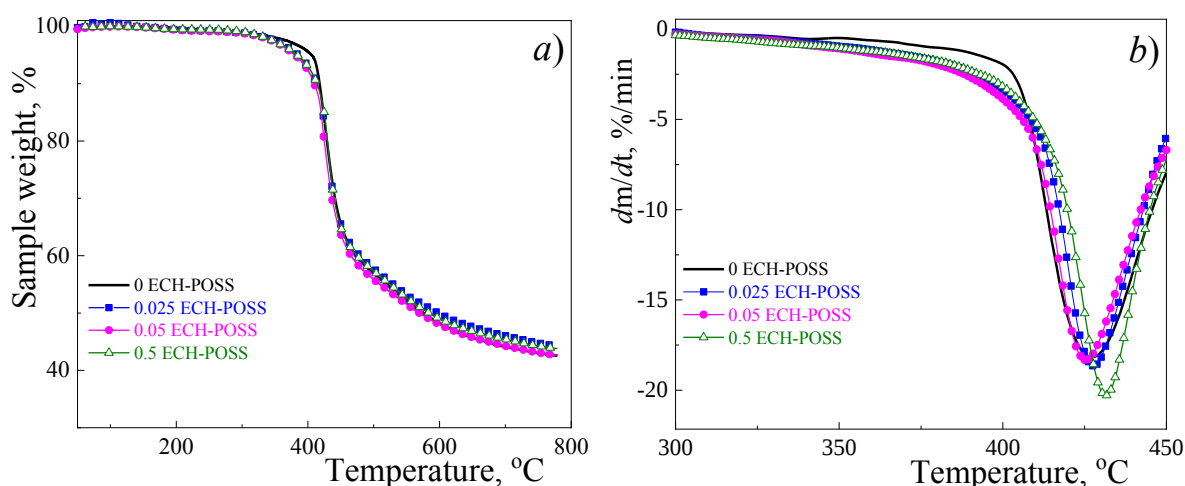


Fig.3. TGA analysis (a) and the effect of POSS content on thermal stability (b) of PCN/PBA/ECH-POSS nanocomposites

Acknowledgement. The authors gratefully acknowledge the NAS of Ukraine and the CNRS of France for financial support through POLYTHERMAT International Research Project.

1. Hamerton I. Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins / I. Hamerton (ed). // Chapman & Hall: London, 1994.
2. A novel benzoxazine/cyanate ester blend with sea-island phase structures / X. Li, X. Luo, Y. Gu // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 17. – P. 19255-19260
3. Investigations on the cure chemistry and polymer properties of benzoxazine–cyanate ester blends / K.S. Santhosh Kumar, C.P. Reghunadhan Nair, K.N. Ninan // Eur. Polym. J. – 2009. – Vol. 45. – P. 494-502.
4. Mechanical and dielectric properties of blends of dicyanate ester and bisphenol A-based benzoxazine / H. Yan, T. Li, M. Zhang, S. Feng // High Perform. Polym. – 2014. – Vol. 26. – P. 618-624
5. Thermostable polycyanurate-polyhedral oligomeric silsesquioxane hybrid networks: synthesis, dynamics and thermal behavior / O. Starostenko, V. Bershtein, A. Fainleib *et al.* // Macromol. Symp. – 2012. – Vol. 316. – P. 90-96.
6. The impact of ultra-low amounts of introduced reactive POSS nanoparticles on structure, dynamics and properties of densely cross-linked cyanate ester resins / V. Bershtein, A. Fainleib, L. Egorova *et al.* // Eur. Polym. J. – 2015. – Vol. 67. – P. 128-142.

ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ПЛІВКОВИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ НАФТАЛІМІД-ВМІСНОГО КОПОЛІМЕРУ, СЕНСИБІЛІЗОВАНИХ ЙОННИМИ ПОЛІМЕТИНОВИМИ БАРВНИКАМИ

Солодуха Г. А.¹, Студзинський С. Л.¹, Савченко І. О.¹, Іщенко О. О.², Кравченко В. В.³,
Чуприна М. Г.¹, Мокринська О. В.¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, 01601, Київ, Україна

²Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, 02660, Київ, Україна

³Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Харківське
шосе, 50, 02155, Київ, Україна

e-mail: solodykhaa@gmail.com

Методами радикальної кополімеризації синтезовано новий нафталімід-вмісний метакрилатний кополімер (co-NPT-NMA). На основі синтезованого кополімеру, сенсibilізованого добавками (1 мас. %) йонних поліметинових барвників – катіонного (Ct) або аніонного (An) типу створено нові фоточутливі плівкові полімерні композиції (ФПК). Схему синтезу кополімеру co-NPT-NMA та структурні формули co-NPT-NMA, а також відповідних барвників-сенсibilізаторів наведено на рис. 1.

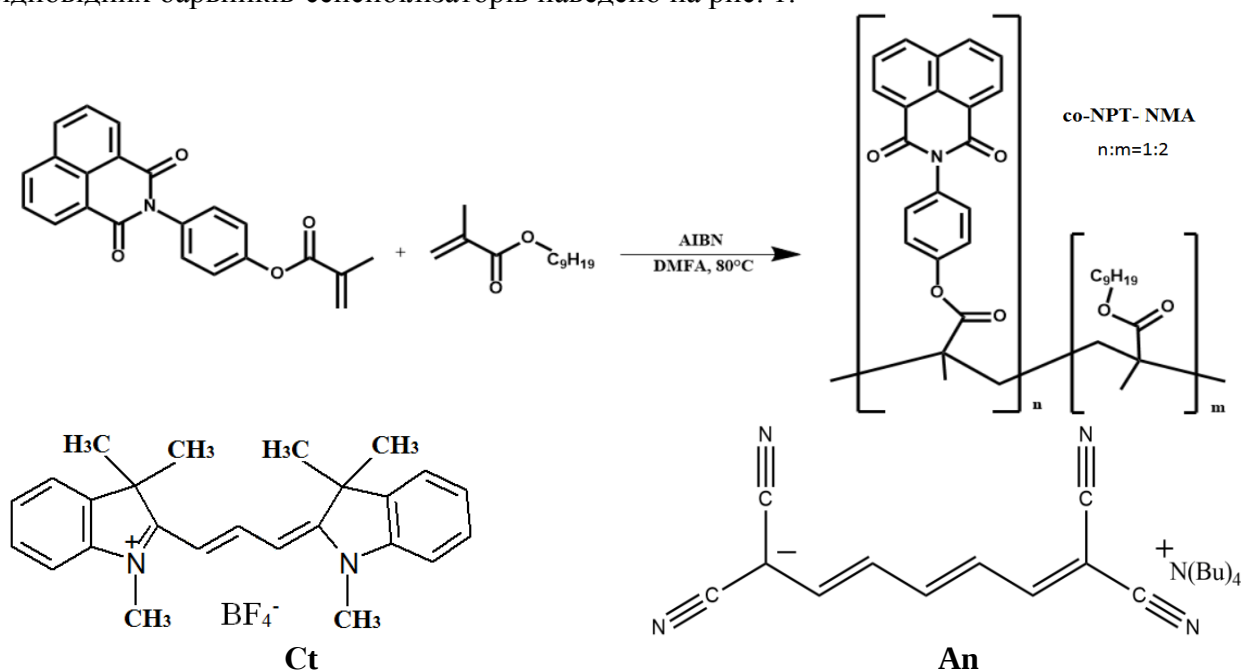


Рис. 1. Схема синтезу кополімеру co-NPT-NMA, а також структурні формули поліметинових барвників-сенсibilізаторів, що використано в дослідженні.

Виявлено, що одержані ФПК проявляють фотопровідність та фотовольтаїчний ефект при їх опроміненні світлом з області довгохвильового поглинання відповідного барвника сенсibilізатора. Досліджено особливості фотовольтаїчного ефекту у створених ФПК. Встановлено, що величини фотовольтаїчного відклику для всіх ФПК, є близькими за величиною (~200 мВ), але для ФПК, сенсibilізованих барвниками Ct та An мають протилежний знак. Показано, що у всіх випадках виявлений фотовольтаїчний ефект має фотодифузійну природу, тобто визначається ефектом Дембера. Зокрема показано, що знак фотовольтаїчного відгуку фоточутливої композиції визначається типом найбільш рухливих фотогенерованих під час опромінення ФПК носіїв заряду. На підставі результатів відповідних досліджень зроблено висновок про те, що створені ФПК, сенсibilізовані барвником катіонного типу характеризуються дірковим, а сенсibilізовані аніонним барвником – електронним типом фотопровідності. Зроблено висновок, що створені ФПК можуть бути використані в якості транспортних шарів в молекулярній фотоніці.

ОТРИМАННЯ ГІДРОФІЛЬНИХ НАПОВНЕНИХ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК, ЗДАТНИХ ДО СЕЛЕКТИВНОЇ СОРБЦІЇ МОЛЕКУЛ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Горбач Л. А.¹, Сергеева Т. А.², Бровко О. О.¹

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна, gorbachla@ukr.net

² Інститут молекулярної біології та генетики НАН України, Київ, 03680, Заболотного 150

Існує потреба в створенні нових аналітичних засобів моніторингу довкілля для визначення токсичних органічних молекул, що поєднують високу чутливість і селективність зі стабільністю, компактністю, простотою використання та невисокою вартістю. Нами було запропоновано розв'язання цієї проблеми шляхом створення колориметричних тест-систем на основі молекулярно-імпринтованих полімерів (МІП), наприклад для визначення фенолу. Принцип дії таких тест-систем заснований на хімічних реакціях, які швидко відбуваються на поверхні полімерної плівки та супроводжуються появою або зміною її забарвлення, що легко візуально зафіксувати. Як правило, такі системи мають потрібну чутливість, діють вибірково, прості у використанні, не потребують істотної підготовки проби до аналізу, використання складних стаціонарних приладів і лабораторного устаткування, залучення підготовленого персоналу. Недоліком одержаних тонких плівок є необхідність довготривалого (180 хв.) занурення тест систем у водний розчин, що суттєво уповільнює процес визначення сполук в польових умовах.

Отже, метою роботи була розробка на основі природних кополімерів способів отримання наповнених гідрофільних полімерних плівок, здатних до селективної сорбції молекул органічних сполук.

Для виконання поставленої мети як природні складові гідрофільної системи було вибрано желатин, натрієву сіль карбоксиметилцелюлози (Na-КМЦ), бісакриламід (БАА) та глутаральдегід (ГА), наповнювачем слугував подрібнений до тонкодисперсного стану атразин-селективний молекулярно імпринтований полімер (МІП).

Досліджено отримані різними шляхами три гідрофільні системи. За рахунок утворення фізичного зв'язку між молекулами желатину отримано першу систему. Другу систему отримано на основі желатину та ГА під дією температури, а третя система отримана з желатину, зашитою БАА під дією УФ опромінення. За рахунок кополімеризації желатину та Na-КМЦ отримано четверту систему.

Отримані гідрофільні системи були наповнені високоселективним атразин специфічним МІП. Його синтезували на основі суміші акрилатної складової, олігоуретана акрилату, матриці атразину, функціонального мономера - метакрилової кислоти, додаванням до неї пороутворювача поліетиленгліколя ММ20000, ініціатора полімеризації, розчинника ДМФА і подальшої УФ полімеризації одержаної суміші. Отриману плівку подрібнювали до розміру частинок 25-200 мкм та додавали до гідрофільної основи. Досліджено кінетику набухання та розраховано ступінь набухання наповнених гідрофільних систем на основі желатину у воді в залежності від часу. Показано, що ступінь набухання впродовж першої години наповненого фізично зшитого гідрогелю желатин/МІП найвища 872%, та після 4-ї години набухання зразок руйнується. Наповнений зразок желатин/ГА/МІП зменшує ступінь набухання впродовж 4-х годин з 452% до 371% та руйнується. Найбільш стійким виявився наповнений зразок, отриманий на основі желатину/БАА/МІП. Ступінь набухання цього зразка поступово зростала впродовж часу експерименту до 435%. Після набухання зразок не зруйнувався.

Таким чином, отримані на основі желатину гідрофільні системи в подальшому можуть застосовуватись як основа колориметричних тест-систем для селективної сорбції за рахунок сайтів зв'язування наповнювача та пришвидшеного визначення кількості адсорбованих молекул органічних сполук.

ASSESSMENT OF THE POSSIBILITIES OF PROCESSING METALLIZED POLYMER GRANULES USING THE EXTRUSION METHOD

Moravskiy V. S.¹, Kucherenko A. N.¹, Kuznetsova M. Ya.¹, Dulebova L.²

¹Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

²Technical University of Košice, Košice, Slovakia

vmoravsky@gmail.com

Polymers, despite their inherent complex of high technical properties, in certain cases also have significant disadvantages. One of the main disadvantages limiting the scope of use of polymer materials is their low ability to conduct electrical and thermal energy. It is the high insulating properties of polymers, which are considered their main advantage, that hinder the expansion of industries using them. The simplest case that can be used to eliminate these shortcomings is the development of new materials based on traditional polymers. In particular, the creation of polymer composites in which electrical and thermally conductive materials are used as fillers. The most common materials used to increase the conductivity of polymers are various materials with electronic conductivity, namely metals, graphite, and carbon black. The widespread use of composite polymer materials is also facilitated by their high manufacturability. The basic technologies for processing polymers are injection molding and extrusion; these are high-performance, one-stage and virtually waste-free methods. The high manufacturability of filled polymer composites is a significant advantage when used to replace products made of metals. Replacing metal parts with polymer ones can significantly reduce the cost of the product and their weight, and in some cases improve some characteristics. Polymer materials with conductive fillers constitute a separate group of high-tech composites, the research of which has significant prospects. The combination of a polymer with such fillers should result in new materials characterized by a set of unique properties and having significant potential for practical use. We have proposed a method for producing metal-containing composites by introducing a metal filler into a polymer matrix as a result of metallization of the surface of the original polymer raw material and its subsequent processing into products.

In this work, a preliminary analysis was carried out on the possibility of processing metallized polypropylene granules by extrusion to produce sheet material. The main indicator to be tested was the ability to obtain a uniform distribution of metal in the polymer matrix. Microscopic studies have shown that the material obtained as a result of the extrusion of metallized polypropylene granules is characterized by a uniform distribution of metal in the polymer matrix over the entire thickness and width of the sheet material (Fig. 1).



Fig. 1. The material is obtained as a result of extrusion of metallized granules

Thus, on the basis of the obtained results, it can be concluded that metallized polypropylene granules can be processed by the extrusion method without complicating the technological process with a minor adjustment of the processing parameters. The original metallized polymer raw material is promising and will be further investigated in the processes of obtaining oriented films.

The work was carried out within the framework of a joint Ukrainian-Polish research project M/78-2023 " Study of the influence of films orientation obtained from biodegradable polymer nanocomposites on their structure as well as the barrier and mechanical properties ".

RESEARCH OF ORIENTATIONAL EFFECTS INFLUENCE ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF FILMS BASED ON METAL-FILLED POLYVINYLPYRROLIDONE-CONTAINING HYDROGELS

Grytsenko O.¹, Moravskiy V.¹, Krasinskiy V.², Malinowski R.²

¹Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

²Łukasiewicz Research Network – Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes, Toruń, Poland

oleksandr.m.grytsenko@lpnu.ua

This paper presents the study results of the effect of ferromagnetic filler (FMF) on the structure of 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) with polyvinylpyrrolidone (PVP) copolymers, as well as the study of the properties of FMF-filled composite hydrogel materials. Micropowders of metals (Ni, Co, Fe) and alloys (FeCo, SmCo₅) were used as ferromagnetic fillers. Composite hydrogels were prepared by introducing FMF into the reaction composition during its polymerization in the presence of ferrous sulfate (II). However, the filling during polymerization is accompanied by sedimentation of the filler particles. Sedimentation causes inhomogeneity of the composite in volume and, as a consequence, the appearance of anisotropy of its properties. The solution to this problem may be the structuring of FMF during the polymerization process of the filled composition in a magnetic field.

The formation of grafted spatially crosslinked copolymer based on HEMA with PVP (pHEMA-gr-PVP) was confirmed by IR spectroscopy with Fourier transform and by dynamic mechanical thermal analysis.

It is shown that the obtained composites after band magnetization with the help of profile inductors had magnetic properties, which were evaluated using magnetization curves. Along with the magnetic properties, the introduction of FMF particles into pHEMA-gr-PVP copolymers provided them with electrical conductivity. In order to increase the electrical conductivity with relatively small amounts of FMF, the filler particles were structured into chains by their orientation during polymerization in a constant magnetic field.

The electrical resistance of FMF/pHEMA-gr-PVP composites is significantly lower in every case, compared to unfilled pHEMA-gr-PVP copolymer for which $\rho_V > 10^9$ Ohms. At the same time, the composites obtained in this way are characterized by anisotropy of electrical conductivity – in the direction of the magnetic field lines, ρ_V is minimal, but in the perpendicular direction – the resistance ($\rho_V \perp$) of composites with a filler content of 40 wt.%. is greater than 10^9 Ohms.

The orientation of the filler along the magnetic field lines also affects the anisotropy of the strength and thermophysical characteristics of the obtained composites. It was determined that the surface hardness and heat resistance of the samples in the dry state, as well as the hardness number in the swollen state, are higher in the direction perpendicular to the magnetic field lines, i.e., perpendicular to the oriented chains of magnetic filler particles.

During the study of the swelling process of samples of metal-filled copolymers obtained in a magnetic field (with an ordered arrangement of filler particles), the anisotropy of the swelling coefficient was detected. It was established that the swelling coefficient ($k_{\perp} = 1,28$) in the perpendicular direction to the filler chains (in the direction of the action lines of magnetic induction forces) is greater than the swelling coefficient in the direction of aligning chains of filler particles ($k_{\parallel} = 1,17$).

Preliminary results indicate the prospects for the use of the obtained materials, for example, as magnetic sorbents for various applications, as well as electrically conductive materials that may respond to changes in conductivity from various factors (e.g., moisture content, differences in pressure, temperature).

The work was carried out within the framework of the Joint Ukrainian-Polish Research Project No. M/78 "Study of the influence of films orientation obtained from biodegradable polymer nanocomposites on their structure as well as the barrier and mechanical properties".

A NEW TECHNOLOGY FOR OBTAINING COMPOSITE POLYVINYLPIRROLIDONE-CONTAINING HYDROGELS BY MODIFICATION METHOD IN VOLUME

Baran N.¹, Grytsenko T.¹, Gajdoš I.²

¹Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

²Technical University in Košice, Košice, Slovakia

Nataliia.M.Baran@lpnu.ua

Among the wide range of hydrophilic polymers, copolymers based on 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) with polyvinylpyrrolidone (PVP) are seen as promising. Hydrogels based on copolymers of HEMA with PVP (pHEMA-gr-PVP) attract attention with their elasticity, resilience, sufficient porosity, high chemical and biological inertness, antithrombogenicity, which provides the possibility of their use as materials for obtaining various types of membranes. However, the disadvantage that limits the use of the obtained materials is their insufficient strength characteristics. Therefore, the problem of improving physico-mechanical characteristics of hydrogel materials based on pHEMA-gr-PVP copolymers is a topical question of present interest.

In this work, we proposed a method of obtaining composite membranes based on pHEMA-gr-PVP copolymers by modifying in volume HEMA/PVP compositions with a solution of a mixture of polyamide-6 (PA-6) and PVP in formic acid. A prerequisite for the realization of the developed method is a high reactivity of HEMA/PVP compositions, possibility of polymerization in the presence of solvents with the achievement of high porosity of a polymer matrix. The original HEMA/PVP/H₂O/PA-6/HCOOH compositions are characterized by high fluidity, which ensures their ability to be processed in molds by the pouring method.

The strength of film hydrogel samples was characterized on the basis of the study results of their tensile strength at the time of breakthrough, the elasticity was evaluated by the relative elongation at breakthrough, and the ability to swell in water – by the water content.

Composite membranes were synthesized using an aqueous solution of HEMA/PVP and a formic acid solution based on a mixture of PA-6/PVP with the ratio of components: 80HEMA : (14÷19)PVP : (6÷1)PA-6/PVP : 27HCOOH : (50÷100)H₂O (mass parts). It was established that with an increase in the content of PA-6 in the volume of the hydrogel composite, its strength and elasticity increase. In order to combine the stages of obtaining a hydrophilic polymer and its subsequent swelling, the synthesis of modified membranes was carried out in the presence of a solvent – water. In this connection, the dependence of the properties of the obtained composite membranes on the amount of solvent in the forming composition was studied. In any case, diluting the composition with a solvent leads to a deterioration of the tensile strength during the breakthrough of the samples in the swollen state. At the same time, an increase in the solvent content in the composition is accompanied by an increase in the elasticity of the composites – the relative elongation at break increases.

Since the obtained membranes are operated in an aqueous environment, it was important to investigate their ability to absorb water, as well as the influence of the amount of solvent in the original composition on the sorption characteristics of composite hydrogels modified in volume. Naturally, as in the case of unmodified pHEMA-gr-PVP, when the content of the solvent in the original composition increases, its content in the volume of the copolymer increases, which affects the growth of its porosity and, accordingly, the improvement of the sorption capacity. However, the water content of composite hydrogels is significantly lower compared to unmodified ones.

The developed method is particularly attractive from a practical point of view, since the processes of polymerization, modification and formation of the membrane take place in one stage in the polymerization mold, which provides the possibility of obtaining a homogeneous hydrogel composite with isotropic properties.

ОДЕРЖАННЯ ГІДРОГЕЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ АКВАЗОЛУ ТА ПОЛІАКРИЛАМІДУ

Чобіт М.Р., Токарев В.С., Панченко Ю.В., Васильєв В.П., Гавкалюк В.О.

Національний університет «Львівська політехніка», ІХХТ, кафедра органічної хімії,
м. Львів, Україна, пл. Св. Юра 3/4, 79013, Львів, Україна, maksym.r.chobit@lpnu.ua

Полімерні гідрофільні полімерні матеріали (гідрогелі) знаходять широке застосування у різних галузях. Їх популярність пов'язана зі здатністю до значного поглинання води, водних розчинів та інших речовин. Вони знайшли широке застосування в хімічній промисловості при осушуванні газів, в сільському господарстві для отримання вологоутримуючого ґрунту. При цьому вони можуть бути біологічно неактивними, схожими до натуральних тканин. У медицині гідрогелеві матеріали використовують для виготовлення контактних лінз та хірургічних серветок, для лікування ран та опіків шкіри, при отриманні лікарських препаратів пролонгованої дії, а також вони вважаються перспективними для створення хірургічних імплантатів. У косметології гідрогелі використовують для запобігання зморшок, шляхом використання косметичних масок, які зволожують та наповнюють клітини шкіри поживними та активними компонентами.

Метою роботи було одержання гідрогелевих композитних матеріалів, що являють собою зшиті структури на основі поліакриламід та полі-2-етил-2-оксазоліну (Рис.1.); дослідження кінетики набрякання одержаних гідрогелів та дослідження їх термомеханічних властивостей. Поліакриламід є поширеним компонентом для створення полімерних гідрогелевих матеріалів. Одержання композитних матеріалів, шляхом поєднання цих двох речовин, може дати можливість створити нові матеріалів з цікавими та корисними властивостями.

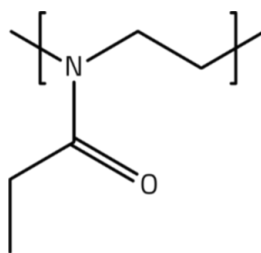


Рис. 1. Аквазол (полі-2-етил-2-оксазолін).

Полі-2-етил-2-оксазолін (Аквазол), також відомий як РЕОХ або РЕtОх, є інноваційним водорозчинним полімером, який є нетоксичним, безпечним та біосумісним. Одержують Аквазол катіонною полімеризацією 2-етил-2-оксазоліну. Різні марки Аквазолів, що відрізняються молекулярною масою, можуть утворювати в'язкі розчини у широкому діапазоні кінематичної в'язкості. Біомедичні та фізико-хімічні властивості Аквазолу роблять його дуже перспективним для використання у медицині.

Просторово зшиті полімерні гідрогелі, що містять хімічно зв'язаний Аквазол 500 (5-40% мас.) одержували шляхом полімеризації суміші акриламід (30-95% мас.) у присутності персульфату калію у водному розчині Аквазолу 500.

Результати досліджень показали, що одержані продукти гідрогелевих матеріалів демонструють гарні абсорбуючі властивості, ступінь набрякання яких може досягати понад 1000 % мас. за 50-100 годин перебування у водному середовищі. При цьому вони здатні довго зберігати форму, а формування гідрогелю відбувається саме за рахунок утворення тривимірної зшитої структури. Встановлено, що композити мають термопластичні властивості з відносно невисокими температурами теплостійкості, завдяки чому їх можна буде легко переробляти у певні вироби.

Отримані гідрогелеві композити можуть знайти широке використання в багатьох галузях, зокрема у фармацевтиці, косметичних засобах, біомедицині, біоінженерії.

ПРИЩЕПЛЕНІ ПОЛІМЕРНІ «БРАШІ» МОДИФІКОВАНІ НЕОРГАНІЧНИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ ДЛЯ КЛІТИННОЇ ІНЖЕНЕРІЇ

Ліщинський О.Р.^{1,2}, Скіртач А.², Стецишин Ю.Б.¹

¹Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

²Гентський університет, Гент, Бельгія

oslishchynskyi@gmail.com

Прищеплені полімерні «браші» - мультифункціональний матеріал, який складається з поверхневих полімерних ланцюгів, котрі одним кінцем прищеплені до матеріалу функціональною групою (скло, кремнієві пластини, графен, нанотрубки, та ін.). Такі матеріали придатні для розробки наноструктурних матриць, що можуть бути модифіковані різного роду наночастинками та можуть бути потенційно використані як функціональні платформи для клітинної інженерії.

Синтезовано прищеплені щітки полі(метилового етеру диетиленглікольмонометакрилату) (ПОЕГМА188), досліджено їх фізико-хімічні властивості та температуро-індуковані зміни у морфології поверхні та контактних кутах змочування. Процес модифікації було підтверджено методами вторинно-йонної мас-спектроскопії та еліпсометрії.

Нові нанокомпозитні прищеплені полімерні покриття на основі ПОЕГМА188 мають принаймні три переваги. По-перше, температуро-залежні антибактеріальні властивості мають великий потенціал для застосування, від медичних лабораторій до пакування харчових продуктів, де інтенсивний ріст мікроорганізмів при підвищених температурах є природним, але небажаним процесом. По-друге, наночастинки срібла, вбудовані в полімерну щітку, не мають жодного цитотоксичного ефекту на нормальні клітини за короткий час впливу. По-третє, виділення іонів срібла з нанокомпозитних покриттів ПОЕГМА188 у воду має пролонгований характер [1].

Базуючись на властивостях реагування на температуру прищеплених полімерних щіток ПОЕГМА188 з наночастинками CaCO_3 як матеріалу з контрольованим вивільненням біологічно активних речовин, ми вважаємо, що майбутні дослідження дозволять розробити нові платформи для тканинної інженерії з покращеним ростом клітин завдяки як наявності наночастинок, так і вивільнення біологічно активної речовини з наночастинок CaCO_3 [2].

Постійно постає питання про нові сфери використання таких нанокомпозитів. Створення наноматеріалів на основі прищеплених полімерних щіток нового покоління, що володіють тривалим ефектом, здатністю реагувати на кілька подразників і високою керованістю відповіді є ключовими питаннями полімерної нанохімії.

Література:

1. Nastyshyn S., Raczowska J., Stetsyshyn Y., Orzechowska B., Bernasik A., Shymborska Y., Brzychczy-Włoch M., Gosiewski T., Lishchynskyi O., Ohar H., Ochońska D., Awsiuk K., Budkowski A. (2020). Non-cytotoxic, temperature-responsive and antibacterial POEGMA based nanocomposite coatings with silver nanoparticles. RSC Adv., 10(17), 10155-10166. <https://doi.org/10.1039/C9RA10874B>

2. Lishchynskyi O., Stetsyshyn Y., Raczowska J., Awsiuk K., Orzechowska B., Abalymov A., Skirtach A.G., Bernasik A., Nastyshyn S., Budkowski A. (2021). Fabrication and impact of fouling-reducing temperature-responsive POEGMA coatings with embedded CaCO_3 nanoparticles on different cell lines. Materials, 14(6), 1417. <https://doi.org/10.3390/ma14061417>

ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОГЕЛЕВИХ МЕМБРАН НА ОСНОВІ 2-ГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ ТА КОМБІНОВАНОЇ МАТРИЦІ ПВС/ПВП

Мельник Ю. Я., Іванух О. О., Скорохода В. Й.

Національний університет “Львівська політехніка”,

вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

e-mail: yuriy.ya.melnyk@lpnu.ua

Актуальними є дослідження направлені на створення біологічно сумісних функціоналізованих гідрогелевих мембран на основі водорозчинних мономер-полімерних композицій, які поряд з регульованими високими сорбційно-дифузійними та селективно-транспортними характеристиками, відзначалися необхідною динамічною механічною міцністю, яка необхідна у процесах мембранної фільтрації. Модифікування традиційних полімерів шляхом приготування багатокомпонентних полімерних систем дозволяє обґрунтовано здійснювати направлені синтези полімерних і композиційних матеріалів із наперед заданими властивостями.

Метою роботи були дослідження, направлені на одержання акрилатних гідрогелевих плівок мембранного типу біомедичного призначення із регульованими сорбційно-дифузійними, селективно-транспортними та фізико-механічними характеристиками з використанням комбінованої матриці на основі водорозчинних полімер-мономерних композицій.

Основою синтезованих гідрогелевих плівкових мембран є рідкозшиті прищеплені кополімери на основі комбінованої матриці полівініловий спирт – полівінілпіролідон (ПВС/ПВП) і 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА). Як ініціатор використовували гідропероксид ізопропілбензолу (ГППБ). Полімеризацію проводили у тонкому шарі, що дозволило отримати кінетичні криві залежності конверсії мономеру від тривалості полімеризації. З метою встановлення механізму полімеризації та зменшення впливу екзотермії, процес проводили в середовищі протонодонорного розчинника – води.

Водовміст синтезованих гідрогелевих плівок оцінювали за їхнім рівноважним водопоглинанням. Проникність гідрогелевих плівок вимірювали методом, що базується на основі явища осмосу. Як модельний було обрано водний розчин хлориду натрію. Електропровідність розчинів вимірювали кондуктометром “HANNA” DIST-1. Також, досліджували транспортні характеристики синтезованих гідрогелевих плівок при ультрафільтрації розчинів електролітів різної природи: NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄. Механічні властивості синтезованих гідрогелевих плівок: міцність при розтягуванні та відносне видовження при розриві – визначали за допомогою універсальної випробувальної машини Кімура 050/RT-601U, зі швидкістю розтягнення зразків 25 мм/хв.

Встановлено, що синтезовані гідрогелеві плівки на основі комбінованої полімерної матриці ГЕМА–ПВС/ПВП характеризуються значно меншою густотою сітки ніж плівки на основі ПГЕМА і ГЕМА–ПВС. Збільшення вмісту ПВП і зменшення кількості ГЕМА в композиціях призводить до значного зниження механічної міцності плівок. Показано, що для синтезованих гідрогелевих мембран на основі комбінованої полімерної матриці ГЕМА–ПВС/ПВП характерна висока дифузійна водопроникність, що є вищою ніж у плівок на основі кополімеру ГЕМА–ПВС, а також значно вища проникність для води і йонів розчинених у воді солей. Встановлено, що синтезовані гідрогелеві плівкові мембрани відзначаються підвищеною міцністю та витримують значні перепади тиску.

Виконані дослідження полімеризації композицій ГЕМА–ПВС/ПВП у водній фазі дозволили визначити основні кінетичні параметри процесу та вплив розчинника на перебіг процесу. За результатами виконаних досліджень обґрунтовано композиційні склади гідрогелевих мембран на основі комбінованої матриці ГЕМА–ПВС/ПВП, які можуть бути використані для різноманітних біомедичних цілей, зокрема, виготовлення лікувальних і протиопікових пов'язок, мембран для фільтрування та концентрування рідких харчових і фармацевтичних субстанцій.

ТЕРМОПЛАСТИЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ СУМІШІ ПОЛІГІДРОКСИБУТИРАТУ З БІОДЕГРАДАБЕЛЬНИМИ ПОЛІМЕРАМИ

Іванух О. О.¹, Семенюк І. В.², Мельник Ю. Я.¹, Скорохода В. Й.¹

¹Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

²Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України, м. Львів, Україна

e-mail: oleksandr.o.ivanukh@lpnu.ua

Полігидроксіалканоати є природними біодеградабельними поліестерами, які утворені мікроорганізмами. Найпростішим представником їх є полігидроксibuтират (ПГБ). Очікується, що полігидроксіалканоати, зокрема, ПГБ відіграватимуть одну з вирішальних ролей серед біодеградабельних полімерів завдяки високій здатності до біологічного розкладання в різних природних і контрольованих середовищах, біосумісності, синтезу шляхом прямого вилучення з бактеріальної клітини без проміжної стадії полімеризації. Однак низька пластичність, схильність до термічної деградації, висока вартість виробництва роблять ПГБ менш конкурентоспроможними, порівняно з традиційними синтетичними пластмасами, як пакувальні матеріали або біоматеріали, що на даний час стримує їхнє застосування у чистому вигляді. Акткальними є дослідження направлені на модифікування ПГБ з метою усунення його основних недоліків, зокрема, крихкості та чутливості до термічної деградації під час перероблення.

Метою роботи були дослідження направлені на модифікацію ПГБ змішуванням з іншими біодеградабельними полімерами для одержання термопластичного матеріалу з поправленими експлуатаційними характеристиками.

У роботі використовували полігидроксibuтират бактерій штаму *Azotobacter vinelandii* N-14 одержаний у відділі хімії і біотехнології ВФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України, полілактид (ПЛА) Ingeo Biopolymer виробництва компанії NatureWorks (США); полі(ε-капролактон) (ПКЛ) САРА виробництва компанії Perstork (США). Об'єктами досліджень були зразки ПГБ, ПЛА, ПКЛ і суміш ПГБ/ПЛА/ПКЛ за співвідношення компонентів 25:55:20 % мас.

Формували зразки циліндричної форми на основі полімерів і їхньої суміші за допомогою машини литтєвої вертикальної МЛВ-32 за температури 175 °С і тиску 0,5 МПа протягом 10 хв. Для формування плівок використовували 3%-ні розчини полімерів у хлороформі, які отримували за температури 70 °С під час перемішування протягом 1 год. Отримані формуваальні розчини виливали на скляні пластини з обмежувальною рамкою з подальшим випаровуванням розчинника за кімнатної температури протягом 48 год. Одержані плівки товщиною (50±5) мкм висушували у вакуумній термошафі “ВШ-0.035” для видалення залишків розчинника за температури 60 °С упродовж 2 год.

Встановлено, що плівки на основі суміші ПГБ/ПЛА/ПКЛ відзначаються підвищеними фізико-механічними властивостями. Завдяки присутності в суміші ПКЛ, зростає відносне видовження під час розриву плівки з 3% для ПГБ до 46 % для суміші. Водночас, незважаючи на нижчу міцність під час розтягування, характерну для ПКЛ, цей показник є вищим для суміші у порівнянні з ПГБ (38 і 33 МПа відповідно), що пов'язано із високим вмістом ПЛА (55%). Наявність ПЛА в суміші дозволяє підвищувати міцність під час розриву та теплофізичні властивості отриманих термопластичних біодеградабельних матеріалів, а присутність ПКЛ покращує еластичність плівки та текучість розплаву, що дозволить зменшити температуру і тиск під перероблення.

Таким чином, змінюючи склад суміші ПГБ/ПЛА/ПКЛ, можна отримувати термопластичні матеріали різноманітного призначення з широким спектром температурних і фізико-механічних властивостей. Отримані суміші ПГБ/ПЛА/ПКЛ можуть бути використані для виготовлення різноманітних пакувальних матеріалів для продуктів харчової, сільськогосподарської та фармацевтичної галузей, що сприятиме вирішенню проблеми утилізації відходів пластмас.

**СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НОВИХ
МАКРОФОТОІНІЦІАТОРІВ НА ОСНОВІ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-КО-
МАЛЕЇНОВОГО АНГІДРИДУ: ПЕРСПЕКТИВИ ТА ЗАСТОСУВАННЯ В
ФОТОПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛАХ**

Огар Г. О.¹, Токарева М. О.¹, Токарев В. С.¹

¹Національний університет «Львівська політехніка»

79013, вул. С. Бандери 12, м. Львів, Україна

halyna.o.ohar@lpnu.ua

У цьому дослідженні розглядається метод синтезу та характеристики нових макрофотоініціаторів (МФІ), розроблених на основі метилметакрилат-ко-малеїнового ангідриду, який включає в себе фрагменти бензоїну (Бз) та 2-ізопропілокси-1,2-дифеніл-1-пропанон-3-олу (ІпоДФП). Макрофотоініціатори стали предметом великого інтересу завдяки їхній потенційній ролі в реакціях радикального полімеризації. Їх головними перевагами є висока фотоініціююча активність та структуруючі здатність, що відрізняє їх від низькомолекулярних аналогів. Це відкриває нові можливості для використання цих сполук при кімнатній температурі та з використанням простого методу локального ініціювання в конкретних ділянках матеріалів, що створює шлях для створення нових композитних та фотолітографічних матеріалів.

Особливу увагу слід приділити можливості МФІ проявляти поверхнево-активні та адсорбційні властивості, а також їхню здатність виконувати роль модифікаторів поверхні. Це робить ці полімери особливо актуальними для створення нових полімерних фотокомпозитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками, які можуть бути застосовані в різних галузях, включаючи медицину, електронну промисловість та мембранні технології.

Структуру отриманих продуктів підтверджено за допомогою інфрачервоної, ультрафіолетової та ядерно-магнітної резонансної спектроскопії. Фотоініціюючі властивості синтезованих продуктів оцінено за результатами затвердження фотополімеризаційних композицій, які містять поліестерну смолу ПЕ-246 та олігоестеракрилат ТГМ-3. Результати показали, що синтезовані МФІ проявляють кращі фотоініціюючі властивості порівняно з класичними низькомолекулярними фотоініціаторами, такими як Бз та його похідні ІпоДФП.

Загалом, дослідження підтвердило, що отримані МФІ є ефективними ініціаторами радикальної полімеризації та затвердіння, і мають потенціал для використання в створенні фотополімерних композитів з підвищеними механічними властивостями. Крім того, ці МФІ можуть бути успішно використані для модифікації поверхонь різної хімічної природи завдяки їхній високій спорідненості до оксидів цинку, титану та гідроксиапатиту, що робить їх потужними інструментами для подальшого розвитку наукових та індустріальних застосувань у фотополімерному матеріалознавстві.

**FOOD CHEMISTRY, FOOD
PRODUCTION, CHEMISTRY AND
TECHNOLOGY OF FOOD
ADDITIVES AND COSMETIC
PRODUCTS**

АКТИВНІ СКЛАДОВІ ДИТЯЧОГО ШАМПУНЮ ДЛЯ СУХОЇ ШКІРИ ГОЛОВИ

Приходько К. І., Авдієнко Т. М., Ніколенко М. В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Дніпро, Україна

e-mail: katerinapruh@gmail.com

Догляд за дитячим волоссям – це дуже важливий етап у загальному піклуванні та турботі за малюком, від якого залежатиме здоров'я шкіри голови й здоров'я волосся в майбутньому. Шкіра дитини суттєво відрізняється від шкіри і волосся дорослої людини. У малюка вона ніжна та тонка, яка тільки починає формуватися і пристосовуватися до нових умов життя. Її беззахисність може призвести до ураження різними бактеріями і шкідливими речовинами, що можуть визвати алергію. Одним із основних засобів гігієни та догляду є дитячий шампунь. При виборі шампуню для дитини варто пам'ятати, що він має виконувати такі функції як делікатне очищення, живлення та зволоження. Дитячий шампунь, в першу чергу, повинен не лише мити та усувати забруднення волосся, але й справлятися із надлишками шкірного сала. Правильно підібраний шампунь не повинен викликати свербіж та сухість шкіри. З цим завданням гарно справляються сучасні дитячі шампуні, які якісно підібрані під тип шкіри дитини [1].

Дитячий шампунь має відповідати основним характеристикам, до яких відносяться, в першу чергу, нейтральний рН, який повинен бути близький до природного рівня шкірного рН дитини. Це допомагає уникнути подразнень та зберегти природний баланс шкіри. Шампунь повинен бути гіпоалергенним і не містити агресивних інгредієнтів, які можуть викликати алергічні реакції або подразнення шкіри. Важливо, щоб шампунь мав зволожуючі компоненти, такі як гліцерин або алое вера, для забезпечення відновлення вологості шкіри та волосся. Дитячий шампунь може бути без запаху або мати нейтральний аромат [2].

Саме тому була розроблена рецептура дитячого шампуню для сухої шкіри голови, яка буде зволожувати та живити шкіру.

Важливим компонентом, що входить до складу рецептури шампуню, є екстракт ламінарії. Цей інгредієнт видобувають з бурих морських водоростей. Він додається до багатьох косметичних продуктів, включаючи шампуні, з метою покращення якостей волосся та шкіри голови. Екстракт ламінарії насичує волосся цінними мікро та макроелементами, прискорює обмінні процеси, підвищує еластичність та силу волосся. Також містить у собі корисні мінерали, вітаміни та антиоксиданти, які зволожують волосся, роблячи його більш здоровим і блискучим. Екстракт ламінарії може покращувати структуру волосся та сприяти зміцненню коренів. Має протизапальні властивості, які можуть заспокоювати подразнену шкіру голови.

До складу шампуню також входять наступні активні компоненти.

Мигдальне масло: зволожує шкіру і підтримує її природний бар'єр вологи. Також зменшує сухість і лущення шкіри голови, має пом'якшувачий, заспокійливий ефект і сприяє регенерації шкіри.

Екстракт алое вера: натуральний інгредієнт має зволожуючі та заспокійливі властивості. Він допомагає зменшити подразнення шкіри, зволожує її та допомагає забезпечити комфорт шкірі голови дитини.

Провітамін B5 (пантенол): має зволожуючі та зміцнюючі властивості для волосся. Він може допомогти зберегти вологу в шкірі голови, покращити структуру волосся та зменшити ламкість.

Гліцерин: є зволожуючим компонентом, який допомагає забезпечити вологу для шкіри голови та волосся. Він зменшує сухість і лущення шкіри, сприяючи її здоровому вигляду.

Optiphen BD: безпечний органічний консервант.

Вітамін Е: є потужним антиоксидантом, який допомагає захищати шкіру голови від впливу вільних радикалів і негативних зовнішніх факторів. Він також сприяє зволоженню шкіри та підтримці її здорового стану.

Віддушка (молочний йогурт): надає шампуню приємний аромат.

В якості поверхнево-активних речовин (ПАР) були обрані коко-бетаїн та кокоглікозид.

Коко-бетаїн (INCI: Coco-betaine) – поверхнево-активна речовина, використовується здебільшого завдяки його здатності стабілізувати піну та покращувати її якість у суміші з аніонними ПАР.

Кокоглікозид (INCI: Coco glucoside): використовується як пом'якшувальний со-ПАР, що надає мийним засобам ніжності та в'язкості.

Отже, використані у рецептурі компоненти, зокрема екстракт ламінарії, який має зволожуючі властивості, що сприяє зменшенню сухості і лущенню шкіри голови, мають дієвий ефект. Тому розроблена рецептура шампуню може бути рекомендована для використання в якості лікувального та профілактичного засобу. Проведено контроль якості розробленого шампуню згідно з нормативними вимогами, що гарантує його ефективність та безпеку при використанні.

Література:

1. Петровська Л. С., Нематулаєва С., Безпала Ю. О. Дослідження перспективних ПАР для розробки складу шампуню по догляду за шкірою та волоссям дітей першого року життя. Косметологія та ароматологія етапи становлення і майбутнє : матеріали міжнар. наук.-практ. конф., м. Харків, 22-23 лют. 2018 р. Харків, 2018. С. 99-100.

2. Пешук Л. В., Бавіка Л. І., Демідов І. М. Технологія парфумерно-косметичних продуктів. – К.: Центр учбової літератури, 2007. – 372 с.

ОДЕРЖАННЯ КАРОТИНОЇД-ВМІСТНИХ СПОЛУК ЗА ДОПОМОГОЮ ПОДВІЙНО-ШАРОВИХ ГІДРОКСИДІВ

Допіра А. Ю., Коваленко В. Л.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Дніпро, Україна,

doublescreen509@gmail.com

Каротиноїди - природні органічні пігменти, які є синтезуються рослинами, бактеріями, грибами та водоростями. Ці пігменти надають рослинам, овочам і фруктам яскраво-жовтий, червоний і помаранчевий колір. Серед понад 600 відомих типів каротиноїдів, найпоширенішими є α -каротин, β -каротин, β -криптоксантин, лютеїн, зеаксантин і лікопін [1]. Каротиноїди поділяються на два класи: ксантофіли і каротини. Ксантофіли містять у своїй структурі кисень і мають більше жовтого відтінку. До цього класу відносяться лютеїн і зеаксантин. Каротини не містять кисню і мають тенденцію бути асоційованими з більш помаранчевим кольором пігменту. Цей клас включає α -каротин, β -каротин, β -криптоксантин і лікопін. Всі каротиноїди є біологічно активними речовинами. α -каротин, β -каротин і β -криптоксантин є провітамінами, які перетворюються в організмі на вітамін А. Інші каротиноїди не вітаміни, але сильні антиоксиданти [2]. Каротиноїди мають широке комерційне застосування [3] як біологічно активні та харчові добавки. В якості харчових добавок виступають каротиноїди, які використовуються як антиоксиданти та природні пігменти [4, 5].

Подвійно-шарові гідроксиди (ПШГ) є α -модифікацією гідроксиду основного металу, в кристалічній решітці якого деякі з катіонів господарського металу заміщуються гостьовим металом катіону: наприклад, Ni^{2+} або Zn^{2+} (господар) замінюється на Al^{3+} (гість) [6, 7]. В результаті в кристалічній решітці утворюється надлишковий позитивний заряд, який можна компенсувати шляхом інтеркаляції додаткових аніонів в міжшаровий простір. Такі аніони можуть бути протиіонами попередника солі [8, 9]. Але найчастіше аніони зі спеціальними функціональними властивостями цілеспрямовано вбудовуються в структуру ПШГ.

Таким чином, структуру ПШГ утворюють наступні основні компоненти [10]: катіони господарських металів, катіони гостьових металів, і інтеркальовані аніони. ПШГ з необхідним набором катіонів та аніонів можна створити за допомогою іонного дизайну з цілеспрямованим вибором цих трьох компонентів.

Мета нашої роботи: отримання композитів ПШГ та пігментів з природної сировини та дослідження властивостей отриманих композитів.

На першому етапі відбирається природна сировина з найбільшим вмістом каротиноїдів. Серед таких продуктів можуть бути овочі (томати, гарбуз, морква), фрукти (персимона, апельсин) та прянощі (шафран, бархатці).

На другому етапі проводиться аналітичний розрахунок можливого кількісного вмісту пігментів у відібраних продуктах.

На третьому етапі відбувається формування та отримання композитів за допомогою відібраних солей кристалогідратів безпосередньо у фреші фруктів або овочів, або настоянки прянощів.

На наступному етапі відбувається обробка отриманих композитів - механічно (шляхом розтирання) або за допомогою екстракції з органічним розчинником.

Надалі відбувається дослідження отриманих зразків за допомогою доступних методів (УФ-спектрофотометрія, інфрачервона спектрометрія, термогравіметрія).

Так, наприклад, результати отримання зразків з гарбуза звичайного (*Cucurbita pepo*) з формуванням композитів безпосередньо у фреші гарбуза з солями кристалогідратів гексагідрату нітрату цинка ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) та нонагідрату нітрату алюмінію ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$). Після формування композитів зі зразками були проведені екстракції за допомогою 1,2-дихлоретану у реакторі Сокслета.

На рис. 1 літерами А, В, С, D та Е вказані різні кількості солей кристалогідратів доданих перед синтезом у фреші гарбуза. Цифрами позначено вміст каротиноїдів у 100мг зразку отриманого композита.

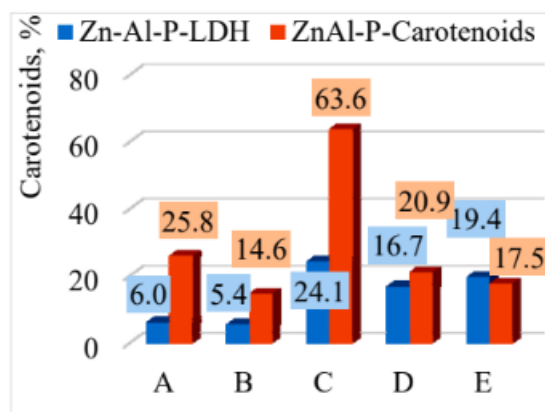


Рис. 1. Результати отримання пігменту з гарбуза звичайного

Список використаної літератури

1. Maoka, T. (2020). Carotenoids as natural functional pigments. *Journal of Natural Medicines*, 74 (1), 1–16. doi: <https://doi.org/10.1007/s11418-019-01364-x>
2. Rao, A. V., Agarwal, S. (1999). Role of lycopene as antioxidant carotenoid in the prevention of chronic diseases: A review. *Nutrition Research*, 19 (2), 305–323. doi: [https://doi.org/10.1016/s0271-5317\(98\)00193-6](https://doi.org/10.1016/s0271-5317(98)00193-6)
3. Bogacz-Radomska, L., Harasym, J., Piwowar, A. (2020). Commercialization aspects of carotenoids. *Carotenoids: Properties, Processing and Applications*, 327–357. doi: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817067-0.00010-5>
4. Rizk, E. M., El-Kady, A. T., El-Bialy, A. R. (2014). Characterization of carotenoids (lyco-red) extracted from tomato peels and its uses as natural colorants and antioxidants of ice cream. *Annals of Agricultural Sciences*, 59 (1), 53–61. doi: <https://doi.org/10.1016/j.aos.2014.06.008>
5. Nelyubina, E. G., Bobkova, E. Y., Ivanov, D. V., Grygoryants, I. A., Terekhova, A. A. (2020). Production of sauces based on lipidic carotenoid pumpkin extract. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 422 (1), 012090. doi: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/422/1/012090>
6. Nalawade, P., Aware, B., Kadam, V. J., Hirlekar, R. S. (2009). Layered double hydroxides: A review. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 68, 267–272. URL: <https://www.hazemsakeek.net/wp-content/uploads/2021/06/LDH.pdf>
7. Zhang, Y., Xu, H., Lu, S. (2021). Preparation and application of layered double hydroxide nanosheets. *RSC Advances*, 11 (39), 24254–24281. doi: <https://doi.org/10.1039/d1ra03289e>
8. Kovalenko, V., Borysenko, A., Kotok, V., Nafeev, R., Verbitskiy, V., Melnyk, O. (2022). Determination of the dependence of the structure of Zn-Al layered double hydroxides, as a matrix for functional anions intercalation, on synthesis conditions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (12 (115)), 12–20. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.252738>
9. Kovalenko, V., Borysenko, A., Kotok, V., Nafeev, R., Verbitskiy, V., Melnyk, O. (2022). Determination of technological parameters of Zn-Al layered double hydroxides, as a matrix for functional anions intercalation, under different synthesis conditions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2 (6 (116)), 25–32. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.254496>
10. Kovalenko, V., Kotok, V., Yeroshkina, A., Zaychuk, A. (2017). Synthesis and characterisation of dyeintercalated nickelaluminium layereddouble hydroxide as a cosmetic pigment. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (12 (89)), 27–33. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.109814>

УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ХАРЧОВИХ ФОСФАТІВ: ПІДГОТОВКА ХІМІЧНО ЧИСТИХ ПРЕКУРСОРІВ ЇХ СИНТЕЗУ

Ніколенко М. В., Токар О. Г., Крупа М. І.

Український державний хіміко-технологічний університет, Дніпро, Україна

e-mail: n_nikolenko@ukr.net

Харчові фосфати (E338-342, E450-452) виконують різноманітні технологічні функції: регуляторів кислотності, емульгуючих солей, розрихлювачів, антигрудкуючих і вологоутримуючих агентів, ущільнювачів рослинних тканин, поживного середовища для дріжджів тощо. Їх використовують в таких галузях харчової промисловості, як м'ясопереробна, молочна, масложирова, кондитерська, хлібопекарська тощо. Зважаючи на об'єм продукції, яку випускають ці галузі, зрозуміло, що потреба в таких фосфатах безперервно зростає і тому становить інтерес розробити в Україні власні технології харчових фосфатів.

В Україні є підприємства з виготовлення фосфатовмісних добрив та кормових фосфатів, проте продукти такого синтезу не достатньо чисті для використання у харчовій промисловості. До тепер в Україні відсутні харчові фосфати власного виробництва. Це ставить нашу країну в економічну залежність від імпорту, підвищує собівартість продукції. Разом з тим Україна володіє власними потужними родовищами природних фосфоритів (до 1,03 млрд. тонн P_2O_5). Тому дослідження закономірностей синтезу фосфатних сполук і розробка оптимальних технологій їх промислового виробництва є актуальними питаннями і важливим для розвитку вітчизняної промисловості.

Очевидно, що синтез харчових (тобто хімічно чистих і без токсичних мікродомішок) фосфатів доцільно проводити з використанням хімічно чистих прекурсорів – солей натрію, калію, амонію, кальцію та фосфатної кислоти. Тому для виробництва харчових і кормових фосфатів використовують найбільш чисту від токсичних домішок для людей і тварин термічну фосфорну кислоту. Однак, із-за її високої вартості представляє інтерес дослідити можливість заміни термічної кислоти на більш дешеву екстракційну фосфорну кислоту, піддавши її додатковому доочищенню.

На сьогодні розроблено відносно багато методів очищення солей: кристалізація, хімічне осадження, висолювання, виморожування, ректифікація при наявності легколеткого компонента, екстракція органічними розчинниками, флотація, іонний обмін тощо. Вважається, що з розглянутих методів очищення речовин тільки перекристалізація в найкращій мірі здатна видаляти різні домішки катіонів та аніонів, що робить її найбільш ефективною. Однак, перекристалізація солі не дозволяє позбавитись від мікродомішок, які, наприклад, ізоморфні іонам осаду, що осаджується з розчину. Наприклад, іони Pb^{2+} ізоморфні іонам Ca^{2+} , оскільки мають однакові розміри і заряд, і тому безперешкодно входять в кристалічну решітку фосфатних солей кальцію нарівні з самими іонами кальцію. Тому підготовка хімічно чистих прекурсорів синтезу харчових фосфатів є не тривіальним науковим і практичним завданням.

Мета наших досліджень полягала в розробці способів очищення розчинів прекурсорів синтезу фосфатів, а саме хлоридних солей натрію, калію, кальцію та амонійної солі ортофосфатної кислоти, від таких токсичних мікродомішок, як сполуки d-металів, As(III) і Pb(II). Проведені дослідження з концентрування мікродомішок методом співосадження з колектором $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ та селективної адсорбції на низці неорганічних адсорбентів в режимі безперервного просочування розчинів через шар їх мікрочастинок. Аналіз вмісту мікродомішок проводили методом інверсійної вольтамперометрії з використанням полярографа ПУ-1. Встановлено, що при співосадженні мікродомішок максимальне вилучення d-металів і Pb(II) спостерігається в кислих середовищах, а іонів As(III) – в лужних середовищах. Тому рекомендовано проводити концентрування домішок у два етапи: спочатку при pH = 6,0-6,5 видаляти іони Cd(II), Cu(II) і Pb(II), а потім при pH = 8,0-8,25 видаляти залишки арсену.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ДЕКТРИНІЗАЦІЇ КРОХМАЛІВ

Ніколенко М. В., Миргородська-Терентьева В. Д.

Український державний хіміко-технологічний університет, Дніпро, Україна

e-mail: n_nikolenko@ukr.net

Незважаючи на тривалу історію вивчення нативних та модифікованих крохмалів, досі їх дослідження не втрачають своєї актуальності через широке застосування в харчовій промисловості, в фармації, для виготовлення клеючих засобів в целюлозно-паперовій та текстильній промисловості, будіндустрії тощо. Технологічні властивості модифікованих крохмалів залежать від типу модифікації. Одним з найпростіших способів модифікації є піроконверсія, тобто нагрівання крохмалів у присутності каталізаторів або без них. Як правило, піроконверсією одержують розщеплені крохмалі (декстрини), які мають порівняно з нативними коротші молекулярні ланцюги полісахаридів.

Процеси декстринізації крохмалю неодноразово вивчали термічними методами аналізу. Всі автори відмічають, що на термогравіметричних кривих присутні дві ділянки зменшення маси для різних видів нативних крохмалів. Перша ділянка пов'язана з дегідратацією, яка починається одразу ж, коли температура лише підвищується, і закінчується приблизно при 120 °С. Як правило, вважається, що процес дегідратації не впливає на термічне розкладання крохмалю, оскільки вся вода випаровується до початку його розкладання. Друга стадія зменшення маси починається при 200 °С і закінчується приблизно при 350 °С. Повідомляється, що при термічному розкладанні крохмалю на цій стадії виділяється вода, вуглекислий газ, монооксид вуглецю, ацетальдегід, метан, фуран і 2-метилфуран. Очевидно, що співвідношення констант швидкостей реакцій таких перетворень може варіюватися в залежності від складу крохмалю та багатьох інших чинників, таких як швидкість нагріву, ступінь кристалічності, співвідношення амілоза/амілопектин, присутності каталізатору тощо.

Як відомо, картопляний і кукурудзяний крохмалі відрізняються не тільки за будовою, формою та розмірами крохмальних гранул, але також і за молекулярно-масовим розподілом полімерів амілози і амілопектину. Представляє інтерес порівняти кінетичні характеристики процесів їх термообробки та вирішити питання, що більшою мірою впливає на механізми їх декстринізації – хімічний склад полісахаридів або їх ботанічне походження. Це питання до тепер залишається дискусійним. Ряд авторів вважає, що закономірності процесів термічних перетворень крохмалів певною мірою залежать від ботанічного походження крохмалю, а значить і від їх молекулярного складу та структури.

В результаті проведених нами досліджень картопляного і кукурудзяного крохмалів методами термогравіметрії та диференціальної скануючої калориметрії було встановлено, що в інтервалі температур 25-200 °С окрім стадій дегідратації має місце процес з поглинанням тепла при 130 °С, який не супроводжується зменшенням маси. Цей ендоефект добре пояснюється процесом топлення низькомолекулярної фракції амілози крохмалів. На відміну від літературних даних також встановлено, що стадію розкладання крохмалів в інтервалі температур 200-350 °С слід розглядати, як сукупність трьох послідовних процесів. Розрахунки показали, що енергії активації процесів дегідратації попередньо зневоднених крохмалів дорівнюють 60 кДж/моль. Для стадій деструкції крохмалів енергії активації в середньому складають 400-500 кДж/моль. Такі значення енергії активації процесів деструкції крохмалів пояснюються наявністю у їх складі низки напівкристалічних субкомпонентів, що характеризуються різною термостабільністю. При співставленні значень енергій активації процесів дегідратації та декстринізації картопляного і кукурудзяного крохмалів вперше встановлена лінійна кореляція ($R^2 = 0,9956$), що свідчить про однотипність механізмів таких процесів і їх незалежність від ботанічного походження крохмалів, а саме від таких параметрів хімічного складу, як співвідношення амілоза/амілопектин, ступінь полімеризації та молекулярно-масовий розподіл макромолекул полісахаридів.

ОДЕРЖАННЯ ГЕЛЮ ДЛЯ ДУШУ З ЕКСФОЛІАНТАМИ

Кац А.А., Мироняк М.О., Баглій О.О., Волнянська О.В., Ніколенко М.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро,
Україна

email: mari.mironyak@gmail.com

На сьогодні піномиючі засоби для душу є одними з найбільш розповсюджених косметичних засобів на основі аніонних поверхнево-активних речовин та за своєю популярністю поступаються лише шампуням. Хоча на відміну від шампунів, ці засоби є достатньо молодими – перший засіб для душу був запропонований в 80-х роках минулого століття. А до цього моменту для очищення тіла використовувались традиційні тверді мила або шампуні.

Сучасні засоби для душу є дуже різноманітними як за своєю формою так і за складом. Найбільш зручну та ергономічну форму мають креми та гелі для душу, оскільки їхня консистенція найкраще підходить для легкого та швидкого нанесення, забезпечує якісне очищення шкіри та легко змивається водою. При цьому гелі для душу можна використовувати для будь-якого типу шкіри, в той час як креми завдяки дуже делікатному очищенню рекомендовані тільки для сухої та чутливої шкіри.

Звичайний гель для душу повинен добре очищувати шкіру, живити або зволожувати, надавати шкірі доглянутого вигляду, тому на відміну від шампунів гелі для душу окрім миючої основи містять також велику кількість кондиціонуючих добавок. Різноманіття засобів для душу на гелевій основі визначається потребами споживача, тому окремо існують засоби для очищення сухої шкіри, жирної шкіри, антивікові, тонізуючі або релаксуючі, антицелюлітні, антигрибкові та безліч інших різновидів.

Окрему групу становлять гелі для душу з ефектом ексfolіації, що дозволяють одночасно очистити шкіру від жирових забруднень та надлишку ороговілих клітин епідермісу, що заважають його нормальному функціонуванню та можуть призводити до певних проблем зі шкірою.

Перелік речовин, що можуть застосовуватись в якості ексfolіантів в гелях для душу дуже широкий. В якості абразивних речовин можуть використовуватись силікати або діатомові кремнієві водорості, морський пісок або грязі, глина та мелені кісточки абрикосу, або малини, мелена шкаралупа горіхів, гранули поліетилену чи силікагель. Тип абразивної речовини визначається призначення гелю та типом шкіри споживача.

Нами запропоновано використання в якості ексfolіантів поєднання каоліну та кісточок малини, оскільки таке поєднання буде забезпечувати м'яке, але якісне очищення та ексfolіацію кератинових лусочок шкіри без надмірного підсушуючого ефекту. В якості активного компоненту каолін буде забезпечувати м'яке очищення та легке підсушування шкіри, прибирати бруд та жирові забруднення, регулювати виділення сальних залоз та регенерувати пошкодження шкіри, наповнювати шкіру мінералами, прискорювати метаболізм. Завдяки сіліцію, що входить до складу білої глини буде стимулюватись продукування колагену, що підвищить пружність та еластичність шкіри.

Кісточки малини у складі гелю для душу забезпечать м'який механічний пілінг ороговілих клітин шкіри, вирівнювання її кольору, регенерацію клітин. Завдяки своєму невеликому розміру вони підходять для будь-якого типу шкіри, а завдяки натуральному походженню, на відміну від поліетиленових гранул, які мають аналогічний ефект м'якого пілінгу та зазвичай застосовуються в косметичних засобах такого типу, не шкодять навколишньому середовищу.

ОДЕРЖАННЯ ВІДТІНКОВОГО ШАМПУНЮ ЗІ ЗВОЛОЖУЮЧИМ ЕФЕКТОМ

Мироняк М.О., Саприкіна Є.О., Кац А.А., Лабяк О.В., Ніколенко М.В.
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро,
Україна
email: mari.mironyak@gmail.com

Відтінкові засоби для нетривалого фарбування волосся (колір змивається через 4-6 циклів миття голови), такі як шампуні бальзами або тоніки наразі є досить популярними та затребуваними засобами, оскільки вони дозволяють швидко змінювати колір, не мають шкідливого впливу на волосся під час фарбування, на відміну від традиційних фарб для волосся. Такі засоби мають дуже багату палітру кольорів та підходять для різного кольору волосся - від дуже світлого до каштанового.

Відтінковий шампунь одночасно дозволяє м'яко очистити волосся та надати йому нового яскравого кольору або освіжити початковий колір, особливо якщо після звичайного фарбування пройшов деякий час.

Для гармонійного та природного вигляду волосся після фарбування відтінковими шампунями при виборі косметичного засобу обов'язково враховують початковий колір волосся до фарбування. Наприклад, існують шампуні для білявок – вони містять фіолетові пігменти та запобігають появі жовтого кольору. Шампуні для темного волосся зазвичай містять коричневі або чорні пігменти, а шампуні для рудого волосся - червоні. При цьому не обов'язково використовувати один колір, а можна навіть створити ефект «омбре».

Існує також лінійка тонуючих засобів для чоловіків – такі шампуні дозволяють освіжити колір або тонувати сивину.

За допомогою відтінкових шампунів можливо не тільки підтримувати природний колір волосся, а й надавати йому яскравих кольорів – рожевих, сріблястих, синіх, зелених.

Нами запропонована рецептура відтінкового шампуню з додатковим зволожуючим ефектом, оскільки здоровий вигляд волосся після фарбування, відсутність тьмяності кольору суттєво залежить від складових компонентів фарбувальних засобів, але більшість із них має властивість пересушувати волосся під час фарбування.

В якості зволожуючих компонентів нами запропоновано використовувати бетаїни та похідні целюлози, наприклад гідроксиетилцелюлозу. Така система зволожувачів дозволить зволожити поверхню волосся в процесі фарбування та утворить після фарбування стійку плівку на волоссі, що дозволить додатково збільшити тривалість та насиченість кольору.

Використання бетаїну у складі відтінкового шампуню дозволить зробити волосся більш слухняним, насиченим вологою, блискучим, завдяки ефекту закриття лусочок, окрім того такий засіб буде мати позитивний вплив на шкіру голови, оскільки нормалізуватиме гідроліпідний баланс епідермісу, запобігатиме випаровуванню вологи та пересушуванню шкіри голови, знижуватиме негативний вплив поверхнево-активних речовин шампуню, зніматиме подразнення та почервоніння, що іноді може виникати пізніше фарбування.

Гідроксиетилцелюлоза, окрім того, що має високу вологоутримуючу здатність, створює на волоссі тонку плівку, яка з одного боку захищає колір пофарбованого волосся від втрати яскравості та знебарвлення під впливом зовнішніх факторів, а з іншого боку не створює ефекту обтяження волосся, який може негативно впливати на його стан та зовнішній вигляд після фарбування. З технологічної точки зору, даний компонент покращує піноутворення шампуню, що є одним з показників якості даних піномиючих засобів.

ОТРИМАННЯ ТА ВИВЧЕННЯ ZN-AL ПОДВІЙНО-ШАРОВИХ ГІДРОКСИДІВ ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ АНІОНОМ ГІПОБРОМІДУ, ЯК ТВЕРДИХ ДЕЗІНФЕКТАНТІВ

Борисенко А.Ю., Дідух В.С., Коваленко В.Л., Коток В.А., Чабанок О.О.,
Храмцова Д.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Дніпро, Україна

e-mail: bag.anastasia@gmail.com

Дезінфектантами називають будь-які сполуки, що проявляють протимікробну дію і перешкоджають росту мікроорганізмів, зокрема бактерій, а також речовини, що викликають загибель мікроорганізмів.

Подвійно-шарові гідроксиди (ПШГ) – це α -модифікація гідроксиду металу-«хазяїна» де іони металу-«хазяїна» частково заміщені «гостьовими» іонами металів у кристалічній решітці. Вони відносяться до специфічної групи шаруватих матеріалів, що складаються із позитивно заряджених шарів гідроксиду та міжшарового простору, заповненого інтеркальованими аніонами та кристалічною водою.

Мета роботи- отримання нових твердих функціональних речовин-дезінфектантів, на основі Zn-Al ПШГ інтеркальованих аніоном гіпоброміду. Було підібрано теоретичний склад бажаної сполуки, проведено ряд синтезів, за для визначення оптимальних умов отримання гіпобромід-інтеркальованих ПШГ, досліджено седиментаційні властивості отриманих осадів. Шляхом йодометричного титрування було визначено вміст активного бром у синтезованих зразках, а також у стартовому та матковому розчинах для складання повного практичного матеріального балансу реакції. Також було визначено вихід синтезованих зразків.

Вивчення седиментаційних властивостей показало, що усі зразки (крім 40 °C, pH=10) демонструють дуже низьку схильність до седиментації у розчині. За 30 хвилин відстоювання відносна товщина шару осаду зменшилася менше ніж на 15% (до 87,50 - 93,75 % від початкової висоти). Найбільший показник зниження товщини шару осаду (до 27,5 % від початкової висоти) демонструє зразок отриманий при pH=10 та температурі 40 °C.

За результатами йодометричного титрування вищий вміст активного бром демонструють зразки отримані при pH=8: 4,1 % масових при 25 °C, 2,2 % при температурі 40 °C. Зразки отримані при pH=10 мають нижчий вміст активного бром: 1,4 % та 1,3 % масових для 25 °C та 40 °C відповідно. Загалом зразки демонструють доволі невисокий вміст активного інтеркальованого бром, тобто всього від 10,8 – 17,2 % від теоретичного можливого вмісту. Такий низький вхід може бути пов'язаний із різними чинниками, такими як: особливостями формування структури ПШГ, конкурентною інтеркаляцією із іншими присутніми у реакційній суміші аніонами, впливом високої температури або підвищеного рівня pH, нестабільністю гіпоброміду та ін.

Загалом усі зразки показали високий вихід продукту 78,1 – 82,1 %. Найвищий вихід демонструють зразки отримані при pH=8: 82,1 % та 79,1 % при температурах 25 °C та 40 °C відповідно. Однак ці зразки демонструють вищий вміст водорозчинних домішок до промивання: 11,7 % та 15,1 %. Зразки синтезовані при pH=10 показують дещо нижчі показники виходу: 78,6 % (25 °C) та 78,1 % (40 °C). Вміст водорозчинних домішок для них також значно нижчий: 7,7 % (25 °C) та 4,4 % (40 °C).

Таким чином було проведено дослідження нових функціональних матеріалів на основі Zn-Al ПШГ інтеркальованих аніоном гіпоброміду та досліджено їх властивості як новітніх функціональних матеріалів.

ТЕХНОЛОГІЯ АЙОВОГО МАРМЕЛАДУ З ВОЛОСЬКИМ ГОРІХОМ ТА КЕШ'Ю

Бостан К. І., Дійчук В. В.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці, Україна
v.diychuk@chnu.edu.ua

Мета роботи – удосконалення технології айвового мармеладу з добавками волоських горіхів та кеш'ю для покращення органолептичних та фізико-хімічних показників та збагачення поживними речовинами.

Виготовлення мармеладу та дослідження його властивостей проводили згідно ДСТУ 4333:2018 «Мармелад. Загальні технічні умови».

Встановлено оптимальний склад мармеладу, в якому кількість добавки волоського горіха чи кеш'ю не перевищує 15%. Органолептичний аналіз проводився групою дегустаторів з 10 осіб за 5-ти бальною шкалою. Так, найвищі бали отримав зразок айвового мармеладу з вмістом добавки кеш'ю 10 %. Профілограма зразка подана на рис. 1.



Рис. 1. Профілограма зразка айвового мармеладу з добавкою кеш'ю 10%.

Одержані зразки мармеладу досліджувались за такими фізико-хімічними показниками як вологість, титрована кислотність і вміст цукрів. Так, вологість зразків не перевищувала допустимої норми і становила від 20,05 до 22,75 %. Титрована кислотність знаходилась в межах 9,1÷10,8 °Т при нормі не менше 3 °Т. Вміст цукрів згідно ДСТУ - відповідно до рецептури з урахуванням допустимих відхилів (-3,0%; +2,0%), а для дієтичного продукту рекомендується не більше 9,0 %. В одержаних зразках вміст цукрів визначено на рівні 7,5 – 9,9 %.

Енергетична цінність є дуже важливим і критичним показником харчового продукту. Тому в роботі теоретично розраховано калорійність зразків кінцевого продукту айвового мармеладу. Встановлено, що енергетична цінність виготовлених зразків становила від 43,8 до 80,9 ккал на 100 г продукту. Такі дані показують, що на калорійність суттєво впливає вміст добавки волоського горіха чи кеш'ю.

Таблиця 1. Фізико-хімічні показники та енергетична цінність одержаних зразків продукту

Вологість, %		Титрована кислотність, °Т		Вміст цукрів, % (не нормується, згідно рецептури)	Калорійність, ккал/100 г
Одержані зразки	Згідно ДСТУ	Одержані зразки	Згідно ДСТУ		
20,05 - 22,75	9 - 24	9,1 - 10,8	≥ 3	7,5 – 9,9	43,8 – 80,9

Отже, одержані зразки айвового мармеладу з добавками волоських горіхів та кеш'ю за фізико-хімічними показниками відповідали вимогам ДСТУ. За органолептичними показниками найвищі бали отримав зразок мармеладу з добавкою кеш'ю в кількості 10%. Показано, що калорійність продукту може зростати майже у двічі при вмісті добавок волоського горіха чи кеш'ю на рівні 10-15%.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВАНІЛІНУ У СУХОМУ МАРОЧНОМУ ВИНІ МЕТОДОМ ОБЕРНЕНО-ФАЗОВОЇ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Чубірка Н. П.^{1,2}, Чубірка Є. М.^{1,2}, Крулікевич М. М.¹

¹Ужгородська ПДКТЛ, вул. Станційна, 56, 88000 Ужгород

²ННІХЕ ДВНЗ «УжНУ», вул. Підгірна, 46, 88000 Ужгород

e-mail: didiknadiya@gmail.com

Ванілін або 4-гідрокси-3-метоксибензальдегід – ароматичний альдегід, що широко застосовується як ароматизатор в різноманітних солодошах, віддушках у парфумерії та миловарінні, допоміжний компонент різноманітних лікарських засобів. В ході термообробки ванілін разом з іншими леткими сполуками формує аромат кави, кленового сиропу, вівсяної каші та різноманітних страв із цільних злаків. Також ванілін є продуктом гідролізу лігніну, який формує оболонку клітин деревини, зокрема дуба. Саме завдяки процесу гідролітичного розщеплення лігніну вино та коньячні спирти витримані у дубових діжках мають характерний ванільний аромат. Основним способом визначення ваніліну у коньячному дистиляті, коньяку та бренді є метод ОФ-ВЕРХ з UV-DAD детектором в градієнтному режимі. Основним недоліком зазначеного методу є застосування елюенту на основі метанолу, що суперечить принципу зеленої хімії. Саме тому розробка нової методики визначення вмісту ваніліну у вині, яка відповідає принципам зеленої хімії є актуальним завданням.

В даній роботі пропонується проводити визначення ваніліну у воді методом ОФ-ВЕРХ з детектування в УФ-області. Вимірювання проводили на рідинному хроматографі Agilent 1260 Infinity II з спектрофотометричним детектором в ізократичному режимі на хроматографічній колонці ZORBAX Eclipse Plus C18.

Параметри колонки: довжина колонки – 250мм, діаметр – 4.6мм, зернистість – 5мкм. Швидкість потоку елюента – 0.6мл/хв, об'єм інжекції – 10мкл, температура колонки – 35°C. Визначення проводили в градієнтному режимі:

(0-10)хв:CH₃CN:0.5% розчин CH₃COOH у співвідношенні 5:95 об.%,

(10-50)хв:CH₃CN:0.5% розчин CH₃COOH у співвідношенні 15:85 об.%,

Сигнал детектували при $\lambda=320$ нм. Час реєстрації хроматограми – 40хв. Ефективність хроматографічної колонки оцінена за 4 σ -методом становить більше 3000 теоретичних тарілок. Час утримання ваніліну ($n=6$; $P=0,95$) – 35.4 ± 0.02 , стандартне квадратичне відхилення площі піку ($n=6$; $P=0,95$) – 1.2%.

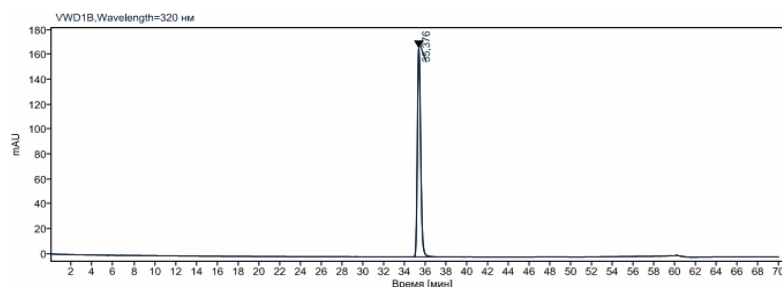


Рис.1. Хроматограма стандартного зразку ваніліну

Відповідно до вимог міжнародного стандарту 17025:2019 впровадження методики у практику роботи випробувальної лабораторії можливе лише після її валідації. Валідацію методики проводили з урахуванням рекомендацій Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods - A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics та внутрішніх документів системи менеджменту Ужгородської ПДКТЛ. В результаті проведення валідації оцінили найважливіші метрологічні характеристики методики та встановили, що вона придатна для визначення вмісту ваніліну у вині.

РОЗРОБЛЕННЯ РЕЦЕПТУР СОРБЕТУ НА ОСНОВІ ОВОЧЕВОЇ СИРОВИНИ

Воробець М. М., Кобаса І. М., Котурлаш М. І.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Україна

e-mail: m.vorobets@chnu.edu.ua; i.kobasa@chnu.edu.ua

У зв'язку з погіршенням екологічної ситуації та зниженням імунітету населення в нашій та багатьох країнах світу виникла проблема зменшити частку продуктів, виготовлених з використанням синтетичних харчових добавок (барвників, підсилювачів смаку та запаху, загусників, стабілізаторів тощо). Нині один із пріоритетних й актуальних напрямків харчової промисловості – розробка оздоровчих продуктів із плодів, ягід, овочів. Особливе місце займають сорбети (фруктові морозива), масове виробництво яких за останні роки спостерігається у провідних країнах світу: США, Японії, Франції, Німеччині. Основою цього улюбленого всіма продукту, зазвичай служать добірні фрукти, запашні лісові та домашні ягоди – смородина, вишня, сливи, кавун, ананас, персики, яблука, абрикоси, а також банан, лимон, манго, мускусна диня, ківі; цитрусові – апельсин, мандарин, лимон тощо.

Мета роботи – розроблення рецептур сорбету на основі овочевої сировини, смако-ароматична компонента яких максимально представлена натуральними інгредієнтами, без синтетичних компонентів і шкідливих харчових добавок.

Запропоновано використати надзвичайно корисні й доступні для всіх овочі – моркву та столовий буряк, які мають відносно низьку вартість, хороші органолептичні властивості. Морква містить велику кількість вітамінів і мікроелементів, зокрема вітаміни А, С, Е, РР, К, В1, В2, В5, В6, В9, Н, а також залізо, цинк, йод, мідь, марганець, селен, хром, фтор, молібден, бор, ванадій, кобальт, літій, алюміній, нікель, кальцій, магній, натрій, калій, фосфор, хлор. Також в ній наявний дуже корисний компонент – бета-каротин, який в організмі людини перетворюється на вітамін А. Морква є незамінним помічником для людей, які страждають від цукрового діабету. Сира морква здатна знижувати рівень холестерину в крові, вона є профілактичним засобом від раку, чудово контролює обмін вуглеводів і нормалізує травлення в цілому, виводить шлаки, надлишки холестерину, токсини і сполуки важких металів. Рекомендують вживати більше моркви дітям, так як вона захищає організм від вірусів і запалень. Завдяки вітаміну А діти швидше ростуть, у них поліпшується стан зубів і кісток. Ще один плюс моркви – тривалий термін зберігання. При цьому всі її корисні властивості майже не втрачаються.

Буряк столовий – джерело цукрів (цукроза, фруктоза, глюкоза), пектинів, клітковини, органічних кислот (яблучна, щавлева, лимонна), йоду, солей калію, кальцію, заліза та ін., багатьох вітамінів й амінокислот.

При розробці рецептури сорбету на основі пюре запеченої моркви використано вершки (30 % жирності), молоко, молоко згущене та мед як підсолоджувач. Такий сорбет, крім очевидного охолоджувального ефекту, вельми багатий на вітаміни, що в енерговитратний період року досить актуально.

Як додаткові компоненти для сорбету на основі пюре сирого столового буряка обрано мед як підсолоджувач, чорну смородину, яка є джерелом аскорбінової кислоти, фенольних сполук, вітамінів групи В, макроелементів тощо. Також використано свіжу м'яту як інгредієнт, що додає пікантності смаку та запаху, освіжає в літню спеку і тонізує. На відміну від запропонованого морквяного сорбету, цей продукт низькокалорійний, який може бути хорошим десертом за дотримання спеціальних дієт. Найгармонійніше поєднання компонентів проявлялося за такого вмісту від бурякового пюре, %: 10 меду, 10 – 15 чорної смородини, 1 – 2 свіжої м'яти.

Висновки. Розроблено рецептури сорбетів на основі виключно натуральної овочевої сировини, що дозволить розширити асортимент оздоровчих продуктів. Такий десерт можна рекомендувати для різних груп населення, особливо дітям.

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ НЕТРАДИЦІЙНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ У ВИРОБНИЦТВІ КИСЛОМОЛОЧНИХ ПРОДУКТІВ

Дзюба Я. С., Синенко Т. П.

Сумський національний аграрний університет, Суми, Україна

adzb033@gmail.com

Вступ. Однією з ключових галузей харчової промисловості є молочна, яка постійно розвивається в багатьох напрямках. Зокрема, це розробка молочних продуктів з високою біологічною та харчовою цінностями, з антиоксидантними властивостями, з комбінуванням сировини молочного та рослинного походження і т.д.

Кисломолочні продукти займають одне з провідних місць серед найбільш цінних молочних продуктів, особливо з точки зору біологічної значущості. Оскільки вони здатні нормалізувати роботу кишечника, значно покращують травлення, позитивно впливають на засвоєння поживних речовин [1].

Сучасні технології дозволяють збагачувати кисломолочні продукти вітамінами, мінеральними речовинами та іншими біологічно активними сполуками. Рослинна сировина, що використовується при виробництві кисломолочних продуктів, має добре поєднуватися з молочною сировиною і надавати готовому продукту оригінальних смакових відтінків [1].

Метою роботи є обґрунтування доцільності використання нетрадиційної рослинної сировини у виробництві кисломолочних продуктів.

Викладення основних результатів. До нетрадиційних видів рослинної сировини відносять: обліпиху (*Hippophae rhamnoides* L.), імбир (*Zingiber officinale*), бузину чорну (*Sambucus nigra* L.), кропиву дводомну (*Urtica dioica* L.), звіробій (*Hypericum perforatum* L.), шавлію (*Salvia officinalis* L.), череду тридільну (*Bidens tripartita* L.), м'яту (*Mentha piperita* L.), мелісу (*Melissa officinalis* L.), чебрець повзучий (*Thymus serpyllum* L.), ромашку лікарську (*Matricaria chamomilla* L.), огірочник (*Borago officinalis* L.), шовковицю білу (*Morus alba* L.) та інші.

У роботі [2] представлено результати досліджень використання обліпихи в технології сирних продуктів. Показано, що готовий молочний продукт має однорідну, мажучу, ніжну консистенцію, світло-коричневий колір, з приємним смаком та ароматом обліпихи. В досліджених зразках сирних мас із обліпихою підвищується біологічна та харчова цінність, зокрема збільшується вміст незамінних амінокислот метіоніну і цистеїну. Сирний продукт характеризується низьким вмістом жиру, значним вмістом β -каротину, а також володіє антиоксидантною дією. Однак науковцями не досліджено вплив обліпихи на термін зберігання, коагуляцію, кількість фенолів та флаваноїдів у збагаченій продукції. Дане питання вирішено науковцями з Китаю.

У роботі [3] представлено результати дослідження впливу різних концентрацій обліпихи на ферментативні властивості деяких видів молочнокислих бактерій і фізико-хімічні властивості рязанки. Показано, що додавання обліпихи значно впливає на загальний вміст фенолів, загальний вміст флаваноїдів та антиоксидантну активність рязанки, що пояснюється взаємодією між фенольними речовинами в обліписі та молочним білком. Крім того, рязанка з вмістом обліпихи 5% мала покращені реологічні властивості, найвищий показник вологоутримуючої здатності, а також найкоротший час утворення згустку. Показано, що додавання 5% обліпихи збільшує кількість життєздатних бактерій у готовому продукті та покращує стабільність маси при зберіганні. Однак вчені не представили сенсорні властивості кисломолочних продуктів з обліпихою.

У науковій праці [4] досліджено мікробіологічну та харчову цінність, сенсорні властивості пробіотичних йогуртів з використанням мусу з плодів обліпихи. Показано, що йогурт з додаванням обліпихи має підвищену активну кислотність та вміст молочної кислоти протягом усього періоду дослідження (21 доба зберігання). Йогурт зі свіжих плодів обліпихи мав привабливі сенсорні показники для споживачів, які зберігалися до 18 днів. Вченими також досліджено поєднання 1,75% порошку обліпихи з 0,25% екстракту виноградинних

кісточок для виробництва йогурту. При цьому підвищується фізико-хімічні та мікробіологічні показники досліджуваних зразків йогурту.

У роботі [5] представлено результати дослідження використання в технології виробництва йогуртів бузинових порошків, отриманих при осмотичній дегідратації плодів бузини з наступним висушуванням та подрібненням. Показано, що готовий продукт має привабливий сенсорний профіль – світло-бузковий колір, приємний кисло-солодкий смак з присмаком і ароматом бузини. Додавання порошку бузини до йогурту підвищує загальну кислотність та в'язкість. Також збільшується вміст сухих речовин. Проте в дослідженні не доведено вплив бузинових порошків на термін зберігання йогуртів. Це питання розкрито в наступній роботі.

У роботі [6] наведено ряд досліджень щодо відстеження змін характеристик пробіотичного йогурту з додаванням 10% пюре з ягід бузини протягом 30 днів зберігання. Показано, що додавання ягід бузини значно підвищує антиоксидантну здатність досліджуваних зразків, завдяки високому вмісту в них поліфенолів, особливо антоціанів. Однак, бузинове пюре сприяло виробленню діацетилу при зберіганні йогуртів, викликало посилення синерезису і зміни в профілі кольору. Показано, що збагачений продукт характеризується гарною сенсорною якістю та життєздатністю заквасок мікроорганізмів, включаючи пробіотичні штами під час зберігання. Загальний вміст фенолів у йогурті з додаванням бузинового пюре складає в межах 993,4-1013,4 мг/100 г, вміст антоціанів – 11,6-14,5 мг/100 г, вміст діацетилу – 3,5-6,9 мг/100 г. Результати досліджень вказують на можливість використання пюре з бузини в якості функціональної добавки до пробіотичного йогурту, як джерела антиоксидантів і харчових волокон.

У роботі [7] представлено результати використання в кисломолочних продуктах гірського чаю (*Sideritis* spp.), звіробою (*Hypericum perforatum*), материнки (*Origanum dictamnus*), м'яти блошиної (*Mentha pulegium* L.), меліси (*Melissa officinalis*), м'яти колосоподібної (*Mentha spicata* L.) і лаванди (*Lavandula angustifolia*), як сировини багаті фенольними речовинами. Показано, що в збагачених кисломолочних продуктах підвищується антиоксидантна активність, вміст фенольних речовин становить від 4,3 до 82,9 мг. Готові кисломолочні продукти володіють відмінними сенсорними характеристиками і за фізико-хімічними показниками відповідають вимогам нормативних документів.

У роботі [8] представлено результати збагачення грецького йогурту з екстрактом листя кропиви і шовковиці та порошку шипшини. Показано, що введення рослинної сировини в йогурт дозволило значно збільшити кількість усіх досліджуваних мінеральних речовин і загальний вміст фенолів. Вміст білка у досліджуваних зразках складає в діапазоні 12,9-14,3 г, кількість сахарози коливається від 19,25 до 21,29 г, а кількість фенолів зросла у 1,86-3,54 рази порівняно із контрольним зразком без добавок. Недоліком даних досліджень є використання кропиви лише як екстракту з метою збільшення фенольних речовин готового продукту. Однак інші корисні властивості кропиви, зокрема у формі порошку, не беруться до уваги.

Результати роботи [9] показують, що кропива є цінним джерелом макронутрієнтів і вітамінів. Вміст аскорбінової кислоти у свіжому листі кропиви складає 64,8 мг, кількість вітаміну Е у свіжій кропиви та порошку становить 1,02 та 9,52 мг відповідно, β-каротину – 19,5 і 138 мг на 100 г продукту. У складі кропиви є біологічно активні сполуки, такі як флаваноїди та фенольні кислоти. Корінь кропиви дводомної містить близько 2% дубильних речовин, а в листях – вітаміни (Е, В, К, С), залізо, хлорофіл, каротиноїди та кумарини.

З вищенаведених даних є очевидним той факт, що використання порошків та екстрактів з рослинної сировини збагачує кисломолочні продукти вітамінами, мінеральними та фенольними сполуками, які збільшують функціональні та антиоксидантні властивості готової продукції. Використання рослинних композицій має перспективу для збагачення та розширення асортименту кисломолочних продуктів з антиоксидантною дією.

Висновок. Рослинна сировина, така як обліпіха, бузина і кропива, володіє високим вмістом біологічно активних сполук, вітамінів, мінералів і фенольних сполук. Додавання цих рослинних інгредієнтів до кисломолочних продуктів дозволяє створювати нові продукти з

покращеною харчовою цінністю та унікальними сенсорними властивостями. Додавання дикорослої сировини дозволяє поліпшити реологічні властивості кисломолочних продуктів, збільшити їх вологоутримуючу здатність і скоротити тривалість сквашування. Сенсорні властивості збагачених кисломолочних продуктів вказують на їх прийнятність для споживачів. Використання рослинної сировини для збагачення молочних продуктів розширює асортимент кисломолочних продуктів, що володіють антиоксидантною дією, і покращує їх функціональні властивості.

Отже, використання нетрадиційної рослинної сировини при виробництві кисломолочних продуктів є перспективним напрямком для створення більш корисних та смачних продуктів, здатних задовольнити попит споживачів.

Література:

1. Гойко І. Ю., Стеценко Н. О. Дослідження впливу фітокомпозиції антиоксидантної дії на комплексну оцінку якості йогурту. *Наукові праці НУХТ*. 2022. Т. 28, №2. С. 163–172.
2. Боднарук О. А., Кукуруза А. В., Гайдаєнко О. В. Розробка технології сирного продукту з використанням дикорослої сировини обліпихи і кропиви. *Ресурсозберігаючі технології легкої, текстильної і харчової промисловості*: збірник тез доповідей Міжнародної науково-практичної Інтернет-конференції молодих вчених та студентів, 24 листопада 2022 р. Хмельницький: ХНУ, 2022. С. 158.
3. Ge X., Tang N., Huang Y., Chen X., Dong M., Rui X., Zhang Q., Li W. Fermentative and physicochemical properties of fermented milk supplemented with sea buckthorn (*Hippophae eleagnaceae* L.). *LWT*. 2022. № 153. 112484. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112484>
4. Brodziak A., Król J., Matwijczuk A., Czernecki T., Glibowski P., Wlazło Ł., Litwińczuk A. Effect of Sea Buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) Mousse on Properties of Probiotic Yoghurt. *Appl. Sci*. 2021. № 11. P. 545. DOI: <https://doi.org/10.3390/app11020545>
5. Самілик М. М., Демидова Є. В. Використання нетрадиційної сировини у технології виробництва йогурту. *Ресторанний і готельний консалтинг. Інновації*. 2022. Т. 5, № 2. С. 281–291. DOI: <https://doi.org/10.31866/2616-7468.5.2.2022.270113>
6. Najgebauer-Lejko D., Liszka K., Tabaszewska M., Domagała, J. Probiotic Yoghurts with Sea Buckthorn, Elderberry, and Sloe Fruit Purees. *Molecules*. 2021. № 26. P. 2345. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules26082345>
7. Kandyliari A., Potsaki P., Bousdouni P., Kaloteraki C., Christofilea M., Almpounioti K., Moutsou A., Fasoulis C.K., Polychronis L.V., Gkalpinos V.K. Development of Dairy Products Fortified with Plant Extracts: Antioxidant and Phenolic Content Characterization. *Antioxidants*. 2023. № 12. P. 500. DOI: <https://doi.org/10.3390/antiox-12020500>
8. Kulaitienė J., Vaitkevičienė N., Levickienė D. Studies on Proximate Composition, Mineral and Total Phenolic Content of Yogurt Bites Enriched with Different Plant Raw Material. *Fermentation*. 2021. № 7. P. 301. DOI: <https://doi.org/10.3390/fermentation7040301>
9. Бажай-Жежерун С., Люк Д. Харчова цінність кропиви дводомної (*Urtica Diodica* L.), як сировини для виробництва оздоровчих продуктів. *Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті*: матеріали 88 Міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів, квітень–травень 2022 р. Київ: НУХТ, 2022. Ч. 1. С. 41.

STUDY OF ANTHOCYAN EXTRACTION BY ELECTRIC PULSE DISCHARGE

Saleba L.V., Saribyekova Y.G., Davydenko B. V.

Kherson National Technical University, Khmelnytskyi, Ukraine

e-mail: lyudmilasaleba@gmail.com

The analysis of literature data shows that physical methods of intensification of the extraction process with the help of electric pulse discharges are promising and can be used to extract natural anthocyanin dyes. The traditional method of extracting anthocyanins with aqueous solutions acidified with mineral or organic acids with stirring can be improved by introducing a preliminary stage of processing plant materials or completely replacing long-term aqueous extraction with electric discharge processing.

In this work, the extraction of anthocyanins from frozen pomace of red grape variety Vitis Vierul was carried out by electric discharge processing (EDT) in aqueous solutions on the Vega-6 laboratory facility. In the process of such electric discharge processing, the raw materials are simultaneously affected by physical and chemical factors: the direct effect of electrohydraulic action, as well as the products of water splitting formed in the working medium under the action of cavitation.

In this work, the electronic absorption spectra of extracts obtained by electrodischarge treatment with the addition of citric acid and in a neutral environment were constructed, which showed a change in the color of the extracts from dark red to blue. The amount of anthocyanins obtained at pH 7 was 5.21 mg/g, and at pH 2.8 – 6.61 mg/g. When extracted to exhaustion with an aqueous solution of 1% hydrochloric acid by mass at pH 2.0 and a temperature of 60°C in several stages, the maximum value of anthocyanins was 10.67 mg/g. To determine the optimal hydromodulus, the extracts were studied at pH 2.8. The results of extraction of anthocyanins, indicating the effect of the hydromodulus on the efficiency of the extraction of anthocyanins in an acidic environment, are presented in Figure 1.

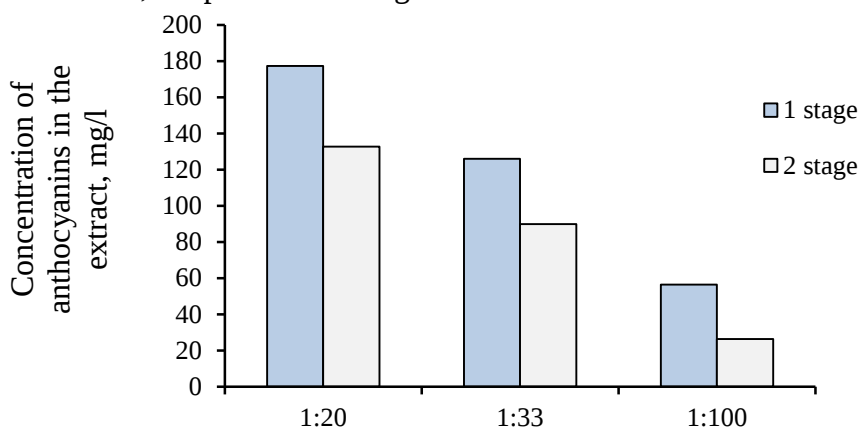


Fig. 1. Dependence of the concentration of anthocyanins in the extract on the hydromodulus

It has been established that with a decrease in the hydromodulus by 3 and 5 times, the concentration of extractable anthocyanins in the extract increases by 2.6 and 3.7 times, at the same time, the degree of extraction, and, accordingly, the degree of use of raw materials is reduced by 13 – 17%. In total, it has been calculated that a greater amount of dye is extracted from one gram of grape pomace at a hydromodulus of 100, and the concentration of anthocyanins in the extract is greater at a hydromodulus of 20, which is explained by an increase in the thickness of the raw material layer through which the water hammer formed by EDT passes. The efficiency of extraction at the first stage is due to a large number of readily available anthocyanins in the cells of the raw material, which are destroyed during freezing, and at the second stage – by the concentration gradient of anthocyanins in the raw material and solution, which is formed at the first stage. The use of a more concentrated extract obtained at hydromodule 20 reduces the cost of the next step in obtaining the dye – evaporation of the solution.

МЕТОДИ ОТРИМАННЯ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ ДОБАВОК НА ОСНОВІ ЧАСНИКУ

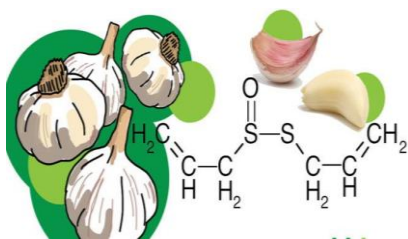
Плошенко А. Р., Вашкевич О. Ю.

Український державний хіміко-технологічний університет

м. Дніпро, Україна

anna.ploshenko21@gmail.com

З давніх часів часник використовувався для профілактики та лікування різних захворювань. Користь часнику для здоров'я пояснюється вмістом у ньому тіосульфонатів, основним біологічно активним з'єднанням яких є аліцин. Аліцин не міститься в свіжому часнику; він отримується з алііну в результаті ферментативної дії аліїнази при руйнуванні мембрани зубчиків часнику. Аліцин відомий своїми різними перевагами для здоров'я, такими як протимікробні, антиоксидантні та протизапальні властивості.



Промислові часникові продукти випускаються або як харчові приправи (часниковий порошок, часникова сіль), або у вигляді препаратів для терапевтичного застосування. Продукти для терапевтичного застосування зазвичай є або таблетований часниковий порошок, або поміщена в капсули часникова олія.

Винятком є зістарений водно-спиртовий екстракт часнику, який продається у вигляді коричневої рідини або таблеток.

Відомо, що часник практично не містить олій, за винятком дуже невеликої кількості (близько 0,2%) триацилгліцеридів, фосфоліпідів та гліколіпідів, які не містять сірки. Тому всі продукти, які називаються «часникова олія», є результатом обробки часнику певними способами. Перший спосіб отримання такого масла полягає в тому, що гомогенат свіжого часнику переганяють з водяною парою. Отримана таким чином витяжка являє собою суміш сульфідів наступного складу: 26% діалілдисульфід, 19% діалілтрисульфід, 15% алілметилтрисульфід, 13% алілметилдисульфід, 8% діалілтетрасульфід, 6% алілметилтетрасульфід, 3% диметил 1% диметилгексасульфід. Для отримання готового препарату цю суміш розбавляють олією до 1% розчину. Інший спосіб отримання часникової олії є вимочуванням подрібненого часнику в соєвій олії, з подальшим видаленням нерозчинної частини. При такому способі тіосульфонати, що утворилися при подрібненні часнику, розчиняються в маслі і потім перетворюються, даючи 70% вінілдитіїнів, 18% сульфідів і 12% аджоєнів. Недоліком цього способу є те, що в олії залишається лише 20% від загальної кількості речовин, що містять сірки часнику.

Часниковий порошок є просто подрібненим і висушеним при температурі 50-60°C і при акуратній обробці може мати той же склад і ту ж активність аліінази, що і свіжий часник. При його отриманні найбільш важливим є здійснення сушіння якомога більших шматочків часнику, так як це дозволяє уникнути зниження активності аліінази та втрат аліцину.

Таким чином, традиційні методи мають ряд недоліків, серед іншого, утворення нестійких сполук із-за використання високої температури, витрати великої кількості розчинника, токсичність деяких розчинників, тривалий час обробки та низьку селективність.

Рідинна екстракція під тиском – перспективний метод, що дозволяє отримувати лабільні сполуки за рахунок використання рідкого розчинника під високим тиском. Більш того цей метод простий, зручний в експлуатації, швидкий і вимагає меншої кількості розчинника, порівняно з традиційними методами.

РОЗРОБКА ЗВОЛОЖУЮЧОЇ СИРОВАТКИ ДЛЯ ОБЛИЧЧЯ НА НАТУРАЛЬНІЙ ОСНОВІ

Волнянська О. В., Мироняк М. О., Ніколенко М. В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, Україна
e-mail: olena.volnianskia@ukr.net

В наш час на ринку косметичної продукції існує відносно багато косметичних засобів для покращення вигляду шкіри обличчя. У цьому різноманітті зволожуючі сироватки займають не останні місця завдяки легкості їхнього виготовлення і використання та можливості широкого варіювання їх складу.

Сироватка – це концентрований косметичний засіб, який містить приблизно в 10 разів більше біологічно активних речовин, ніж креми. Вона створена таким чином, що всі її інгредієнти проникають дуже глибоко в шкірний покрив. На відміну від кремів сироватки підбираються не за типом шкіри, а в залежності від проблем, що потрібно вирішувати, або від віку людини.

Відомо, що зволоження шкіри за допомогою косметичних препаратів дозволяє ефективно відновлювати склад NMF епідермісу шкіри. Найкраще для вирішення цього завдання підходять саме сироватки. Але незважаючи, що на ринку є досить велике різноманіття косметичних засобів, більшість із них містить у своєму складі лише 2-3 натуральні компоненти. Крім того, промислові зразки косметичних засобів для пролонгації терміну зберігання містять у складі декілька синтетичних консервантів. Тому, актуальним залишається питання розробки нових рецептур косметичних сироваток для обличчя, основою яких є натуральні компоненти, які будуть сумісними один з одним у засобі та не викликатимуть алергічних реакцій.

Основні вимоги сироватки для обличчя полягають в тому, що вона повинна забезпечувати зволоження шкіри, мати оптимальну в'язкість, бути прозорою (не каламутною), мати термін зберігання при кімнатній температурі не менше 3-х місяців. До складу цього косметичного засобу також повинні входити компоненти, які мають гелеутворюючу здатність, зволожуючий ефект та антибактеріальні властивості, а також повинні швидко поглинатися шкірою і забезпечувати легкість при нанесенні на шкіру.

Нами була розроблена зволожуюча сироватка для обличчя на натуральній основі. До її складу входять такі компоненти: гіалуронова кислота, мед, альфагідрокси кислоти, прополіс, хітозан та гідролат бергамоту. В якості консерванту використовували настій прополісу з концентрацією 0,5 %, термін придатності розробленої косметичної сироватки складає 6 місяців і при цьому вона не має побічних ефектів, таких як почервоніння, подразнення або алергія (за умови відсутності алергії до продуктів бджільництва).

Профільним методом сенсорного аналізу оцінено характеристики консистенції сироватки за такими показниками, як гелеподібність, однорідність, каламутність та прозорість.

Проведено вимірювання вологості шкіри обличчя волонтерів з 10 осіб віком від 20-60 років косметологічним аналізатором BBS-3000A. Після двотижневого використання тричі на день розробленого зволожуючого засобу було зафіксовано, що вологість шкіри обличчя волонтерів збільшилася в середньому до 40 %.

Косметичну сироватку було перевірено на відповідність державним стандартам. Контроль якості проводили за ДСТУ 4093-2002 «Лосьйони та тоніки косметичні. Відповідно до проведеного контролю якості, при зберіганні за температур 5-25 °C впродовж 6 місяців сироватка зостається прозорою, однорідною без осаду, колоїдно- та термостабільною, $pH = 5,0 \pm 0,15$.

Розроблена зволожуюча сироватка з використанням запропонованих компонентів є ефективним засобом по догляду за шкірою обличчя, яка направлена на виконання конкретної дії, а саме сприятиме інтенсивному зволоженню та живленню шкіри.

ІДЕНТИФІКАЦІЯ АНТОЦІАНІВ, ПІРАНОАНТОЦІАНІВ І ПОЛІФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК В ЕКСТРАКТАХ ЧОРНОПЛІДНОЇ ГОРОБИНИ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ

О. В. Подобій, М. В. Мілюкін

Національний університет харчових технологій,

01033, Київ, вул. Володимирська, 68; Україна, e-mail: o.podobiyy@gmail.com

Антоціани – універсальні природні пігменти, наявні в натуральних продуктах, особливо в тих, що мають синій, пурпуровий, фіолетовий і червоний кольори. Численні дослідження показують, що багаті на антоціани продукти володіють корисними для здоров'я властивостями, передусім фармакологічною активністю, що пов'язана зі зниженням проникності та крихкості капілярів, участю колагену судинної стінки в контролі її проникності, пригніченням деградації колагену протеолітичними ферментами, протинабряковою активністю, дією як поглиначів радикалів *in vitro*, з чим пов'язана їхня антиоксидантна активність. У зв'язку з цим широке застосування антоціанів для симптоматичного лікування венозної та лімфатичної недостатності, крихкості капілярів у фібології, в офтальмології для лікування порушень кровообігу в сітківці. Біологічний потенціал антоціанів відкриває можливості для розробки нових харчових добавок і функціональних харчових продуктів.

Проведено ідентифікацію антоціанів і піраноантоціанів, отриманих рідинною екстракцією різними розчинниками, з ягід чорноплідної горобини методом часопроточної мас-спектрометрії HPLC/DAD/UV-Vis/ESI-MS-MS.

У результаті хромато-мас-спектрометричного дослідження ацетонових екстрактів ягід чорноплідної горобини за умов хроматографічного детектування (спектроскопічне детектування HPLC/DAD/UV-Vis) і режимів іонізації та мас-спектрометричного детектування (ESI-MS- та ESI-MS-MS у позитивному й негативному режимах) ідентифіковано сполуки, які належать до класу піраноантоціанів і поліфенольних сполук. У режимі позитивної іонізації ідентифіковано 6 сполук (брутто-формули) $[M+H]^+$: $[C_{24}H_{22}O_{11}+H]^+$ (1 і 2 з m/z 487,1235, що відрізняються положенням гідроксильних груп); $[C_{23}H_{20}O_{10}+H]^+$ (3 і 4 з m/z 457,1129, що також відрізняються положенням гідроксильних груп); $[C_{28}H_{26}O_{15}+H]^+$ (5 з m/z 603,1344); $[C_{18}H_{12}O_6+H]^+$ (6 з m/z 325,0707) і режим негативної іонізації (брутто-формули) $[M-H]^-$: $[C_{24}H_{22}O_{11}-H]^-$ (1 і 2 з m/z 485,1119, що відрізняються положенням гідроксильних груп); $[C_{23}H_{20}O_{10}-H]^-$ (3 і 4 з m/z 455,1014, що також відрізняються положенням гідроксильних груп); $[C_{28}H_{26}O_{15}-H]^-$ (5 з m/z 601,1268); $[C_{18}H_{12}O_6-H]^-$ (6 з m/z 323,056). Ідентифіковано піраноантоціани з шестичленними та п'ятичленними вуглеводними фрагментами, а саме: піраноціанідин-3-О-галактозид (1), піраноціанідин-3-О-глюкозид (2), піраноціанідин-3-О-арабінозид (3), піраноціанідин-3-О-ксилозид (4), поліфенольну сполуку (5) та піраноціанідин (6).

В аналогічних умовах виконано дослідження спиртових екстрактів ягід чорноплідної горобини. У режимі позитивної іонізації ідентифіковано 6 сполук (брутто-формули) $[M+H]^+$: $[C_{21}H_{21}O_{11}+H]^+$ (1 і 2 з m/z 449,1077, що відрізняються положенням гідроксильних груп); $[C_{20}H_{19}O_{10}+H]^+$ (3 і 4 з m/z 419,1157, що також відрізняються положенням гідроксильних груп); $[C_{24}H_{20}O_{13}+H]^+$ (5 з m/z 517,0968); $[C_{18}H_{12}O_6+H]^+$ (6 з m/z 287,0550) і режим негативної іонізації (брутто-формули) $[M-H]^-$: $[C_{21}H_{21}O_{11}-H]^-$ (1 і 2 з m/z 447,0549, що відрізняються положенням гідроксильних груп); $[C_{20}H_{19}O_{10}-H]^-$ (3 і 4 з m/z 417,0549, що також відрізняються положенням гідроксильних груп); $[C_{24}H_{20}O_{13}-H]^-$ (5 з m/z 515,0392); $[C_{18}H_{12}O_6-H]^-$ (6 з m/z 287,0550). Ідентифіковано антоціани: ціанідин-3-О-галактозид (1), ціанідин-3-О-глюкозид (2), ціанідин-3-О-арабінозид (3), ціанідин-3-О-ксилозид (4), поліфенольну сполуку (5) і ціанідин (6).

В результаті дослідження отриманих екстрактів методом HPLC/DAD/UV-Vis/ESI-MS-MS ідентифіковано антоціани, піраноантоціани та поліфенольні сполуки.

ТЕХНОЛОГІЯ ДІЄТИЧНОЇ ДОБАВКИ НА ОСНОВІ ЛУЗГИ ГРЕЧКИ

Кобаса І. М., Воробець М. М.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Україна

e-mail: i.kobasa@chnu.edu.ua, m.vorobets@chnu.edu.ua

Отримання нового покоління функціональних харчових продуктів, зокрема тих, які збагачені харчовими волокнами та мінеральними речовинами – важливе завдання сучасної харчової промисловості. Такі продукти володіють високою біологічною та фізіологічною цінністю, необхідною для нормального функціонування людського організму.

Аналіз вітчизняних і зарубіжних літературних даних показує, що наявність харчових волокон і мінеральних речовин у раціоні харчування людини зменшує ризик захворювання на серцево-судинну систему, ожиріння, діабет, артеросклероз тощо. Їжа збагачена зазначеними вище інгредієнтами, запобігає токсичному впливу важких металів, радіонуклідів, різного роду контамінантів, які присутні в сировині й об'єктах природного навколишнього середовища. Крім того, окремі представники харчових волокон підсилюють фізіологічну дію вітамінів, позитивно впливають на засвоєння вуглеводів, знижують вміст жирів, стимулюють життєдіяльність кишкової мікрофлори.

Пріоритетний напрямок створення новітніх технологій одержання функціональних харчових продуктів – використання нетрадиційної рослинної сировини або продукції її переробки.

Мета роботи – дослідження можливості та перспективи використання лузги гречки як дієтичної добавки для створення технології нових видів харчових продуктів, збагачених клітковиною та мінеральними речовинами.

Аналіз результатів визначення параметрів розподілу частинок дієтичної добавки на основі лузги гречки за розмірами (об'ємний розподіл) від швидкості перемішування, виконаний методом лазерної дифракції, показав, що середній розмір частинок дорівнює 46,8303 мкм. Такий розмір частинок – оптимальний, у подальшому при внесенні порошку добавки у харчовий продукт надає останньому новий спектр органолептичних та фізико-хімічних властивостей. Показано, що з підвищенням швидкості перемішування має місце зростання розмірів частинок порошку лузги гречки від 19,5747 до 121,9494 мкм. Це, імовірно, відбувається за рахунок перебігу процесу агрегації дрібнодисперсних частинок гречаної лузги, що є небажаним процесом під час використання добавки в технологіях приготування харчових продуктів.

Методом атомно-абсорбційної спектроскопії визначено вміст токсичних елементів (Плюмбуму, Кадмію, Арсену та Гідраргіруму) та мінеральний склад (сполуки Натрію, Калію, Цинку, Феруму, Мангану) у дієтичній добавці на основі лузги гречки. Показано, що концентрація токсичних елементів не перевищує допустимі значення нормативних документів, а мінеральний склад знаходиться в межах $5,33 \pm 0,1 \%$.

Проведено мікробіологічні дослідження дієтичної добавки на основі лузги гречки. Установлено, що зазначена вище дієтична добавка за всіма мікробіологічними показниками (МАФАМ, БГКП, E.coli, патогенні мікроорганізми, у тому числі роду Salmonella, Staphylococcus aureus, дріжджі, цвілі, плісняві гриби) відповідає нормативним даним і є безпечною для використання.

Висновки. Запропоновано технологічну схему одержання дієтичної добавки на основі лузги гречки з підвищеним вмістом клітковини та мінеральних речовин. Проведено маркетингове обґрунтування ринкової перспективності хліба оздоровчого призначення з дієтичною добавкою на основі лузги гречки.

ПЕРСПЕКТИВНІСТЬ ПЕРВАПОРАЦІЇ ПРИ ВИЛУЧЕННІ ЦІННИХ КОМПОНЕНТІВ М'ЯТИ ПЕРЦЕВОЇ

І.В. Житнецький

*Національний університет харчових технологій,
01033, Київ, вул. Володимирська, 68; Україна, e-mail: zhitn@ukr.net*

Одним із основних компонентів ефірної олії м'яти перцевої є циклічний спирт – ментол, який надає прохолодний смак та сильний приємний аромат. Крім ментолу, виявлено ще біля 28 макрокомпонентів та ряд мінорних (мікро-) компонентів. З макрокомпонентів ментольного напрямку найбільш суттєві α – та β – пінен, лімонен, α – феландрен, цинеол, пулегон, ментон, метофуран, піперітон, ефіри ментона з оцтовою і валеріановою кислотами.

Смак і аромат ефірної олії м'яти визначається не тільки кількістю і співвідношенням макрокомпонентів, але і наявністю ароматичних речовин, які містяться в малій кількості. Для парфумерної, косметичної та харчової промисловості в м'ятній олії найбільш цінним є аромат, який визначається як вмістом ментолу, так і кількісним вмістом інших компонентів. В хіміко-фармацевтичній промисловості і медицині застосовують м'ятну олію з високим вмістом ментолу (понад 70%).

Одним з мембранних процесів розділення рідких сумішей, що обмежено використовується в промислових масштабах, є первапорація. Процес первапорації дозволяє ефективно розділяти різні водноорганічні суміші та суміші органічних речовин. Перспективність первапорації пов'язана як з актуальністю розв'язуваних завдань, так і з високою ефективністю процесу первапорації в порівнянні з іншими процесами поділу, з можливістю розділення азеотропних сумішей, малою енергоємністю, безреагентністю і компактністю обладнання.

Для досліджень використано мембрану, яка має високу пористість (55-65%), пори середнім діаметром 3-10 нм, достатньо міцні, а однорідність структури матеріалу мембрани було досягнуто при застосуванні розробленої технології виготовлення такої нанокераміки, однею із операцій якої є спеціальне механічне змішування вихідних нанопорошків оксидів Al_2O_3 і SiO_2 .

В якості об'єкту досліджень використовували ефірну олію м'яти перцевої, в якій вміст основного компонента ментолу становив 47-50%. Кількісний та якісний склад ефірної олії м'яти перцевої визначали методом газорідинної хроматографії.

На процес первапорації впливає температура ефірної олії, яка надходить в мембранний модуль. Дослідження проводили в межах зміни температури від 30 до 60 °С.

Встановлено, що раціональними параметрами проведення процесу первапорації при вилученні основних компонентів ефірну олію м'яти перцевої є температура в межах від 50 - 80 °С, розрідження – 0,06 - 0,07 10^5 Па, швидкість руху ефірної олії в над мембранному каналі 3 м/с. При вищезазначених параметрах процесу первапорації досягнуто вилучення суміші з вмістом основного компоненту ментолу 93 %.

При проведенні якісного та кількісного аналізу дослідних зразків, отриманих в процесі первапоративного розділення при різних параметрах процесу (температури, розрідження і швидкості руху в напірному каналі), ідентифіковано суміш з підвищеним вмістом α – та β – піненів.

В результаті дослідження показано, що застосування процесу первапорації дозволить вилучати цінні компоненти ефірної олії м'яти, фракціонувати їх покомпонентно та використовувати для потреб хімічної, фармацевтичної, парфумерно-косметичної та харчової промисловості. Забезпечить енергоощадність, екологічність отримання цінних компонентів з ефірних олій.

ХАРЧОВА ПРОМИСЛОВІСТЬ УКРАЇНИ ТА ЇЇ СТРУКТУРА

Кічура Д. Б., Субтельний Р. О., Дзіняк Б. О.

Національний університет "Львівська політехніка", кафедра ТОП
dariiia.b.kichura@lpnu.ua

Підприємства харчової промисловості формують продовольчу безпеку кожної країни, забезпечуючи населення життєво необхідними товарами. За способами отримання кінцевого продукту харчові виробництва поділяються на виробництва, які: вилучають цінні речовини з початкової сировини (цукрова, борошномельна, круп'яна, олійна, виробництво згущеного та сухого молока); підвищують концентрацію корисного компонента в харчовому продукті (сушильна); виготовляють продукти з різних складових частин або видів сировини (консервна, комбікормова); виготовляють продукти із вторинних продуктів харчових виробництв (хлібопекарська, макаронна). Класифікація харчових виробництв залежить від виду сировини, способів її технологічної обробки та асортименту готової продукції. Вся сукупність вітчизняних харчових виробництв входить до агропромислового комплексу (АПК). За видом сировини, яка переробляється в структурі АПК виділяють наступні: **хлібопродуктовий**, до складу якого входять борошномельне, круп'яне, макаронне виробництва та хлібопечення; **м'ясо-молочний** – включає виробництва з переробки худоби та птиці, м'ясопереробні підприємства, молочні, масло- та сиропереробні виробництва, молочноконсервні підприємства; **олієжировий** – утворюють підприємства з виробництва олії та маргаринів, кулінарних та інших жирових продуктів; **плодоовочевий** об'єднує виробництва плодоовочевих консервів, сушених плодів і овочів, цукру, крохмалю, патоки; **бродильний** – охоплює підприємства з пивоваріння, спиртового, дріжджове, виноробне, лікеро-горілчане, слабоалкогольних та безалкогольних напоїв, **харчосмаковий** – це кондитерське, харчоконцентратне, соляне, чайне, кавове й тютюнове; **яйцепродуктовий** – підприємства, що займаються переробкою свіжих яєць свійської птиці на сушені або заморожені яєчні продукти; **рибопродуктовий** – займається розведенням, вирощуванням, виловом і переробкою рибної та іншої водної сировини. Залежно від способу добування і обробки сировини харчові підприємства поділяють на дві групи – добувні та переробні. Переважна більшість відноситься до переробних, діяльність яких зводиться до первинної й подальшої глибокої переробки вихідної сировини. Підприємства соляної та рибної галузі відносяться до видобувних, оскільки їх діяльність пов'язана з добуванням та сортуванням сировини, яка потім використовується в інших галузях харчових виробництв. За способом отримання кінцевого або цільового продукту підприємства об'єднуються в чотири групи: I. підприємства, які вилучають один або декілька корисних компонентів з сировини, яка переробляється, до них відносяться цукрово-бурякове, борошномельне, круп'яне, крохмальне, олійне тощо; II. підприємства, які при виробництві цільового продукту видаляють з сировини некорисні або надлишкові компоненти і тим самим концентрують тобто підвищують вміст корисних речовин, до неї відносяться плодо- та овочесушильні, маслоробні, сироробні тощо; III. підприємства, продукцію яких отримують шляхом комбінування різних видів сировини або проміжних продуктів – це кондитерські, консервні, харчоконцентратні, чайні, тютюнові, кавові виробництва; IV. підприємства, що переробляють продукцію інших підприємств, тобто продукцію, яка вже пройшла первинну переробку (макаронне, лікеро-горілчане, цукрорафінадне, рибопереробне, м'ясопереробне, маргаинове тощо). За ступенем або глибиною переробки вихідної сировини харчові виробництва об'єднуються у дві групи – підприємства з первинної та вторинної переробки. В першу групу первинної переробки входять підприємства, які здійснюють початкову (первинну) переробку сільськогосподарської сировини: цукровобурякове, картопляно-крохмальне, спиртове, тваринно – та птахопереробне тощо. Підприємства другої групи здійснюють подальшу, більш глибоку переробку продукції, отриманої після первинної переробки. До них відносяться – лікеро-горілчані (переробляють спирт), кондитерські (використовують цукор, борошно, масло тощо), ковбасні (переробляють м'ясо, сало, субпродукти), хлібобулочні і макаронні виробництва (борошно, крупа тощо). За принципом,

покладеним в основу технології виробництва продукції, підприємства можна поділити: підприємства, технології яких базуються на процесах бродіння: пивоваріння, виноробства, виготовлення м'яких та твердих сирів, хлібобулочне та кисломолочне виробництво тощо; підприємства, що засновані на використанні механічної або термічної обробки: борошномельне, круп'яне, макаронне, консервне виробництва; підприємства, виробництво яких засноване на використанні фізикохімічних перетворень сировини (екстрагування, розчинення, дифузія, адсорбція тощо): виробництво цукру з буряка або цукрового очерету, з виробництва лікєро-горілчаної та безалкогольної продукції тощо; підприємства, виробництво яких засноване на використанні суто хімічних перетворень сировини: маргаринове, крохмале-патокове, виробництва гідролізатів, синтетичних барвників, ароматизаторів, вітамінів, смакових та підсолоджуючих речовин. Згідно з технологією виробництва продуктів харчування всі технологічні лінії харчових виробництв розподіляють на три групи, кожна з яких представляється узагальненою структурною схемою, що відображає особливості кожної групи виробництва. У структурі кожної технологічної лінії можна виділити три стадії виробництва: підготовчу, основну і завершальну. На підготовчій стадії виробництва сировину підготовлюють до переробки, тобто проводяться такі операції, як очищення, миття, сортування, калібрування. На основній стадії відбуваються всі технологічні перетворення, які необхідні для отримання певної продукції (подрібнення, розварювання, протирання, центрифугування, гомогенізація, обсмаження, випаровування, випікання, фасування, сушіння тощо). На завершальній стадії виробництва продукції надають товарний вигляд (тара, пакування, етикетування, маркування тощо). За побудовою технологічних ліній або організаційною структурою харчові виробництва поділяють на послідовні, паралельні і комбіновані. До підприємств з паралельною структурою відносяться виробництва продуктів на основі багатокомпонентних сумішей. Окремі види сировини та напівфабрикати складових рецептури повністю включаються до складу цільового продукту. Наприклад, кондитерське виробництво, хлібопекарське, макаронне, харчоконцентратне тощо. У цьому випадку використовується значна кількість паралельних потоків на підготовчій стадії, які на основній стадії з'єднуються в один загальний потік згідно до рецептурного складу і технології виробництва певних видів харчових продуктів. Паралельні потоки на основній стадії використовують тоді, коли необхідно підвищити продуктивність, випустити інші сорти продукції, збагатити харчові продукти біологічно активними компонентами. До підприємств з послідовною структурою відносяться виробництва, в яких потік сировини послідовно проходить весь ланцюг технологічних операцій, а отримана продукція за компонентним складом суттєво не відрізняється від початкового складу сировини. Наприклад, консервування цілих овочів та фруктів, виготовлення швидкозамороженої плодоовочевої продукції, отримання продукції за допомогою сушіння, цукрорафінадне виробництво тощо. Особливістю цих підприємств є послідовне проведення технологічних операцій від початкової до кінцевої стадії з одним видом основної сировини. Паралельні потоки на основній стадії використовують тільки тоді, коли необхідно підвищити продуктивність, випустити інші сорти продукції, збагатити харчові продукти біологічно активними компонентами. До підприємств з комбінованою структурою відносяться виробництва, в яких поєднуються принципи побудови технологічних ліній двох перших груп виробництв і кінцевий продукт отримують одним або кількома існуючими способами (екстракція, фільтрування, сортування, пресування) з вихідної сировини (цукрове, борошномельне, масло-екстракційне, крохмале-патокове). Лінії цих виробництв складаються з послідовно виконаних технологічних операцій з великою кількістю зворотніх потоків і багаторазово повторюваних технологічних впливів, які найчастіше відбуваються в однотипних машинах і апаратах. Розміщення галузей харчової промисловості на території держави залежить від чисельності та густоти населення, природних умов і сировинної бази, форм організації виробництва та науково-технічного потенціалу. На сировинну базу орієнтуються цукрова, консервна, крохмале-патокова, соляна галузі. До місць споживання готової продукції тяжіють молочна і кондитерська галузі. Одночасно від наявності сировини і споживача залежать м'ясна, борошномельно-круп'яна, хлібопекарська галузі. Основними

галузями харчової промисловості, які використовують продукцію рослинництва, є борошномельно-круп'яна, олійно-жирова, цукрова, плодоовочева, виноробна. Тваринницьку сировину переробляють м'ясна, молочна та рибна галузі промисловості. Розміщення основних галузей харчової промисловості по центрах і районах України представлені в табл. 1 і 2.

Таблиця 1 Чинники, які впливають на розміщення харчової промисловості

Галузі промисловості, що орієнтуються на		
<i>сировину</i>	<i>споживача</i>	<i>сировину та споживача</i>
рибна, масляна, сирна, круп'яна, крохмале-патокова, спиртова, молочноконсервна, консервна	рафінадна, кондитерська, макаронна, хлібопекарська, чайна, пивоварна	м'ясна, молочна, борошномельна

Таблиця 2. Розміщення галузей харчової промисловості

Галузі промисловості	Центри та райони розміщення
Борошномельно-круп'яна	лісостепова, степова зона
Цукрова	лісостепова зона
Олійно-жирова	південь лісостепу, степ
Консервна	захід лісостепу, степ, Крим
Виноробна	степ, Крим, Закарпаття
Рибна	приморська зона (Бердянськ, Маріуполь, Керч, Одеса)
Хлібопекарська, макаронна	скрізь
Кондитерська	скрізь
Молочна	великі населенні пункти (міста, райцентри)
М'ясна	великі населенні пункти (міста, райцентри)

Проблеми та перспективи розвитку харчової промисловості: сільськогосподарська продукція не може задовольнити потреби населення; низьковрожайні рослини займають значні посівні площі; не використовуються нові сорти рослин; скорочується поголів'я великої рогатої худоби, свиней, овець, птиці; переважає ручна праця; у селах живуть переважно люди пенсійного віку; низький рівень матеріально-технічної бази. Шляхи вирішення проблем: інтенсивний шлях розвитку сільського господарства; зміна форм власності, розвиток фермерського господарства; великі капіталовкладення в АПК; використання сучасної високопродуктивної сільськогосподарської техніки. Основні напрями розвитку ряду галузей харчової промисловості: оновити матеріально-технічну базу, модернізувати виробництво, збільшити обсяги випуску конкурентоспроможної продукції й розширити її асортимент, активізувати роботу щодо залучення іноземних інвестицій та кредитів; забезпечити пріоритетність розвитку галузей здійсненням державної фінансово-кредитної підтримки підприємств за рахунок розширення видів їх кредитування, а також відновлення практики передбачення в державному бюджеті коштів для кредитування міжсезонних витрат підприємств цукрової, олійно-жирової, плодо-овоче-консервної, виноробної та інших галузей; продовжувати протекціоністську політику щодо вітчизняного виробника; створити оптові ринки продовольчих продуктів, розширити мережу фірмової торгівлі зменшивши кількість посередників при реалізації продукції, завдяки чому буде знижено ціни й збільшено обсяги її продажу; запровадити регулювання ринків зерна, цукру, олії алкогольних напоїв; відновити традиційні й освоїти нові зовнішні ринки збуту, зокрема, створити за кордоном постійно діючі представництва окремих галузей, підприємств, регіонів; активізувати роботу щодо створення інтегрованих структур, до складу яких повинні увійти переробні і сільськогосподарські підприємства, фірмові магазини організації з матеріально-технічного забезпечення й збуту продукції.

КИСЛОТИ ВИНОГРАДНОГО СУСЛА ТА ВИНА

Кічура Д. Б.

Національний університет "Львівська політехніка", кафедра ТОП
dariia.b.kichura@lpnu.ua

У 1828 р. Нікітський ботанічний сад створив Магарачський дослідний заклад із садівництва, виноградарства і виноробства, метою якого був підбір, розмноження та поширення кращих сортів винограду та створення зразкового виноробного господарства. Пізніше на його базі сформували науково-дослідний інститут виноградарства та виноробства «Магарач», який став центром наукових досліджень України. Промислове виноградарство в інших регіонах України бере початок з кінця XVIII ст. У 1785 р. почалось інтенсивне освоєння Причорномор'я, а у 1905 р. в Одесі організували виноградно-виноробну дослідну станцію, на базі якої виник Інститут виноградарства і виноробства ім. В. Є. Таїрова. Колискою виноробства став Крим з основою «Магарач» і «Масандра», значна колекція рідкісних і найдорогоцінніших вин усіх країн не знала собі рівних у світі, була неоцінимим посібником для правильного оцінювання смаку, дослідження вина та порівняння. Початок розвитку виноробства у Закарпатті відносять до VIII – VI ст. до н.е. Перший офіційний документ, де згадується закарпатський виноград – це дарча грамота угорського короля Ласло I (1093 р.). У XIII ст. воно мало привілей на торгівлю вином, а у 1274 р. король Бейла IV підписав грамоту мешканців Берегова, що мали віддавати частину винограду священникам. Спочатку XVIII ст. мужіївські, берегівські, середнянські вина почали вивозити у Прусію, Угорщину, Австрію та інші країни Європи, вони вирізнялися високою якістю, належними кліматичними умовами і відмінними якостями підвалів 400-річної давності.

Формування якості виноматеріалів та вин залежить від сировини й технології, які є визначальними у формуванні їх якості. Значення концентрація титрованих кислот у винах є обов'язковим показником якості. Зокрема титрована кислотність виноградного соку (сусла) визначається переважно винною та яблучною кислотами. Питання кислотності у винах, визначення вмісту летких і нелетких органічних й неорганічних кислот у винах у порівнянні зі свіжими соками через введення діоксиду сірки в кількості 200–400 мг/дм³ в сусло є дієвим і ефективним засобом боротьби з шкідливою й агресивною мікрофлорою та патологічним розкладом органічних кислот під час виготовлення вин. Сьогодні на сучасних винних заводах світу, а саме, Європи, Америки, Австралії та Африки застосовують переважно регульований процес бродіння вин, метою якого є отримання виноградних виноматеріалів із оптимальним вмістом органічних кислот. Розроблені способи біологічного регулювання вмісту органічних кислот і у виробництві вин. Відомо, що деякі раси дріжджів здатні розкласти майже половину більшості нелетких кислот, а інші – зовсім небагато. Одні вчені вважають, що використання таких кислот не залежить від складу сусла і природи дріжджів. На думку інших кожен вид дріжджів продукує свої специфічні продукти і збагачує вино вітамінами, кислотами, амінокислотами та іншими продуктами їх метаболізму. Вплив умов на хімічний склад виноградних соків та вин досліджували багато вчених, зокрема ними було досліджено сотні купажів. Вміст кислот у цих виноградних купажах змінювався у межах, г/дм³: винна 0,3–1,5, яблучна 0,89–3,10; бурштинова 0,35–0,97; лимонна до 0,1; молочна 0,79–3,80; леткі 0,26–1,85. Зміна концентрації титрованих кислот залежить від кількості винної та яблучної кислот, вміст яких при бродінні зменшувався приблизно на 25 %, особливо різко в період доброджування. Ці втрати не компенсувались утворенням інших кислот (молочної, бурштинової та інших).

З метою попередження втрат титрованих кислот рекомендують обов'язкову пастеризацію сусел. Відповідно до чинної нормативно-технічної документації в Україні втрати органічних кислот при бродінні встановлені в розмірі до 3–5 %. Проте в суслах плодово-ягідних, а саме: горобинових, сливових, яблучних, що містять в основному яблучну кислоту втрати можуть сягати 7–15%. При зброджуванні сусел безперервним способом застосовується попередня сульфитація до вмісту сірчистої кислоти 75–100 мг/дм³, а для попередження кислотозниження – рекомендується пастеризація за температури 80–85 °С.

Перед зброджуванням також передбачається внесення азотного живлення та 2-4% розведення чистої культури дріжджів. Деякі дослідники виявляли не лише зниження, а й підвищення вмісту титрованих кислот під час бродіння. В слабо кислому середовищі рівень нелетких кислот знижується мало, титрована кислотність залишається на попередньому рівні чи дещо підвищується.

До соків з високим вмістом титрованих кислот відносять соки з масовою концентрацією титрованих кислот вище $9,6 \text{ г/дм}^3$, з низьким – $6,0 \text{ г/дм}^3$. У цей час багато мікроорганізмів мають властивість регулювати активну реакцію середовища, і зміщують її в бік, сприятливий для своєї життєдіяльності за рахунок виділення органічних кислот: оцтової, ізолимонної, лимонної, бурштинової, молочної тощо. Деякі дріжджі мають властивість розкладати до 90% основних органічних кислот. Тенденцію до збільшення масової частки титрованих кислот при зброджуванні виноградних сусел відзначали й інші дослідники. Під час проведення пошуку перспективних штамів дріжджів для виноградних і плодово-ягідних виноробств підвищення масової концентрації титрованих кислот під час бродіння таких сусел, тепер вирішують питання щодо впровадження диференційованих норм втрат титрованих кислот при бродінні.

Титрована кислотність є одним з найважливіших показників готової продукції, оскільки зумовлює значною мірою, разом з іншими сполуками, органолептичні властивості вина. Висока кислотність збільшує стійкість вина до окиснення його складових речовин, до бактеріальних захворювань і металічних каасів. Одночасно солі деяких органічних кислот можуть спричиняти помутніння вина. Метидики кислотно-основного титрування відрізняються один від одного в основному способами встановлення точки еквівалентності. Її визначають як точку під час титрування, в якій кількість додаваного титранту хімічно еквівалентна кількості титрованої речовини.

Основні кислоти, наявні у вині, г/дм^3 : винна ($1,5 \dots 5$), яблучна ($0,05 \dots 5$) і молочна ($0,5 \dots 5$); можна відзначити також оцтову ($0,4 \dots 1,5$), бурштинову ($0,25 \dots 1,5$), галактуранову ($0,1 \dots 1$), лимонну (цитринову) ($0 \dots 0,8$) та слизову (до $0,5$). У різних винах названі кислоти перебувають у різних співвідношеннях. Титровані кислоти у виноробстві перераховують на винну кислоту. Висока кислотність збільшує стійкість вина до окиснення його складових речовин, до бактеріальних захворювань і металічних каасів. Одночасно солі деяких органічних кислот можуть спричинювати помутніння вин. Масову концентрацію титрованих кислот виражають у г/дм^3 .

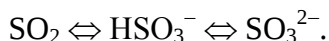
Метод ґрунтується на титруванні певного об'єму вина титрованим розчином лугу (гідроксиду калію або натрію) до точки еквівалентності, яку встановлюють при $\text{pH} = 7,0$ за допомогою індикатора бромтимолового синього (3,3-дибромтимолсульфоталеїн, бромтимолблау, $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{Br}_2\text{S}$). За об'ємом витраченого при цьому титранту розраховують масову концентрацію титрованих кислот. Незважаючи на те, що титрована кислотність (яку часто не зовсім правильно називають "загальна кислотність") повністю не відображає дійсної (активної) кислотності, її визначення є провідним у лабораторній практиці для характеристики кислотних властивостей сировини, напівфабрикатів та готової продукції. Для визначення титрованої кислотності використовують, в основному, титриметричні методи. Принцип визначення титрованої кислотності полягає у прямому титруванні певного об'єму сусла (вина) розчином лугу до нейтральної реакції, яку встановлюють за допомогою індикатора.

Леткі кислоти – сумарний показник концентрації у вині (виноматеріалі) всіх карбонових кислот від 1 до 9, які випаровуються під час перегонки з водяною парою. З летких кислот у вині основною є оцтова, концентрація якої становить $0,4 \dots 1,5 \text{ г/дм}^3$, тобто близько 90 % від загального їх вмісту. Решту 10 % мас. кислот припадає на: мурашину ($0,02 \dots 0,1$), пропіонову ($0,01 \dots 0,15$), ізомасляну та ізовалеріанову (по $0,03 \dots 0,1$), капронову (гексанову) ($0,01 \dots 0,1$), каприлову (октанову) ($0,01 \dots 0,15$) у дуже малих кількостях наявні інші кислоти. Ці кислоти знаходяться у нормальних за складом (здорових) винах у незначних кількостях і лише при деяких захворюваннях вин їх вміст стає значним. Леткі кислоти потрібно розглядати як нормальний побічний продукт бродіння. Їх кількість при витримці

вин дещо зростає, але як правило не перевищує у здорових винах 1-1,5 г/дм³. Масова концентрація летких кислот у готових винах не повинна перевищувати певних меж, г/дм³: для ординарних столових вин білих – 1,2, рожевих – 1,3, червоних – 1,5; міцних: білих, рожевих і червоних – 1,2, мадери – 1,3; марочних і колекційних вин: білих і рожевих – 1,2, червоних і мадери – 1,2; для ігристих вин 1,0. Метод визначення полягає у відгонці летких кислот з вина (виноматеріалів) у присутності водяної пари та визначенні їх вмісту у дистиляті титруванням гідроксидом натрію у присутності фенолфталеїну.

Сірчиста кислота у винограді не міститься, але широке використання сірчистої кислоти на всіх стадіях виробництва зумовлює її знаходження у суслі та вині, іноді у значних кількостях. У первинному і вторинному виноробстві почтаючи з перероблення винограду і закінчуючи випуском готових вин, широко використовують диоксид сірки SO₂ (сірчистий ангідрид) як антисептик і антиоксидант. У виробництві використовують диоксид сірки отримують спалюванням сірки; використовують також скраплений газ, який зберігається у балонах під тиском; використовують дисульфід калю (піросульфід калію, метасульфід калію, K₂S₂O₅). У кожному із названих випадків диоксид сірки потрапляє у проміжні продукти виноробства та готові вина. Дозування залежно від мети використання коливається в межах 20...1000 мг/дм³ і більше. Диоксид сірки з'являється у вині також природним шляхом – у процесі бродіння як побічний продукт життєдіяльності дріжджів (до 50 мг/дм³ і більше).

Потрапивши у вино диоксид сірки розчиняється у ньому; реагуючи з водою, перетворюється у сульфітну кислоту (сірчисту кислоту, H₂SO₃), яка практично миттєво дисоціює, перетворюючись в аніони HSO₃⁻ і SO₃²⁻. Отже, у водному середовищі встановлюється динамічна рівновага між неіонізованим (молекулярним) розчиненим диоксидом сірки і названими аніонами, а саме:



Визначення сірчистої кислоти відноситься до одного з найважливіших аналізів при контролі первинного виноробства, при обробці і витримці вин, при контролі готової продукції. Максимально допустимий загальний вміст SO₂ у готовому вині – 200 мг/ дм³, у тому числі вільного SO₂ – 20 мг/ дм³. Метод полягає у окисненні за допомогою йоду вільної сірчистої кислоти у кислому середовищі до сірчаної кислоти. Як індикатор використовується крохмаль. Для визначення загального вмісту сірчистої кислоти попередньо розкладають її сполуки з компонентами суслу (вина) під дією луку.

ВИКОРИСТАННЯ ТЕРМОТОЛЕРАНТНИХ ШТАМІВ МІКРООРГАНІЗМІВ ДЛЯ ЗБРОДЖУВАННЯ КВАСНОГО СУСЛА

Фрис Х. О., Гнатюк Р. П., Оробчук О. М.

Національний університет “Львівська політехніка”, м. Львів, Україна
khrystyna.frys.khr.2021@lpnu.ua, roksolana.hnatiuk.khr.2021@lpnu.ua,
oksana.m.orobchuk@lpnu.ua

Пошук ефективних збудників бродіння квасного суслу (штамів пивних дріжджів та молочно-кислих бактерій) та оптимальних умов проведення процесу дає змогу досягти відмінних органолептичних показників і лікувально-профілактичних властивостей квасу. Разом з тим, використання доступних товарних штамів мікроорганізмів – збудників бродіння дозволяє легко організувати виробництво квасу, сезонного напою, на наявних потужностях, зокрема крафтових пивоварнях.

З огляду збереження високої фізіологічної активності запропоновано використовувати термотолерантні штами дріжджів з оптимальною температурою зброджування від 30 до 40 °C Safale HA-18 та МП-10. Молочнокислі бактерії є гетероферментативними, тобто при бродінні крім молочної кислоти, продукують інші органічні кислоти, етанол, ароматичні сполуки. При спільному культивуванні два види мікроорганізмів знаходяться в симбіозі: молочнокислі бактерії створюють кислотність середовища, оптимальну для дріжджів, а дріжджі виділяють в середовище амінокислоти, вітаміни, необхідні бактеріям. Для досліджень запропоновано використовувати сухі препарати молочнокислих бактерій у вигляді заквасок, більш простих у використанні в умовах крафтових виробництв, які дозволять підвищити якість квасу, одержати напої з різноманітними смако-ароматичними профілями.

Для дослідження використано квасне сусло, приготоване настійним способом з сухого концентрату (початкова кислотність суслу – 0,143 мл 0,1 н NaOH на 100 мл суслу, вміст СР – 3,2%, рН – 4,83) та чотири зразки заквасок з різним мікробіологічним складом та термотолерантні дріжджі МП-10

Зразок 1 – дріжджі + кефір

Зразок 2 – дріжджі + йогурт

Зразок 3 – дріжджі + симбіотик

Зразок 4 – дріжджі + біфівіт

В результаті здійснених експериментів за 30 °C і вмісту дріжджів МП-10 1/3 частки від маси усієї закваски за півтори доби бродіння кислотність зброженого суслу незначно зростає за наявності заквасок йогурт, симбіотик, біфівіт і дещо більше в зразку з кефіром. Проте в цілому недостатнє підвищення кислотності суслу спричинене низькою концентрацією дріжджів та недостатньою температурою для повноцінного молочнокислого бродіння.

За температури бродіння 35 °C досягнення необхідного показника кислотності відбулося на 17-19 год (при використанні 75% дріжджів) та 12-18 год (при використанні 80% дріжджів). За меншої концентрації дріжджів збільшення кислотності відбувалося поступово, за більшої – стрімкіше. Найшвидше процес відбувався при зброджуванні зразка №4 з використанням комплексу молочнокислих бактерій «Симбіотик».

Встановили, що на перебіг бродіння квасу впливають такі фактори, як температура бродіння і склад мікроорганізмів у заквасці. За 35 °C бродіння відбувається інтенсивніше, ніж за 30°C, що можна пояснити вмістом культур з більшою термотолерантністю. Встановлено оптимальні кількості дріжджів і молочнокислих бактерій, а саме 4,0 %-ву суспензію дріжджів МП-10 (80%) та МКБ «Симбіотик» (20%). Процес бродіння суслу можна оптимізувати (скоротити тривалість бродіння на 6 год) шляхом використання термотолерантних штамів мікроорганізмів та підвищення температури бродіння до 35 °C.

РОЗРОБКА НОВИХ СПРЕДІВ З ВИКОРИСТАННЯМ РОСЛИННИХ ОЛІЙ ТА ВОДНИХ ЕКСТРАКТІВ МАКУХ

Панченко Ю.В., Чобіт М.Р., Васильєв В.П., Мірошніченко А.В., Борис І.В.

Національний університет «Львівська політехніка», ІХХТ, кафедра органічної хімії,
м. Львів, Україна, пл. Св. Юра 3/4, 79013, Львів, Україна, yurii.v.panchenko@lpnu.ua

Поняття «спреди» ввійшли в обіг недавно. Спреди безпечні з точки зору дієтології в порівнянні з вершковим маслом та іншими тваринними жирами. Вони відповідають вимогам здорового харчування, так як володіють збалансованим вмістом жирних кислот і збагачені вітамінами. Виробництво спредів молоде, тому виникає багато питань, які необхідно вирішувати, починаючи від вдосконалення нормативної бази та закінчуючи споживчою сферою. У теперішній час причиною всіх типових проблем сучасної цивілізації є надмірне споживання висококалорійної їжі, стійкий дефіцит життєво важливих компонентів, а також незбалансоване харчування. Спреди призначені для безпосереднього вживання в їжу, кулінарних цілей, використання на підприємствах громадського харчування та харчової промисловості. Ринок спредів є новою галуззю харчової промисловості в Україні і розвивається в резонансі зі світовими тенденціями. Забезпечення населення високоякісними продуктами харчування є найважливішою народногосподарською та соціальною проблемою. Провідна роль в її реалізації належить молочній та олієжировій промисловості.

Метою роботи було використання вершкового масла як сировини для виробництва спредів із застосуванням рослинних олій (лляної, гарбузової) та водних витяжок макух для створення нових функціональних продуктів. Розроблена методика одержання та отримано удосконалені функціональні харчові продукти з підвищеними якісними характеристиками.

У дослідженнях використовували водний екстракт лляної макухи (ЕЛМ), особливістю якого є вміст лігнанів. Це фенольні сполуки, які володіють естрогенними властивостями. Крім того, лляна макуха багата вітамінами групи В, Е та фолієвою кислотою, дуже корисна для органів травлення. В ній міститься 30-35% протеїну, понад 30% безазотистих екстрактивних речовин та 8-9 % клітковини. Слиз льону заспокоює слизову оболонку шлунку, знімає запалення, клітковина ж сприяє виведенню токсинів. Макуха містить також залізо, магній, калій та інші мікроелементи.

У результаті проведеної роботи нами були створені функціональні продукти – спреди з різним співвідношенням тваринних та рослинних жирів. Найкращими властивостями та показниками володіють спреди з жирністю 73% та 82,5% на основі солодковершкового масла жирністю 63% та 72,5% відповідно. За органолептичними показниками розроблені спреди мали привабливі споживчі характеристики: приємний зовнішній вигляд, рівномірне за всією масою забарвлення, однорідну консистенцію та природний, гармонійний смак і аромат. Фізико-хімічні показники нових спредів також відповідали вимогам ДСТУ 4445:2005 «Спреди та суміші жирів». Крім того, введення в них ЕЛМ змінював колір готового спреду. Консистенція готового продукту стала еластичнішою, при кімнатній температурі спред повільно топиться та легко намазується на поверхню. ЕЛМ пом'якшував жировий смак одержаних спредів.

За результатами проведених досліджень представлена методика одержання нових функціональних продуктів-спредів з підвищеними якісними характеристиками, які містять незамінні жирні кислоти, комплекс вітамінів, легко засвоюються організмом людини для виробництва продуктів здорового харчування. Оптимізовано склад інгредієнтів для одержання спредів. Використані олії лляного та гарбузового насіння з цінними корисними властивостями для людського організму як складова рослинного жиру в представлених функціональних продуктах. Застосування водного екстракту лляної макухи покращувало смакові властивості продуктів. Проведений комплекс досліджень фізико-хімічних та органолептичних властивостей з побудованими профілограми свідчать про відповідність отриманих продуктів ДСТУ та дозволив підібрати їх оптимальні рецептури.

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

вперше в Україні розпочинає
набір на нову освітню програму

ХАРЧОВА ХІМІЯ ТА ЕКСПЕРТИЗА

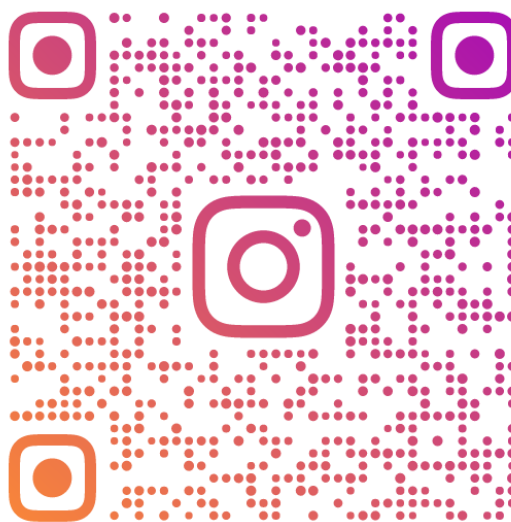
СПЕЦІАЛЬНІСТЬ 102 ХІМІЯ

ОБРАВШИ ЦЮ ОСВІТНЮ ПРОГРАМУ ВИ ЗМОЖЕТЕ:

- отримати якісну інженерну освіту, де основна увага приділяється хімії харчових та косметичних продуктів, біології, фізіології та психології харчування, методам експертизи, аналізу та визначення якості продуктів харчування
- дізнатись про розроблення, виробництво та споживання продуктів харчування, нормативні документи та вимоги щодо експертизи та аналізу харчових продуктів, косметичних засобів та інших споживчих товарів
- пройти виробничу практику на підприємствах харчової та парфумерно-косметичної промисловості України та в науково-дослідних установах США, Німеччини, Польщі
- продовжити навчання у магістратурі та аспірантурі після закінчення чотирирічного бакалаврського освітнього рівня
- навчатись одночасно у Львівській політехніці та закордоном за програмою подвійних дипломів, оскільки освітня програма «Харчова хімія та експертиза» максимально адаптована до аналогічних програм європейських університетів
- працювати на підприємствах харчової, косметичної, хімічної промисловості, у контролювальних органах, науково-дослідних установах тощо в Україні та закордоном

За додатковою інформацією
звертайтеся за тел.:
(067) 672 9650,
(066) 302 7921

або на кафедру органічної
хімії: Львів, пл. Св. Юра, 3/4,
каб. 204
e-mail: okh.dept@lpnu.ua
тел. (032) 258 2550
<https://lpnu.ua/oh>



@ORGHIM.NULP

LIST OF AUTHORS

Agustin Rios de Anda	86	Natalia Janiszewska	40
Anatolii Borysiuk	49	Nataliia Galatenko	66
Baran N.	100	Natalya Bukartyk	49
Barbara Orzechowska	40	Nazarenko V.	63
Bardadym Yu.	67	Nechaeva L. Yu.....	57
Bei I. M.	68	Oleh Shevchuk	49
Budzinska V. L.....	68	Olga Grigoryeva.....	86
Cieřlik A.....	20	Olga Starostenko	86
Cortez Guzman K.....	41	Pavlov V.O.....	62
Daniel Grande	86	Peretyatko T.	17, 18
Davydenko B. V.....	122	Povorozniuk V.B.....	62
Demchuk Z.	41	Pyshna D. B.	25
Demchyna O. I.	46	Raszkowska-Kaczor A.....	74
Denisenko V.D.	57	Rita Rozhnova.....	66
Diana Shulzhenko	86	Rozhnova R.A.....	57
Dulebova L.	98	Saito T.	41
Fainleib A. M.	92	Saleba L.V.....	122
Gajdoř I.	100	Saribyeikova Y.G.....	122
Galatenko N.A.....	57	Semeniuk I.	17, 18
Glushchenko A.	63	Seminog V.	69
Gorak Y. I.....	25, 30	Seminog V. V.....	70
Goridko T. M.....	65	Shekera O. V.	65
Grande D.	92	Shevchenko D. S.....	25
Grigoryeva O. P.....	92	Shevchenko V.	63
Grytsenko O.	99	Shulzhenko D. M.	92
Grytsenko O. M.....	74	Slisenko O. V.	68
Grytsenko T.....	100	Sobechko I. B.....	25, 30
Hun D.	41	Starostenko O. M.	92
Jakub Rysz.....	40	Stetsyshyn Y.	17, 18
Joanna Raczkowska.....	40	Studzinsky S.L.	62
Kamil Awsiuk	40	Sverdan K.....	17, 18
Kostiuk R. R.	30	Svitlana Tymetska.....	40
Krasynskyi V.....	99	Taranenko S.	17, 18
Krasynskyi V. V.....	74	Tetiana Vislohuzova	66
Kravchenko V.V.....	62	Tkachenko I.	63
Kravchuk R.	63	<u>Victor Bogatyrov</u>	66
Kucherenko A. N.....	98	Viktor Tokarev	49
Kurioz Yu.....	63	Vitalii Serdiuk.....	49
Kuznetsova M. Ya.....	98	Wnuk D.	20
Malinowski R.	74, 99	Yevchuk I. Yu.	46
Mariia Galaburda.....	66	Zhyhailo M. M.	46
Melnyk Y.....	17, 18	Alexander Fainleib.....	86
Michalik M.....	20	Авдієнко Т. М.	107
Mokrinska O.V.....	62	Андрійчук Юлія	14
Moravskyi V.....	99	Антоненко О.	47
Moravskyi V. S.	74, 98	Бабкіна Н.....	47
Motailo O. V.	65	Баглий О. О.....	113
Muzhev V.....	69	Безродна Т.....	47
Muzhev V. V.....	65, 70	Безродний В.....	47
Myshak V.	69	Білявська Л. О.....	64
Myshak V. D.	70		

Бойко І. О.	28	Корчак Б. О.	75, 77
Борис І. В.	135	Костенко Марія	44
Борисенко А. Ю.	115	Косянчук Л.	47
Бостан К. І.	116	Коток В. А.	115
Бровко О. О.	97	Котурлаш М. І.	118
Бровко О. О.	54	Кочетова Я. В.	61
Будішевська О. Г.	13	Кочубей В. В.	13
Булко О. В.	31	Кравченко В. В.	96
Бусько Н. А.	61	Крацалік Мілан.	44
Варваренко С. М.	43	Крулікевич М. М.	117
Варгалюк В. Ф.	35	Крупа М. І.	111
Васильєв В. П.	101, 135	Кузнецова К. І.	37
Вашкевич О. Ю.	123	Курасова Ю. Д.	35
Волнянська О. В.	113, 124	Кут Д. Ж.	34
Воробець М. М.	118, 126	Кут М. М.	34
Воронов А.	45	Кухар О. М.	75
Воронов Андрій.	12	Лабяк О. В.	114
Вортман М. Я.	64	Левицький Б. В.	58
Вринчану Н. О.	28	Лемешко В. М.	64
Гавкалюк В. О.	101	Липко Ю. В.	29
Гаргай Х.	45	Литвиненко О. А.	21
Гевусь О. І.	11, 37	Ліщинський О. Р.	102
Гнатюк Р. П.	134	Льошина Л. Г.	31
Горак Ю. І.	26	Майкович О. В.	43
Горбач Л. А.	97	Малишева Т. Л.	50
Грищенко В. К.	61	Масюк А. С.	58
Гуменна М. А.	90, 91	Мельник Ю. Я.	103, 104
Давискиба П. М.	61	Миргородська-Терентьева В. Д.	112
Демчук Зоряна	12	Мироняк М. О.	48, 113, 114, 124
Джуза О. В.	82	Мілюкін М. В.	15, 125
Дзіняк Б. О.	128	Мірошніченко А. В.	135
Дзюба Я. С.	119	Мокринська О. В.	90, 96
Дідух В. С.	115	Музичка Л. В.	28
Дійчук В. В.	116	Нагурський А. О.	77
Домніч Богдан.	12	Ніколенко М. В.	48, 107, 111, 112, 113, 114, 124
Дончак В.	8, 45	Носова Н. Г.	43
Дончак В. А.	13, 42	Огар Г. О.	105
Допіра А. Ю.	109	Огороднік М. Я.	26
Доскалюк Наталія.	14	Олефір А. В.	77
Житнецький І. В.	127	Онисько М. Ю.	34
Іванух О. О.	103, 104	Оробчук О. М.	77, 134
Іщенко О. О.	96	Осокін Є. С.	35
Каменева Т. М.	79	Остапів Д. Д.	43
Кац А. А.	48, 113, 114	Павлов В. О.	90, 91
Кечур Д. І.	58	Панченко Ю. В.	101, 135
Кір'янчук Василина	12	Пасетто П.	43
Кічура Д. Б.	128, 131	Пиш'єв С. В.	29, 59, 75
Кобаса І. М.	118, 126	Плошенко А. Р.	123
Кобріна Л. В.	82	Поворознюк В. Б.	91
Коваленко В. Л.	48, 109, 115	Подобій О. В.	15, 125
Копач Василина.	14	Полонський В. А.	35
Коптева Г. Є.	64	Полунін Єгор.	12
Коптева Ж. П.	64		

Полножин І. П.	29	Студзинський С. Л.	90, 91, 96
Прилуцька Є. О.	48	Субтельний Р. О.	128
Присяжний Ю. В.	59	Тарасюк О. П.	31, 79, 82
Приходько К. І.	107	Токар О. Г.	111
Ріпак Л.	8	Токарев В. С.	101, 105
Рогальський С. П.	31, 79, 82	Токарева М. О.	105
Руденко А. В.	64	Толстов О. Л.	50
Руднева К. Є.	29	Третяк В. В.	64
Рябов С. В.	82	Фальченко З. В.	61
Савченко І. О.	96	Флейчук Р. І.	37
Самарик В. Я.	43	Фрис Х. О.	134
Самойленко Т. Ф.	54	Халавка Юрій	14
Саприкіна Є. О.	114	Храмцова Д. В.	115
Семенюк І. В.	104	Чабанок О. О.	115
Сергеева Т. А.	97	Чеботар А.	45
Сергій РЯБОВ.	16	Чіпко Т. А.	59
Сетьєн Кристен.	12	Чобіт М. Р.	101, 135
Синенко Т. П.	119	Чорноус Віталій.	10
Скіртач А.	102	Чубірка Є. М.	117
Скорохода В. Й.	103, 104	Чубірка Н. П.	117
Смолій О. Б.	28	Чуприна М. Г.	96
Собечко І. Б.	26	Шевцова Тетяна	12
Солодуха Г. А.	91, 96	Шевченко В. В.	64, 90, 91
Стаховська А. Р.	21	Шевчук Олег.	12
Стецишин Ю.	45	Шимборська Я. А.	42
Стецишин Ю. Б.	42, 102	Ярова Н. В.	54
Стецишин Юрій.	44	Ященко Л. М.	54