

АННОТАЦИЯ ПО ПРОЕКТУ

Государственный контракт № 14.740.11.0909 от 29 апреля 2011 г.

Тема: «Создание сенсорных и фоточувствительных нанокomпозиционных материалов на основе наноструктурированных полимерных матриц, полученных путем модификационной вытяжки полимеров в присутствии физически активных жидких сред по механизму крейзинга, и исследование их основных сенсорных характеристик»

Исполнитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Ключевые слова: модификационная вытяжка, механизм крейзинга, физически активные жидкие среды, аморфные стеклообразные и полукристаллические полимеры, нанопористые полимерные матрицы, сенсорные целевые добавки, структура и свойства

1. Цель проекта

1.1. Реализованный проект направлен на обеспечение развития устойчивого и эффективного взаимодействия с российскими учеными, работающими за рубежом, закрепление их в российской науке и образовании, использование их опыта, навыков и знаний для развития отечественной системы науки, образования и высоких технологий. Целью выполнения ПНИР являлось создание нового класса сенсорных и фоточувствительных нанокomпозиционных полимерных материалов с уникальными характеристиками на основе широкого круга наноструктурированных полимерных матриц путем проведения крейзинга в присутствии физически активных жидких сред при иммобилизации сенсорной добавки в структуре полимера. Выполнение ПНИР должно обеспечивать достижение научных результатов мирового уровня, подготовку и закрепление в сфере науки и образования научных и научно-педагогических кадров, формирование эффективных и жизнеспособных научных коллективов.

1.2. Цель выполнения ПНИР заключалась в создании нового класса сенсорных и фоточувствительных нанокomпозиционных полимерных материалов с уникальными характеристиками на основе широкого круга наноструктурированных полимерных матриц путем проведения крейзинга в присутствии физически активных жидких сред при иммобилизации сенсорной добавки в структуре полимера. В результате выполнения проекта показано, что модификационная вытяжка по механизму крейзинга аморфных стеклообразных и полукристаллических полимеров в присутствии жидких физически активных сред, содержащих растворенную добавку, является универсальным методом введения низкомолекулярных добавок в полимер. Создан новый класс сенсорных и фоточувствительных нанокomпозиционных полимерных материалов на основе промышленно выпускаемых в виде пленок и волокон крупнотоннажных полимеров с контролируемым и стабильным сенсорным откликом на аналит путем модификационной вытяжки полимеров по механизму крейзинга. В ходе выполнения проекта установлены научные и деловые взаимоотношения с сотрудниками лаборатории биофизики и биоанализа (University College Cork, Ирландия), что позволило перенять опыт научной работы за рубежом.

2. Основные результаты проекта (этапа проекта)

1) В результате проведенных исследований в рамках данного проекта выявлены основные преимущества метода модификационной вытяжки полимеров по механизму крейзинга в присутствии физически активных жидких сред для создания сенсорных и фоточувствительных материалов с ценными функциональными характеристиками. В работе подробно изучен процесс получения нанопористых полимерных материалов на основе аморфных стеклообразных и

полукристаллических полимеров как нанопористых матриц и субстратов, а также исследован процесс введения низкомолекулярных функциональных добавок в аморфные стеклообразные и полукристаллические полимеры и предложен механизм проникновения и иммобилизации добавок в нанопористой структуре полимера. Изучены характеристики полученных наноконпозиционных полимерных материалов, содержащих функциональные сенсорные добавки на основе красителей порфиринового ряда, а также исследована стабильность такого рода наноконпозиционных материалов; предложены пути оптимизации их функциональных свойств для получения нанопористых полимерных субстратов и фоточувствительных наноконпозиционных материалов со стабильными характеристиками за счет проведения дополнительной обработки после проведения модификационной вытяжки полимеров по механизму крейзинга.

2) В ходе выполнения проекта созданы наноконпозиционные фоточувствительные сенсорные материалы на основе аморфных стеклообразных и полукристаллических полимеров, которые отличаются высокими механическими характеристиками, поскольку в процессе крейзинга происходит ориентационная вытяжка и упрочнение полимера. В качестве кислород-чувствительной добавки использовали красители порфиринового ряда. В качестве образца сравнения использовали традиционно приготовленный сенсор на основе полистирола (ПС). Показано, что наноконпозиционные фоточувствительные сенсорные материалы на основе крейзованных полимеров по интенсивности фосфоресценции и сдвигу фаз сравнимы с характеристиками лучших сенсоров на основе ПС, а механические характеристики и стабильность полученных материалов превышают показатели современных аналогов. Более того, характеристики сенсоров на основе крейзованных полимеров при испытаниях на воздухе оказывается существенно выше таковых сенсоров на основе ПС. Таким образом, созданные при выполнении проекта наноконпозиционные фоточувствительные сенсорные материалы на основе крейзованных полимеров и порфириновых красителей по своим сенсорным характеристикам по чувствительности к кислороду не уступают мировым аналогам.

3) Предложен новый метод физической модификации полимеров и создания сенсорных и фоточувствительных материалов на основе промышленных полимерных пленок путем деформирования полимеров в жидких средах по механизму крейзинга. Проведение ориентационной вытяжки по механизму крейзинга в жидких средах, содержащих растворенные добавки, сопровождается проникновением жидкой среды вместе с растворенной добавкой в формирующуюся нанопористую структуру полимера и последующей иммобилизацией добавки в пористой структуре. В отличие от традиционных методов введения функциональных добавок в полимеры данный подход значительно расширяет ассортимент вводимых добавок, поскольку для введения функциональной добавки в полимер не требуется наличия термодинамической совместимости между полимером и добавкой. Введенная добавка присутствует в полимере в высокодисперсном наноразмерном состоянии, что обеспечивает требуемый сенсорный отклик и гарантирует отсутствие агрегации добавки. Параметры такого рода уникальной пористой структуры зависят от условий проведения вытяжки по механизму крейзинга, что дает возможность их направленного регулирования для создания наноконпозиционных сенсорных материалов с необходимыми функциональными характеристиками.

4) В ходе выполнения проекта показано, что крейзинг полимеров в физически активных жидких средах является универсальным методом создания нового класса сенсорных наноконпозиционных полимерных материалов на основе высокопористых полимерных матриц в виде пленок и волокон, за счет иммобилизации сенсорных добавок в высокодисперсном состоянии в структуре полимера. Преимущества метода модификационной вытяжки полимеров по механизму крейзинга как эффективного способа введения функциональной добавки, позволяют вводить не только одну добавку, но и комбинацию добавок. С точки зрения создания сенсоров данный подход дает возможность одновременного введения, например, функциональной сенсорной добавки и второго компонента, усиливающего сенсорный отклик целевой добавки, или

вязкой среды, обеспечивающей подвижность добавки и усиление ее сенсорного отклика. Модификационная вытяжка полимеров по механизму крейзинга дает возможность эффективно контролировать концентрацию активной функциональной сенсорной добавки в полимере. К преимуществам модификационной вытяжки по механизму крейзинга для введения функциональных добавок следует отнести возможность создания нанокпозиционных материалов как с открытой пористостью для обеспечения свободного доступа аналита к добавке, так и материалов с залеченной пористостью после стадии коллапса высокодисперсной нанопористой структуры крейзов с полностью иммобилизованной в структуре полимера функциональной добавкой.

Получен новый класс сенсорных материалов на основе крейзованных полимерных матриц, отличающийся высоким уровнем стабильности, в том числе стабильностью формы, неизменностью сенсорных характеристик в течение длительного времени и устойчивостью к воздействию химических сред и температуры. Исследования сенсорных характеристик такого рода стабилизированных систем показывают, что в этом случае удается достичь полного сохранения сенсорных характеристик, так как обеспечивается полная стабильность формы материалов.

Созданные сенсорные и фоточувствительные нанокпозиционные материалы на основе аморфных стеклообразных и полукристаллических полимеров по своим сенсорным характеристикам являются конкурентоспособными на мировом рынке аналогичной продукции.

3. Назначение и область применения результатов проекта (этапа проекта)

1) Полученные результаты важны для развития фундаментальных научных направлений, связанных с особенностями протекания пластической деформации промышленно выпускаемых крупнотоннажных полимеров в виде пленок и волокон в присутствии жидких физически активных сред по механизму крейзинга. Результаты ПНИР позволяют определить подходы к созданию нового класса сенсорных нанокпозиционных материалов на основе наноструктурированных полимерных матриц и к моделированию процессов захвата и иммобилизации молекул добавки в нанопористых материалах с высокоразвитой поверхностью. Полученные результаты представляют интерес для научных и научно-педагогических коллективов в области изучения структуры и свойств полимерных материалов и нанокпозитивов на их основе.

2) Полученные фоточувствительные и сенсорные нанокпозиционные материалы могут быть использованы в аналитических приборах, способных точно определять концентрацию вредных или любых других веществ, что отвечает современным запросам и требованиям по охране окружающей среды, контролю химического состава и безопасности продуктов, сырья и отходов производства, а также в медицине, биотехнологии и пищевой промышленности при оптическом определении кислорода. Результаты ПНИР могут быть востребованы коллективами разработчиков аналитических приборов нового поколения, отвечающих современным требованиям охраны окружающей среды.

3) Разработка метода крейзинга и создание сенсорных и фоточувствительных материалов с его использованием проводятся для модификации выпускаемых в настоящее время промышленностью полимерных пленок и волокон на основе полиэфиров и полиолефинов и придания им новых функциональных свойств. Реализация данного метода возможна на существующем промышленном оборудовании для ориентационной вытяжки полимерных пленок и волокон при его незначительной модификации. В технологии данный процесс модификационной вытяжки как способа введения функциональной добавки может быть осуществлен на традиционно используемом оборудовании для ориентационного упрочнения полимеров при проведении его незначительной модификации за счет включения в

технологическую схему ванны с физически активной промотирующей крейзинг жидкой средой, содержащей растворенную добавку. Данный способ модификации полимерных пленок и волокон и придания им новых функциональных свойств не приведет к существенному увеличению их цены.

4) Созданные нанокomпозиционные фоточувствительные сенсорные материалы на основе крейзованных полимеров представляют несомненный для решения актуальных задач по охране окружающей среды, контролю химического состава и безопасности продуктов, сырья и отходов производства, улучшения качества жизни. Сенсорные материалы, полученные путем модификационной вытяжки полимеров в присутствии физически активных жидких сред по механизму крейзинга, в полной мере отвечают предъявляемым в настоящее время требованиям к такого рода материалам по фоточувствительности и сенсорному отклику на присутствие аналита, в том числе в низких концентрациях, с высокой стабильностью свойств во времени, высокими механическими характеристиками.

5) Коммерциализация проектом не предусмотрена

б) В ходе выполнения данной поисковой научно-исследовательской работы результаты интеллектуальной деятельности (РИД) не созданы.

Созданные сенсорные материалы могут быть востребованы на рынке разработчиков аналитических приборов для определения концентрации вредных или других веществ в окружающей среде, контролю химического состава и безопасности продуктов, сырья и отходов производства, а также в медицине, биотехнологии и пищевой промышленности при оптическом определении кислорода.

4. Достижения молодых исследователей – участников Проекта (этапа проекта)

В проекте принимал участие молодой исследователь Рухля Екатерина Геннадьевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова. При ее непосредственном участии выполнены экспериментальные работы по изучению процесса получения нанопористых полимерных материалов на основе аморфных стеклообразных полимеров как нанопористых матриц и субстратов, исследован процесс введения низкомолекулярных функциональных добавок в аморфные стеклообразные полимеры и предложен механизм проникновения и иммобилизации добавок в нанопористой структуре полимера, а также получены сенсорные нанокomпозиционные материалы на основе аморфных стеклообразных полимеров. В настоящее время планируется дальнейшее участие Е.Г. Рухля в научной работе по данному направлению, поскольку полученные молодым сотрудником научные результаты соответствуют мировому уровню и свидетельствуют о значительно возросшей во время выполнения проекта под руководством профессора Папковского Д.Б. и член-корр. РАН, профессора Волынского А.Л. научной квалификации.

В течение всего срока реализации проекта в работе принимал участие аспирант физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова – Ерофеев Александр Сергеевич. Под руководством профессора Папковского Д.Б. и чл.-корр. РАН Волынского А.Л. и при непосредственном участии Ерофеева А.С. были отработаны уникальные методики визуализации нанопористой структуры полимерных материалов, полученных модификационной вытяжкой по механизму крейзинга, в том числе с помощью прямых структурных микроскопических наблюдений с помощью современного метода атомной силовой микроскопии, исследована пористая структура, образующаяся при деформировании стеклообразных аморфных и полукристаллических полимеров по механизму крейзинга в физически активных жидких средах.

5. Опыт закрепления молодых исследователей – участников Проекта(этапа проекта) в области науки, образования и высоких технологий

В течение всего срока реализации проекта в работе принимала участие студентка химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова - Иноземцева Маргарита Николаевна. В настоящее время она учится на 5 курсе, с 1 октября 2012 г. зачислена на ставку инженера кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета.

В течение всего срока реализации проекта в работе принимал участие аспирант физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова – Ерофеев Александр Сергеевич. Срок окончания аспирантуры - апрель 2013 г. После защиты кандидатской диссертации Ерофеев А.С. планирует продолжить свою научную деятельность в данном перспективном научном направлении. Работа в рамках данного проекта и оказываемая финансовая поддержка позволила молодому ученому принять решение не оставлять научную деятельность, а продолжить работу в МГУ имени М.В. Ломоносова и закрепиться в качестве научного сотрудника. Руководство кафедры высоко оценило работу Ерофеева А.С. при выполнении данного контракта и рассматривает в настоящее время возможность выделения ему постоянной ставки.

6. Перспективы развития исследований

1) В настоящее время новых исследовательских партнерств нет. НОЦ в проектах по 7-ой рамочной программе не участвует.

2) В настоящее время у научного коллектива имеются проекты РФФИ:

- РФФИ 12-03-31174мол_а «Гидродинамические свойства растворов полиэтиленоксида различной молекулярной массы и их влияние на механизм транспорта макромолекул в нанопористые полимерные матрицы», 2012-2013 гг.
- РФФИ 11-03-00699 «Новый подход к созданию гибридных органо-неорганических нанокompозитов с полимерной матрицей», 2011-2013 гг.
- РФФИ 12-03-00338-а «Структура полимеров, деформированных в жидких средах по механизму делокализованного крейзинга, а также нанокompозитов и полимер-полимерных смесей на их основе», 2012-2013 гг.

3) Выполнение данного проекта при непосредственном руководстве профессора Папковского Д.Б., University College Cork (Ирландия) и сотрудничестве с возглавляемой им научной группой лаборатории биофизики и биоанализа факультета биохимии позволило провести исследования на высоком мировом уровне, что несомненно способствует высокоэффективному развитию в России технологий в области исследования, а также выходу российской продукции на региональные и глобальные рынки. Данный научный коллектив университета Cork University College имеет большой опыт выхода создаваемой им продукции на мировой рынок и несомненно заинтересован в поиске компании для дальнейшего развития данной ПНИР и в технологической разработке сенсорных и фоточувствительных нанокompозиционных материалов на основе наноструктурированных полимерных матриц, полученных путем модификационной вытяжки полимеров в присутствии физически активных жидких сред по механизму крейзинга.

7. Вклад приглашенного руководителя в проект(этап проекта)

Приглашенный руководитель - профессор, к.х.н. Папковский Д.Б. (Associate Professor, University College Cork, Ирландия) участвовал в постановке задач данного проекта и в

определении основных направлений исследований, а также в соответствии с его рекомендациями были сформулированы требования к конечным характеристикам полимерных матриц для последующей иммобилизации целевых добавок и создания фоточувствительных сенсорных материалов на их основе. На начальном этапе выполнения проекта под руководством профессора Папковского Д.Б. был проведен направленный поиск и анализ полимерных материалов для создания конкурентоспособных на мировом уровне наноконпозиционных сенсорных фоточувствительных материалов, способных по своим характеристикам соответствовать или превзойти существующие мировые аналоги.

В ходе выполнения работы профессор Папковский Д.Б. принимал непосредственное участие в проведении проекта во время своих визитов в Россию. Прямые контакты с коллективом научной группы участников данного проекта и длительные научные дискуссии с чл.-корр.РАН, профессором Волынским А.Л. позволили провести выполнение проекта на высоком мировом уровне, а кроме того, проводимые в рабочем порядке научные семинары по состоянию дел мировой науки позволили значительно повысить общую научную квалификацию сотрудников. Открытая манера проведения данного проекта способствовала установлению научных, деловых, а также дружеских взаимоотношений с сотрудниками лаборатории биофизики и биоанализа факультета биохимии (University College Cork, Ирландия) и позволила перенять опыт научной работы за рубежом. Важным фактором для успешного выполнения проекта является и предоставленный сотрудникам с российской стороны доступ ко всем современным источникам научной информации, что позволило значительно расширить горизонты для российской науки.

В течение всего времени выполнения проекта, когда приглашенный руководитель профессор Папковский Д.Б. находился в Ирландии, все получаемые текущие экспериментальные результаты еженедельно обсуждались на совместных специально организованных web-семинарах. Таким образом, организация и проведение web-семинаров и конференций в режиме on-line с приглашенным руководителем являлась неотъемлемой частью в течение всего срока выполнения поисковых научно-исследовательских работ. В таких совместных семинарах были не только определены пути достижения заявленных в проекте целей и сделаны выводы о необходимости направленной модификации полимерных пленок и волокон для создания высокоэффективных сенсорных материалов на их основе (определен необходимый диапазон пористости таких материалов и диаметров пор), но и проводились острые научные дискуссии по различным научным направлениям. Определены пути направленного регулирования параметров пористой структуры и морфологии (классический и делокализованный крейзинг) полимеров. Для современных наноконпозиционных сенсорных материалов необходимыми являются высокие показатели стабильности функциональных характеристик и механических свойств. В результате совместных обсуждений на конференциях в режиме on-line был сделан вывод о необходимости получения стабильной полимерной матрицы. В ходе выполнения экспериментальных работ в соответствии с рекомендациями профессора Папковского Д.Б. предложены подходы для повышения стабильности характеристик нанопористых полимерных матриц на основе полиолефинов – полиэтилена высокой плотности. Показано, что модификационная вытяжка аморфных стеклообразных и полукристаллических полимеров по механизму крейзинга открывает широкие перспективы для введения и иммобилизации различного рода сенсорных добавок в полимеры как фундаментальной основы создания высокоэффективных сенсорных материалов.

Анализ полученных экспериментальных данных позволил предложить научно обоснованные рекомендации для получения высокопористых полимерных субстратов для создания сенсорных высокопористых полимерных матриц. На основании проведенных фундаментальных научных исследований предложены методы предотвращения обратимой деформации и повышения стабильности формы такого рода систем. Показано, что стабильность наноконпозиционных систем на основе крейзованных полимеров с введенными фоточувствительными красителями порфиринового ряда полностью определяется стабильностью нанопористой матрицы.

Совместная работа под руководством профессора Папковского Д.Б. позволила проводить испытания образцов на современном оборудовании университета University College Cork. Так, приглашенный руководитель сам лично проводил тестирование новых сенсорных материалов

методами флуоресцентной спектроскопии с временным разрешением и фазовой флуорометрии, а также измерения времен жизни фосфоресценции. При его непосредственном участии его сотрудниками были проведены исследования нового класса сенсорных материалов методами флуоресцентной микроскопии. Приглашенный руководитель принимал непосредственное участие в рН калибровке в различных условиях (температура, газовая и жидкая фазы) и в тестировании и анализе прототипных сенсорных материалов в реальных условиях эксплуатации.

Во время своего последнего визита в Россию профессор Папковский Д.Б. провел научный семинар не только для участников проекта, но и для всех сотрудников кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова. Однако, планируемый на заключительном этапе 4 проекта финальный семинар по объективным причинам был проведен в режиме on-line 25 сентября 2012 г., на котором с докладом по полученным в ходе выполнения ПНИР научным результатам выступил приглашенный руководитель. С российской стороны в нем принимали участие научная группа под руководством чл.-корр. РАН профессора Волынского А.Л. (лаборатория структуры и механики полимеров кафедры химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова), а также другие сотрудники кафедры высокомолекулярных соединений. Этот семинар позволил в конечном виде представить все достижения данного проекта и сформулировать основные выводы, актуальность и научную новизну. Были отработаны уникальные методики визуализации нанопористой структуры полимерных материалов, полученных модификационной вытяжкой по механизму крейзинга, в том числе с помощью прямых структурных микроскопических наблюдений современным методом атомной силовой микроскопии. Данный проект был высоко оценен ведущими учеными кафедры такими как, заведующий кафедрой чл.-корр. РАН, профессор Зезин А.Б., д.х.н. Ярославов А.А. В своих выступлениях они не только отметили уникальность полученных результатов и их технологическую перспективность, но и высоко оценили возможность и эффективность наноконпозиционных сенсорных и фоточувствительных материалов путем проведения модификационной вытяжки широкого круга полимеров по механизму крейзинга, высказали удовлетворение проведения такого рода совместных исследований.

Участники семинара с ирландской стороны в своих выступлениях дали высокую оценку полученным научным результатам, подтвердили приоритет российских ученых в создании нового класса, высказали удовлетворение состоявшимся сотрудничеством и выразили готовность продолжать и в дальнейшем совместные работы с российскими учеными в данном научном направлении.

Необходимо подчеркнуть, что уникальность выполнения ПНИР в рамках данного проекта обусловлена не только тем, что в нем принимали участие ученые из России и Ирландии, но также и тем, что проект был выполнен на стыке двух научных направлений – ведущей российской научной школы по структурной механике полимеров и научной группы лаборатории биофизики и биоанализа факультета биохимии университета University College Cork, имеющей неограниченный опыт и международный авторитет в области люминесцентной спектроскопии и создания высокочувствительных сенсорных датчиков.

Руководитель работ (приглашенный
исследователь), к.х.н., профессор

_____ Д.Б.Папковский

Ответственный исполнитель проекта,
Гл.науч.сотр., д-р хим. наук,
профессор, чл.-корр РАН

_____ А.Л.Волынский А.Л.

Проректор МГУ

_____ В.Е.Подольский

«__» _____ 2012 г.
М.П.