

ИЗВЕСТИЯ

Волгоградского
государственного
технического
университета

ISSN 1990-5297



Серия

Химия и технология элементоорганических
мономеров и полимерных материалов

16+

№ 4 (214)
2018

Главный редактор научного журнала
«Известия Волгоградского государственного технического университета»
академик РАН, профессор, доктор химических наук,
президент Волгоградского государственного технического университета (ВолгГТУ)
И. А. НОВАКОВ

Редакционная коллегия:

Байбурин В. Б., д-р физ.-мат. наук, проф., академик РАЕН, засл. деятель науки РФ,
Саратовский государственный технический университет (г. Саратов, Россия)
Безъязычный В. Ф., д-р техн. наук, проф.,
Рыбинский государственный авиационный технический университет им. П. А. Соловьева (г. Рыбинск, Россия)
Бодров В. Н., д-р, проф., Университет прикладных наук (г. Берлин, Германия)
Бребельс А., PhD, доцент факультета инженерных наук университета г. Левена (г. Левен, Бельгия)
Буренин А. А., чл.-корр. РАН, Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН
(г. Комсомольск-на-Амуре, Россия)
Голованчиков А. Б., д-р. техн. наук, проф. ВолгГТУ
Гринберг Б. А., д-р физ.-мат. наук, Институт физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург, Россия)
Гуревич Л. М., д-р техн. наук, доц. ВолгГТУ
Добрушин Л. Д., д-р техн. наук, Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины (г. Киев, Украина)
Злотин С. Г., д-р хим. наук, проф., Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (г. Москва, Россия)
Иванов А. М., д-р техн. наук, проф.,
Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ, г. Москва, Россия)
Иващенко Н. А., д-р техн. наук, проф., засл. деятель науки РФ, МГТУ им. Н. Э. Баумана (г. Москва, Россия)
Королев А. В., д-р техн. наук, проф., Саратовский государственный технический университет (г. Саратов, Россия)
Кузьмин С. В., д-р техн. наук, проф. ВолгГТУ
Кураев А. А., д-р физ.-мат. наук, проф., Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
(БГУИР, г. Минск, Республика Беларусь)
Лысак В. И., академик РАН, засл. деятель науки РФ, д-р техн. наук, проф. ВолгГТУ
Марков В. А., д-р техн. наук, проф., Московский государственный технический университет
(МГТУ) им. Н. Э. Баумана (г. Москва, Россия)
Мертен Клеменс, д-р техн. наук, проф. Universität Stuttgart Institut für Chemische Verfahrenstechnik
(г. Штутгарт, Германия)
Навроцкий А. В., д-р хим. наук, проф. ВолгГТУ
Нижегородцев Р. М., д-р экон. наук, Институт проблем управления им. В. А. Трапезникова РАН (г. Москва, Россия)
Пай В. В., д-р физ.-мат. наук, Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН (г. Новосибирск, Россия)
Поляничков Ю. Н., д-р техн. наук, проф. ВолгГТУ
Пустовойт В. Н., д-р техн. наук, проф., засл. деятель науки РФ, Донской государственный технический университет
(г. Ростов-на-Дону, Россия)
Русинов В. Л., чл.-корр. РАН, Химико-технологический институт Уральского федерального университета
(ХТИ УрФУ, г. Екатеринбург, Россия)
Рыбин В. В., чл.-корр. РАН, д-р физ.-мат. наук, проф.,
Санкт-Петербургский политехнический университет (г. Санкт-Петербург, Россия)
Трюэль Жан-Луи, д-р экон. наук, проф., Университет «Париж-12», Сорбонна, Франция,
вице-президент Международного клуба экономистов «Круг Кондратьева»
Тхай Куанг Винь, д-р философии, Институт информационных технологий (г. Ханой, Вьетнам)
Федянов Е. А., д-р техн. наук, проф. ВолгГТУ
Фролов В. А., д-р техн. наук, проф., МАТИ – Российский государственный технологический университет
им. К. Э. Циолковского (г. Москва, Россия)
Шарипов В. М., д-р техн. наук, проф.,
Московский государственный технический университет (МАМИ, г. Москва, Россия)
Шаховская Л. С., д-р экон. наук, проф. ВолгГТУ
Шеин А. Г., д-р физ.-мат. наук, проф. ВолгГТУ
Щербачков М. В., д-р техн. наук, проф. ВолгГТУ

Серия
«ХИМИЯ
И ТЕХНОЛОГИЯ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
МОНОМЕРОВ
И ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ»

ИЗВЕСТИЯ



ВОЛГОГРАДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Журнал входит в перечень утвержденных ВАК РФ изданий для публикации трудов соискателей ученых степеней

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

Председатель

Новаков И. А., академик РАН

Бахтина Г. Д., д.х.н., проф.

Брель А. К., д.х.н., проф.

(ВолгГМУ, г. Волгоград)

Ваниев М. А., д.т.н., доц.

Бутов Г. М., д.х.н., проф.

Дербишер В. В., д.х.н., проф.

Желтобрюхов В. Ф., д.т.н., проф.

Злотин С. Г., д.х.н., проф.

(ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН,

г. Москва).

Зотов Ю. Л., д.х.н., проф.

Каблов В. Ф., д.т.н., проф.

Кейбал Н.А., д.т.н., профессор

Навроцкий А. В., д.х.н., проф.

(зам. председателя);

Навроцкий В. А., д.х.н., проф.

Навроцкий М. Б., д.х.н., доц.

Новопольцева О. М., д.т.н.,

профессор

Орлинсон Б. С., д.х.н., проф.

Попов Ю. В., д.х.н., проф.

Рахимов А. И., д.х.н., проф.

Русинов В. Л., чл.-корр. РАН

(ХТИ УрФУ, г. Екатеринбург, Россия)

Стоянов О.В., д.т.н.,

профессор (КНИТУ, г. Казань)

Тужиков О. И., д.х.н., проф.

Чапуркин В. В., д.х.н., проф.

Шишкин В. Е., д.х.н., проф.

Шишкин Е. В., д.х.н., доц.

Зауэр Е. А., к.т.н., доц.

(ответственный секретарь).

Международный индекс журнала

ISSN 1990-5297.

Журнал распространяется
по подписке.

Индекс журнала по каталогу
Агентства «Роспечать»

для Российской Федерации –

80811(ОК+ЭК). По вопросам

подписки обращаться

в издательство.

Тел. издательства ВолгГТУ:

(8442) 24-84-06

Факс (8442) 24-84-06

otr@vstu.ru

Научный журнал
Издается с января 2004 г.
Выходит двенадцать раз в год

№ 4 (214)

Апрель 2018

УЧРЕДИТЕЛЬ:

ФГБОУ высшего образования

«Волгоградский государственный технический университет»

Адрес редакции:

Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28.

Телефон: гл. редактор – (8442) 24-80-00

E-mail: president@vstu.ru

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77–61113 от 19 марта 2015 г.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

**Авторское право на журнал в целом принадлежит Учредителю,
на отдельные статьи – сохраняется за автором**

*Перепечатка из журнала «Известия Волгоградского государственного технического
университета» категорически запрещена без оформления договора
в соответствии с действующим законодательством РФ*

*При перепечатке материалов ссылка на журнал «Известия Волгоградского
государственного технического университета» обязательна*

© Волгоградский государственный технический университет,

«Известия Волгоградского государственного технического университета», 2018

Head Editor of the scientific journal “Izvestiya VSTU”:

Novakov I. A. – Academician of RAS, Prof., Doctor of Chemistry, President of VSTU

Editorial board:

Baiburin V. B., D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Prof., Academician of RAS, Honored Scientist of the Russian Federation, State Technical University of Saratov (Saratov, Russia)

Bezyazychny V. F., D. Sc. (Engineering), Prof., Rybinsk State Aviation Technical University named after P.A. Solovyov (Rybinsk, Russia)

Bodrov V. N., D. Sc., Prof., University of Applied Sciences (Berlin, Germany)

Brebels A., PhD, Associate Prof., Faculty of Engineering Science of University of Leuven (Leuven, Belgium)

Burenin A. A., Corresponding Member of RAS, Institute of Machinery and Metallurgy of the FEB RAS (Komsomolsk-on-Amur, Russia)

Golovanchikov A. B., D. Sc. (Engineering), Prof. of VSTU

Grinberg B. A., D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Institute of Metal Physics, Ural Division of RAS (Ekaterinburg, Russia)

Gurevich L. M., D. Sc. (Engineering), Associate Prof. of VSTU

Dobrushin L. D., D. Sc. (Engineering), E.O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine (Kiev, Ukraine)

Zlotin S. G., D. Sc. (Chemistry), Prof., N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia)

Ivanov A. M., D. Sc. (Engineering), Prof., Moscow Automobile and Road Construction University (MADI) (Moscow, Russia)

Ivashchenko N. A., D. Sc. (Engineering), Prof., Honored Scientist of the Russian Federation, Bauman Moscow State Technical University (Moscow, Russia)

Korolev A. V., D. Sc., Prof., State Technical University of Saratov (Saratov, Russia)

Kuzmin S.V., D. Sc. (Engineering), Prof. of VSTU

Kurayev A. A., D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Prof., Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (BSUIR) (Minsk, Republic of Belarus)

Lysak V. I., Academician of RAS, Honored Scientist of the Russian Federation, D. Sc. (Engineering), Prof. of VSTU

Markov V. A., D. Sc. (Engineering), Prof., Bauman Moscow State Technical University (Moscow, Russia)

Merten K., D. Sc. (Engineering), Prof., Institute of Chemical Process Engineering (Stuttgart, Germany)

Navrotsky A. V., D. Sc. (Chemistry), Prof. of VSTU

Nizhegorodtsev R. M., D. Sc. (Economy), Chief research worker, Institute of Control Sciences V. A. Trapeznikov Academy of Sciences (Moscow, Russia)

Pai V. V., D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of SB RAS (Novosibirsk, Russia)

Polyanchikov Y. N., D. Sc. (Engineering), Prof. of VSTU

Pustovoit V. N., D. Sc. (Engineering), Prof., Honored Scientist of the Russian Federation, Don State Technical University (Rostov-on-Don, Russia)

Rusinov V. L., Corresponding Member of RAS, Institute of Chemical Technology of Ural Federal University (Ekaterinburg, Russia)

Rybin V. V., Corresponding Member of RAS, D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Prof., St. Petersburg Polytechnic University (St.Petersburg, Russia)

Thai Quang Vinh, D. Sc. (Philosophy), Institute of Information Technology (Hanoi, Vietnam)

Truel J.-L., D. Sc. (Economy), Prof., University Paris Est Créteil, Sorbonne, France, Vice-president of International economists club “Kondratiev Circle”

Fedyanov E. A., D. Sc. (Engineering), Prof. of VSTU

Frolov V. A., D. Sc. (Engineering), Prof., “MATI Russian State Technological University named after K.E. Tsiolkovsky” (Moscow, Russia)

Sharipov V. M., D. Sc. (Engineering), Prof., Moscow State Technical University “MAMI” (Moscow, Russia)

Shakhovskaya L. S., D. Sc. (Economy), Prof. of VSTU

Shcherbakov M. V., D. Sc. (Engineering), Prof. VSTU

Sheyin A. G., D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Prof. of VSTU

SERIES "CHEMISTRY
AND TECHNOLOGY
OF HETERO-ORGANIC
MONOMERS AND
POLYMER MATERIALS"

IZVESTIA



VOLGOGRAD STATE TECHNICAL
UNIVERSITY

The Journal is included to the list of peer-reviewed scientific journals and publications of the Higher Attestation Commission (HAC) of the RF for publishing of results of candidates for scientific degrees.

Editorial board:

Head Editor

Novakov I. A., Academician of RAS
Bakhtina G.D., Dr. of Chemistry, Prof.
Brel A.K., Dr. of Chemistry, Prof.
(VSMU, Volgograd)
Vaniev M. A., Dr. of Engineering,
Ass.Prof.
Butov G. M., Dr. of Chemistry, Prof.
Derbisher V.V., Dr. of Chemistry,
Prof.
Zheltobryukhov V.F., Dr. of Engineer-
ing, Prof.
Zlotin S.G., Dr. of Chemistry, Prof.
(IOC named after N.D. Zelinskiy
RAS, Moscow).
Zotov Yu.L., Dr. of Chemistry, Prof.
Kablov V.F., Dr. of Engineering, Prof.
Keibal N. A., Dr. of Engineering, Prof.
Navrotskit A.V., Dr. of Chemistry,
Prof. (Vice-chairman)
Navrotskiy V.A., Dr. of Chemistry, Prof.
Navrotskiy M.B., Dr. of Chemistry,
Ass.Prof.
Novopolitseva O. M., Dr. of Engineering,
Prof.
Orlinson B.S., Dr. of Chemistry, Prof.
Popov Yu.V., Dr. of Chemistry, Prof.
Rakhimov A.I., Dr. of Chemistry, Prof.
Rusinov V.L., Corr. Member of RAS,
(CTI UFU Ekaterinburg, Russia)
Tuzhikov O. I., Dr. of Chemistry, Prof.
Chapurkin V.V., Dr. of Chemistry, Prof.
Shishkin V.E., Dr. of Chemistry, Prof.
Shishkin E. V., Dr. of Chemistry,
Ass.Prof.
Stoyanov O.V., Dr. of Engineering,
Prof. (KNRTU, Kazan)
Zauer E.A., Dr. of Engineering, Ass.Prof.
(executive secretary)

International index of the journal
ISSN 1990-5297.

The journal is distributed by subscrip-
tion.

Index of the journal in the catalogue of
the Agency "Rospechat" for the Rus-
sian Federation – 80811(OK+ЭК).
Concerning subscription turn to the
editorial office.

Tel. Of VSTU editorial office:
(+7 8442) 24-84-06
Fax: (+7 8442) 24-84-06
otr@vstu.ru

Scientific journal

Published since January 2004

12 times a year

№ 4 (214)
April
2018

FOUNDER:
FSBEI of Higher Education
"Volgograd State Technical University"

Editorial office address:
Volgograd, Lenin avenue, 28.
Tel.: Head Editor – (+7 8442) 24-80-00
E-mail: president@vstu.ru

The journal is registered at the Federal Service on Control in the Sphere of Communication,
IT and Mass Communications (Roscomnadzor)
Registration certificate ПИ № ФС77–61113 of March 19, 2015
Is printed according to the decision of editorial-review board of
Volgograd State Technical University

*The copyright for the journal in general belongs to the Founder,
for separate articles – to authors.*

*Reprint from the journal "Izvestia VSTU" is strongly forbidden without conclusion of an
agreement in accordance with the legislation of the RF
When reprinting the materials, the citation to the journal "Izvestia VSTU" is obligatory*

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аббасов М. Г. 135
 Алейникова Т. П. 103
 Андреев Д. С. 27, 31
 Аникеева С. В. 7
 Анищенко О. В. 18
 Бабкин В. А. 27, 31
 Бирюкова Е. Г. 23
 Богданов А. И. 154
 Борисов С. В. 56, 98
 Бочкарев Е. С. 109, 113
 Брюзгин Е. В. 63, 120, 127
 Букова И. В. 21
 Буравов Б. А. 109, 113
 Бурмистров В. В. 39
 Бутов Г. М. 39
 Ваниев М. А. 98, 120, 123, 143
 Вершигора Г. К. 56
 Гаджиев Р. Б. 113
 Гайдадин А. Н. 69
 Гордон Е. П. 56
 Горковенко Д. А. 69
 Гусев Д. О. 59, 113
 Давыдова Т. М. 9
 Дахно А. В. 49
 Дербишер В. Е. 140
 Дербишер Е. В. 140
 Джерайом Н. 113
 Дьяченко В. С. 39
 Ергожин Е. Е. 77
 Журилов С. Ю. 63
 Заиков Г. Е. 27
 Заправдина Д. М. 56
 Захаров Д. С. 27
 Захарченко А. А. 98
 Зотов Ю. Л. 56
 Игнатов А. В. 27, 31
 Икрянникова В. В. 39
 Каблов В. Ф. 148
 Кейбал Н. А. 148
 Киреева А. В. 143
 Климов В. В. 63, 127
 Корчагина Т. К. 7, 21
 Кочетков В. Г. 148
 Кочнов А. Б. 98
 Кошелева И. А. 18
 Кротикова О. А. 83, 88
 Латышова С. Е. 14
 Лобасенко В. С. 7, 21
 Лопатина С. С. 120, 123
 Мамедова С. А. 135
 Машков А. В. 49
 Медведев В. П. 94
 Меджидов А. А. 135
 Медников С. В. 109
 Мохов В. М. 9, 14, 43, 46
 Навроцкий А. В. 63, 127
 Навроцкий В. А. 69, 103
 Нарыжный Д. А. 148
 Наход М. А. 143
 Небыков Д. Н. 9, 43, 46
 Невестенко М. А. 154
 Немченкова Е. С. 103
 Никитина А. И. 77
 Нилидин Д. А. 120, 123
 Нищик Е. В. 43, 46
 Новаков И. А. 39, 63, 98, 127, 143
 Новопольцева О. М. 148
 Озерин А. С. 83, 88
 Оноколов С. Ю. 120
 Орлинсон Б. С. 39, 143
 Панов А. О. 14
 Питушкин Д. А. 39
 Пичугин А. М. 143
 Плетнева М. Ю. 14
 Попов Ю. В. 7, 9, 14, 21, 43, 46
 Потаенкова Е. А. 143
 Прочухан К. Ю. 27
 Пудовкин В. В. 148
 Радченко Ф. С. 83, 88
 Рассказова Е. В. 39
 Рахимов А. И. 27, 31
 Рахимова Н. А. 27
 Рахимова О. С. 31
 Рыженко Е. В. 49
 Савельев Е. Н. 39, 143
 Савин Г. А. 23
 Садманова М. В. 103
 Серикбаева К. Т. 77
 Сидоренко Н. В. 59, 143
 Скорченко В. Ю. 27
 Смирнов Ю. П. 49
 Смоленская А. А. 56
 Соколов Н. А. 18
 Спрыгина Е. М. 127
 Струнина С. С. 59
 Сычев Н. В. 109, 120
 Тарасова Ю. С. 127
 Титова Е. С. 27, 31
 Тужиков О. И. 113, 123, 154
 Тужиков О. О. 109, 113
 Фам Ким Дао 69
 Фатуллаева П. А. 135
 Фомичев В. Т. 31
 Хакимболатова К. Х. 77
 Чалов Т. К. 77
 Чапуркин В. В. 94
 Чапуркин С. В. 94
 Чернышова Е. Б. 123, 154
 Черткова М. В. 140
 Шевченко М. А. 18
 Шишкин В. Е. 18
 Шокова Д. В. 98
 Щербакова К. В. 9, 43
 Ягубов А. И. 135
 Ярцева В. М. 123

СОДЕРЖАНИЕ

Часть I. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

<i>Попов Ю. В., Корчагина Т. К., Лобасенко В. С., Анিকেева С. В.</i> Способ получения биологически активных производных дифенилоксида.....	7
<i>Попов Ю. В., Мохов В. М., Небыков Д. Н., Щербакова К. В., Давыдова Т. М.</i> Использование промышленных катализаторов в процессе кросс-сочетания аминов.....	9
<i>Попов Ю. В., Мохов В. М., Латышова С. Е., Панов А. О., Плетнева М. Ю.</i> Применение промышленных гетерогенных катализаторов в реакции гидрирования бензонитрила.....	14
<i>Шишкин В. Е., Анищенко О. В., Шевченко М. А., Кошелева И. А., Соколов Н. А.</i> Новый малостадийный способ получения фосфорорганических амидинов.....	18
<i>Попов Ю. В., Корчагина Т. К., Лобасенко В. С., Букова И. В.</i> Синтез новых гетероциклических структур, содержащих дифенилоксидный фрагмент.....	21
<i>Бирюкова Е. Г., Савин Г. А.</i> Синтез новых аналогов фосфолипидов ацетального типа на основе триметилонитрометана.....	23
<i>Бабкин В. А., Скорченко В. Ю., Игнатов А. В., Захаров Д. С., Андреев Д. С., Рахимов А. И., Титова Е. С., Рахимова Н. А., Прочухан К. Ю., Заиков Г. Е.</i> Поверхность потенциальной энергии взаимодействия мономера катионной полимеризации цис-пентена-2 с серной кислотой.....	27
<i>Бабкин В. А., Андреев Д. С., Игнатов А. В., Рахимов А. И., Рахимова О. С., Титова Е. С., Фомичёв В. Т.</i> Квантово-химическое изучение механизма иницирования катионной полимеризации изоолефина 2-метилбутен-1 в присутствии комплексного катализатора фторид бора – фтористый водород.....	31
<i>Бурмистров В. В., Дьяченко В. С., Питушкин Д. А., Рассказова Е. В., Икрянникова В. В., Бутов Г. М., Савельев Е. Н., Орлинсон Б. С., Новаков И. А.</i> Синтез биологически активных соединений на основе 2-(адамantan-2-ил)пентан-1-амина.....	39
<i>Мохов В. М., Попов Ю. В., Небыков Д. Н., Щербакова К. В., Ницик Е. В.</i> Восстановление нитроаренов при катализе иммобилизованными наночастицами никеля.....	43
<i>Мохов В. М., Попов Ю. В., Небыков Д. Н., Ницик Е. В.</i> Восстановительное алкилирование нитроаренов карбонильными соединениями при катализе иммобилизованными наночастицами никеля....	46

Часть II. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

<i>Дахно А. В., Смирнов Ю. П., Машков А. В., Рыженко Е. В.</i> Моделирование оптимального режима вулканизации резиноармированных лент тракторных гусениц.....	49
<i>Зотов Ю. Л., Гордон Е. П., Борисов С. В., Заправдина Д. М., Смоленская А. А., Вершигора Г. К.</i> Разработка и исследование свойств магнийсодержащих добавок для переработки поливинилхлорида.....	56
<i>Струнина С. С., Гусев Д. О., Сидоренко Н. В.</i> Разработка фотополимеризующихся композиций на основе эпоксидной смолы и глицидиловых эфиров.....	59
<i>Журилов С. Ю., Климов В. В., Брюзгин Е. В., Навроцкий А. В., Новаков И. А.</i> Адаптивные свойства полимерных покрытий на основе N-изопропилакриламида на текстурированной поверхности алюминия.....	63

<i>Фам Ким Дао, Горковенко Д. А., Гайдадин А. Н., Навроцкий В. А.</i> Влияние поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида на вулканизацию натурального каучука и его смеси с поливинилхлоридом.....	69
<i>Хакимболатова К. Х., Серикбаева К. Т., Ергожин Е. Е., Чалов Т. К., Никитина А. И.</i> Сорбция ионов молибдена (VI) анионитами на основе эпоксидных соединений и полиэтиленimina.....	77
<i>Радченко Ф. С., Озерин А. С., Кротикова О. А.</i> Исследование устойчивости наноразмерных частиц иодида серебра, стабилизированных слабыми полиэлектролитами, к процессу фотовосстановления.....	83
<i>Радченко Ф. С., Озерин А. С., Кротикова О. А.</i> Закономерности адсорбции слабых полиэлектролитов из водных растворов на твердой поверхности галогенидов серебра.....	88
<i>Чапуркин В. В., Медведев В. П., Чапуркин С. В.</i> Влияние фотосенсибилизатора на структурирование фторкаучука СКФ-32....	94
<i>Захарченко А. А., Ваниев М. А., Кочнов А. Б., Шокова Д. В., Борисов С. В., Новаков И. А.</i> Исследование свойств пенополиуретановых материалов на основе фосфорсодержащего полиола.....	98
<i>Садманова М. В., Алейникова Т. П., Немченкова Е. С., Навроцкий В. А.</i> Особенности микроструктуры полиуретанов.....	103
<i>Тужиков О. О., Бочкарёв Е. С., Буравов Б. А., Сычев Н. В., Медников С. В.</i> Оценка активности стабилизатора эластомерных композиций методом «ТОМ».....	109
<i>Тужиков О. О., Буравов Б. А., Гаджиев Р. Б., Гусев Д. О., Бочкарев Е. С., Джерайом Н., Тужиков О. И.</i> Влияние термоэластопластов на свойства олигомер-полимерных композиций.....	113
<i>Лопатина С. С., Ваниев М. А., Нилидин Д. А., Сычёв Н. В., Брюзгин Е. В., Оноколов С. Ю.</i> Влияние температуры на водонабухание резин.....	120
<i>Лопатина С. С., Ваниев М. А., Нилидин Д. А., Тужиков О. И., Чернышова Е. Б., Ярцева В. М.</i> Эффективность применения хитозана в водонабухающих резинах.....	123
<i>Тарасова Ю. С., Спрыгина Е. М., Климов В. В., Брюзгин Е. В., Навроцкий А. В., Новаков И. А.</i> Синтез полиэлектролитов на поверхности алюминия для регулирования лиофильных свойств.....	127
<i>Мамедова С. А., Язубов А. И., Фатуллаева П. А., Меджидов А. А., Аббасов М. Г.</i> Получение и ИК-спектроскопические исследования полимерных композиционных материалов на основе модифицированных бентонитов.....	135
<i>Дербишер Е. В., Черткова М. В., Дербишер В. Е.</i> Сополимер гидразида акриловой кислоты и винилового спирта как добавка к цементным композициям.....	140
<i>Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Ваниев М. А., Сидоренко Н. В., Савельев Е. Н., Потаенкова Е. А., Наход М. А., Пичугин А. М., Киреева А. В.</i> Комплексное определение содержания аммиака в фенолформальдегидных смолах.....	143
<i>Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Кочетков В. Г.*, Кейбал Н. А., Нарыжный Д. А., Пудовкин В. В.</i> Оценка вероятности протекания реакций в системе каучук – элементоорганический модификатор – микросферы с использованием квантово-химических расчетов.....	148
<i>Невестенко М. А., Чернышова Е. Б., Тужиков О. И., Богданов А. И.</i> Изучение структуры и свойств пленочных материалов на основе целлюлозы и полиуретанового каучука.....	154

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 547.562.4'562.1

Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, В. С. Лобасенко, С. В. Аникеева
**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ
 ПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛОКСИДА**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: svetlanankv2010@rambler.ru

Статья содержит описание метода получения новых иминоэфиров, содержащих дифенилоксидный фрагмент, обладающих потенциальной биологической активностью.

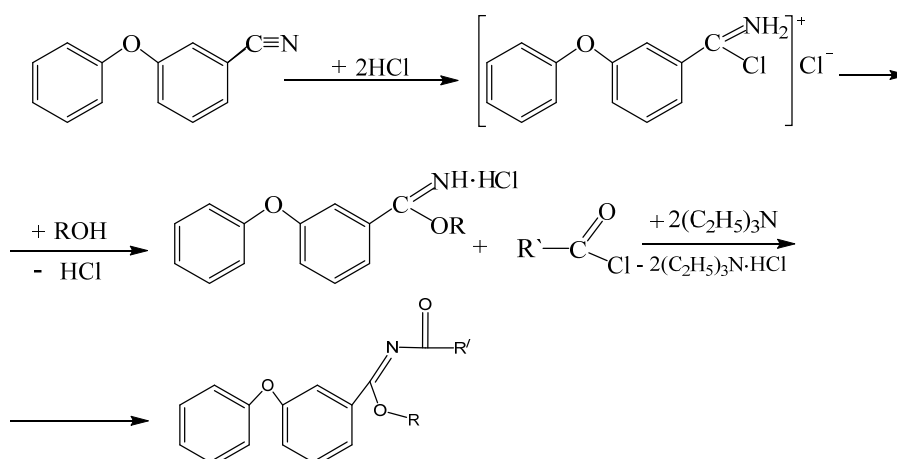
Ключевые слова: дифенилоксид, биологическая активность, иминоэфир.

В течение последних десятилетий производные дифенилоксида привлекают пристальное внимание исследователей как биологически активные вещества широкого спектра действия, красители, антиоксиданты, ингибиторы коррозии и т. д. [1].

Производные дифенилоксида – биоизостерные аналоги производных дифенила [2]; для последних характерны такие виды фармакологической активности, как антигипертензивная, противомикробная, противовоспалительная, противодиабетическая, диуретическая, антиагрегант-

ная, а также ряд психотропных эффектов. Кроме того, производные дифенила относятся к так называемым «привилегированным подструктурам» [3], которые способны взаимодействовать с биомолекулами из нескольких семейств.

Приведенные ниже соединения синтезировались по общей схеме взаимодействия 3-феноксидбензонитрила с алифатическими спиртами (ROH) и хлористым водородом нами были получены гидрохлориды имидатов 3-феноксидбензойной кислоты, в дальнейшем используемые в синтезе иминоэфиров 3-ФБК, согласно схеме [4]:



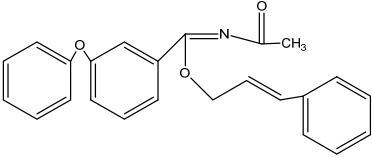
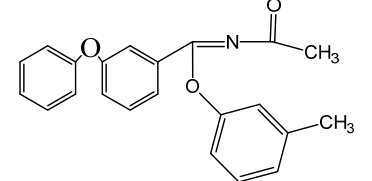
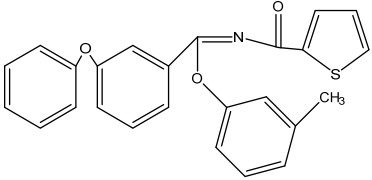
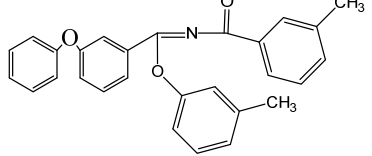
С целью оптимизации процесса получения эфиров N-(замещенных)-3-феноксидбензоилкарбоксамидовой кислоты и сокращения экономических затрат на его производство на основе лабораторных исследований был разработан совме-

щенный процесс получения целевых продуктов. На первой стадии в реактор загружали 3-феноксидбензонитрил, спирт и продували реакционную смесь сухим хлористым водородом в течение 3–10 часов. Далее в реактор загружали эквимо-

лярной объем хлорангидрида и двукратный избыток триэтиламина и продолжали перемешивание реакционной массы при комнатной температуре 30 мин, и при 60 °С в течение двух часов. Соль триэтиламина отфильтровывали, 1,4-дио-

ксан отгоняли при атмосферном давлении, затем на вакууме. Полученные продукты очищали перекристаллизацией из подходящих растворителей. ЯМР ¹H и ИК-спектры полученных соединений представлены в таблице.

Данные ЯМР ¹H и ИК-спектров иминоэфиров, содержащих дифенилоксидный фрагмент

№	Соединение	Сигналы спектров ЯМР ¹ H, δ, м.д.	Сигналы ИК-спектров, ν, см ⁻¹	Выход, %	T _{плав} , °С
1		2,10 с CH ₃ (3H); 4,14 д CH ₂ (2H); 6,35-6,41 м 2CH (2H); 7,05-7,61 м Аг (9H); 7,21-7,32 м Аг (5H).	1680 (C=O); 1620 (C=N); 1250-1090 (C-O-C).	94	163–165
2		2,10 с CH ₃ (3H); 2,28 с CH ₃ (3H); 7,67-6,66 м Аг (13H)	1690(C=O); 1633 (C=N); 1141-1055 (C-O-C).	83	78–81
3		2,28 с CH ₃ (3H); 6,66-6,99 м Аг (4H); 7,10-7,67 м СН (3H); 7,75-7,89 м Аг (9H).	1660 (C=O); 1690 (C=N); 1230-1090 (C-O-C).	93	141–144
4		2,27 с CH ₃ (3H); 3,14 с CH ₃ (3H); 6,54-7,95 м Аг (17H)	1710(C=O); 1625 (C=N); 1130-1100 (C-O-C).	96	123–125

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектроскопия: приборы «СПЕКОРД» М 82, «PERKIN-ELMER» Спектры жидких веществ снимали в тонком слое (пленка), твердых веществ – в вазелиновом масле, призмы из NaCl или KBr.

ЯМР ¹H-спектроскопия: Прибор «Varian Mercury 300BV». Внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан. Растворители – четыреххлористый углерод, дейтерированный хлороформ, дейтерированный диметилсульфоксид. (DMSO-d₆).

Методика изложена на примере получения **коричного эфира N-(метил)-3-феноксифенилкарбоксоимидовой кислоты**. В реактор загружают 5,00 г (0,0256 моль) 3-феноксифенилнитрила и 3,44 г (0,0256 моль) абсолютного коричневого спирта. Реакционную массу при охлаждении ледяной баней до 0–5 °С насыщают сухим хлористым водородом при перемешивании в течение 3 часов. По истечении времени в реактор

добавляют 20–30 мл абсолютного 1,4-диоуксана до полного растворения гидрохлорида. При перемешивании и охлаждении ледяной баней до 5–10 °С по каплям добавляют 5,18 г (0,0512 моль) триэтиламина в 25 мл абсолютного 1,4-диоуксана, а затем прикапывают 2,01 г (0,0256 моль) хлорангидрида уксусной кислоты в 10 мл абсолютном 1,4-диоуксане. После этого реакционную массу перемешивают 30 мин при комнатной температуре и затем выдерживают при 60–65 °С в течение 2 часов. Осадок гидрохлорида триэтиламина отделяют на фильтре, из фильтрата отгоняют растворитель сначала атмосферной перегонкой, а затем в вакууме. По мере удаления растворителя реакционная масса кристаллизуется. Полученное вещество очищают перекристаллизацией из абсолютного ЧХУ. Выход после перекристаллизации составил 93 %.

Мета-крезолиновый эфир N-(метил)-3-феноксифенилкарбоксоимидовой кислоты. Ве-

щество синтезировано по аналогичной методике. Перекристаллизован из диэтилового эфира. Выход 83 %.

Мета-крезолиновый эфир N-(тиофенкарбонил)-3-феноксифенилкарбоксоимидовой кислоты. Вещество синтезировано по аналогичной методике. Перекристаллизован из хлороформа. Выход 93 %.

Мета-крезолиновый эфир N-(3-метилбензил)-3-феноксифенилкарбоксоимидовой кислоты. Вещество синтезировано по аналогичной методике. Перекристаллизован из диэтилового эфира. Выход 96 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Машковский, М. Д.* Лекарственные средства. В 2 т. / М. Д. Машковский. – 14 изд., перераб. и доп. – Москва: Издательство Новая Волна, 2001. – Т. 1–2.
2. *Зефирова, О. Н.* Об истории возникновения и развития концепции биоизостеризма / О. Н. Зефирова, Н. С. Зефирова // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. – 2002. – Т. 43. – 251 с.
3. DeSimone R. W., Currie K. S., Mitchell S. A. Privileged Structures: Applications in Drug Discovery // *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*. 2004, vol. 7, no. 5 pp. 473-493
4. *Попов, Ю. В.* Производные дифенилоксида. Синтез, реакции и области применения: монография / Ю. В. По-

пов, Т. К. Корчагина, В. С. Лобасенко ; ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – С. 246.

5. Синтез и фармакологическая активность производных 3-феноксibenзойной кислоты / А. А. Спасов [и др.] // *Журнал биоорганической химии*. – 2017. Т. 43. № 2. – С. 189–196.

6. Мишень-ориентированный поиск антидиабетических средств / Д. А. Алешин [и др.]; под. ред. А. А. Спасова. – Волгоград: Издательство ВолгГМУ, 2016. – С. 232.

REFERENCES

1. *Mashkovskiy M. D.* Medicinal products in 2 vol.-14 ed., recycled and additional. - Moscow: Novaya Volna Publishing House, 2001. vol. 1-2
2. Zefirova O. N., Zefirov N. S. On the history of the emergence and development of the concept of bioisosterism // *Bulletin of Moscow University. Ser. 2. Chemistry*. 2002. vol. 43. 251 p
3. DeSimone R. W., Currie K. S., Mitchell S. A. Privileged Structures: Applications in Drug Discovery // *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*. 2004, vol. 7, no. 5 pp. 473-493
4. *Popov, Y. V.* Diphenyloxiide derivatives. Synthesis, Reactions and Applications: monograph / Y. V. Popov, Korchagina T. K., Lobasenko V. S.; VSTU. - Volgograd, 2015. - P. 246.
5. Synthesis and pharmacological activity of 3-phenoxybenzoic acid / A. A. Spasov [et al.] // *Journal of Bioorganic Chemistry*. - 2017. T43. №2. - P. 189-196.
6. The target-oriented search antidiabetics / D. A. Aleshin [et al.]; under. ed. A. A. Spasov. - Volgograd: VSMU Publisher, 2016. - P. 232.

Y. V. Popov, T. K. Korchagina, V. S. Lobasenko, S. V. Anikeeva

A METHOD FOR OBTAINING BIOLOGICALLY ACTIVE DIPHENYLOXIDE DERIVATIVES

Volgograd State Technical University

Abstract. The article contains the description of method of obtaining new iminoethers containing diphenyloxiide moiety with potential biological activity.

Keywords: diphenyloxiide, biological activity, iminoether.

УДК 547.1.13 +547-316 +547-326

Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, К. В. Щербакова, Т. М. Давыдова

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ АМИНОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Исследована возможность применения некоторых промышленных катализаторов на основе оксидов металлов переменной валентности в процессе кросс-сочетания аминов. Процесс протекает при атмосферном давлении водорода в реакторе проточного типа с высокими выходами целевых продуктов – третичных аминов.

Ключевые слова: катализ, кросс-сочетание, третичные амины, промышленные катализаторы, диспропорционирование, НТК-4, ЛОК-4, АОК-71-22.

Третичные амины представляют собой важные продукты органического синтеза. Область

их применения в настоящее время достаточно широка. Так, известно применение *N*-алкилпи-

перидинов как катализаторов получения линейных полиуретанов, 1-октилморфолин является присадкой к маслам для предотвращения шума передачи, бензилморфолин – компонент противомаларийных средств. Таким образом, третичные амины имеют широкий спектр применения в фармацевтической, сельскохозяйственной, химической и других отраслях промышленности [1–3].

Известно несколько промышленных способов получения аминов. Каждый из ранее предложенных способов обладает рядом недостатков.

N-Алкилирование аммиака или аминов по атому азота чаще всего подразумевает использование в качестве аликилирующих агентов хлорпроизводных или спиртов. Алифатические хлорпроизводные реагируют с аммиаком и аминами в отсутствие катализаторов, однако данный процесс характеризуется образованием нежелательного продукта (HCl) и применением высокого давления (0,5–6,0 МПа) для сохранения реакционной массы в жидком состоянии.

Синтез аминов из спиртов, в отличие от галогенидов, проводится в газовой фазе при 350–450 °С. В большинстве случаев спирты реагируют с аммиаком и аминами только в присутствии катализаторов. Наибольшее значение в промышленной практике получили гетерогенные катализаторы кислотного типа, которые вызывают дегидратацию спиртов. Для предотвращения этой реакции требуется применение высокого давления (2–5 МПа) [4].

Гидрирование нитрилов также широко распространено, как один из способов получения аминов. Современные исследования позволяют проводить этот процесс при атмосферном давлении в реакторе проточного типа с применением металлических катализаторов на основе

частиц металлов, иммобилизованных на различных подложках. Однако недостатком этого способа является возможность получения аминов только симметричного строения [5].

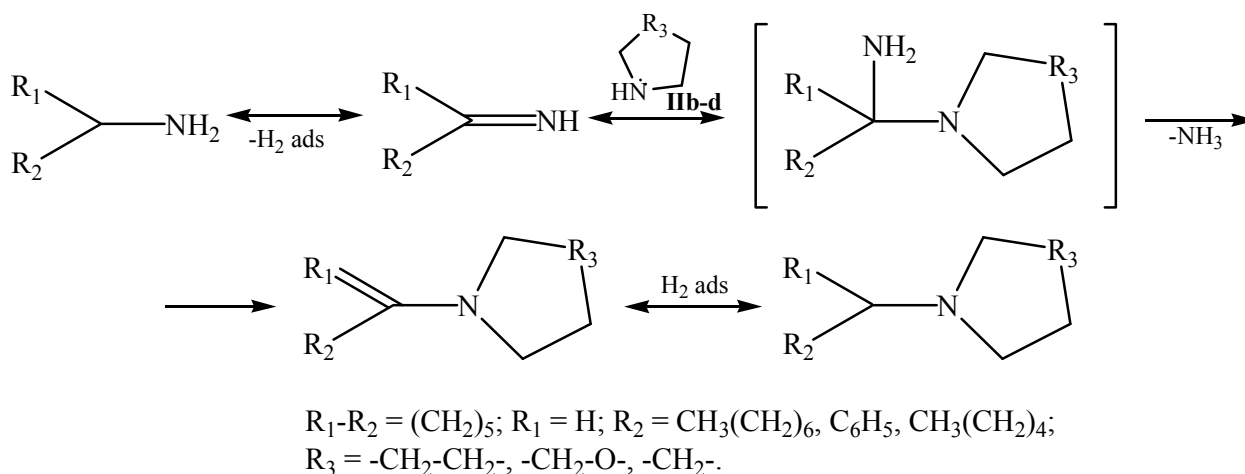
Одним из новых и перспективных способов получения аминов является кросс-сочетание и диспропорционирование аминов.

Известен способ получения несимметричных третичных аминов по реакции кросс-сочетания при катализе наночастицами платины, иммобилизованных на γ -оксиде алюминия (размер частиц – 0,8 нм). При реакции анилина с ди-*изо*-пропиламином выход продукта достигал 93 % [6].

Было сделано предположение, что использование в качестве катализатора субмикронных наночастиц металлов переменной валентности позволит проводить процессы кросс-сочетания в более мягких условиях, чем представленные выше аналоги.

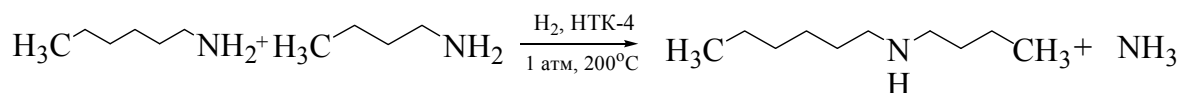
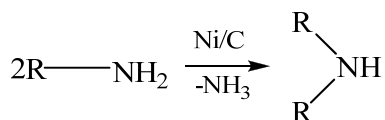
Никель в виде частиц, иммобилизованных на носителе, ранее не применялся для катализа подобных процессов. На основании того, что он входит в группу металлов переменной валентности, было сделано предположение, что частицы никеля позволят интенсифицировать процессы кросс-сочетания и диспропорционирования, а также проводить их в более мягких условиях, чем в представленных ранее аналогах – при атмосферном давлении в реакторе проточного типа.

Первой стадией предполагаемой схемы превращений кросс-сочетания является дегидрирование первичного амина в альдимин. Далее проходит реакция конденсации имиона со вторичным амином и образование аминаля, который отщепляет молекулу аммиака. Образовавшийся енамин гидрируется адсорбированным на поверхности катализатора водородом в несимметричный третичный амин [7]:



Были проведены исследования, которые показали, что субмикро- и наночастицы никеля, нанесенные на различные носители, обладают высокой каталитической активностью в процессах данного типа. Наиболее эффективным из исследуемых катализаторов является Ni/C_{акт} – частицы никеля, иммобилизованные на активированном угле марки БАУ-А. Максимально достигнутый выход целевого продукта – третичного амина, составил 86 %. Также в качестве подложек были использованы γ-оксид алюминия, цеолит марки X, оксид магния и алюмосиликатный катализатор крекинга Цеокар-2 [8].

Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что побочными продуктами реакции являются симметричные диалкиламины, образующиеся в результате диспропорционирования исходных первичных аминов:



Соотношение «гексиламин : бутиламин» было выбрано 1:5, в связи с большей реакционной способностью гексиламина – для подавления реакции диспропорционирования. Процесс проводили в проточной каталитической установке при атмосферном давлении. В реакционной массе были обнаружены дибутиламин (44 %), дигексиламин (23 %), дигексилбутиламин (6 %). Целевой третичный амин (**1**) в составе катализата обнаружен в количестве 1,2 %.

Было сделано предположение, что некоторые промышленные катализаторы на основе оксидов металлов переменной валентности также позволят проводить процессы данного типа в мягких условиях и с высокими технологическими показателями. Так, ранее был разработан способ получения симметричного вторичного амина – дициклогексиламина (ДЦГА) в присутствии промышленного катализатора НТК-4. Процесс проводился в адиабатическом реакторе со стационарным слоем катализатора при 200 °С с высокими технологическими показателями (выход ДЦГА – 73 %, при конверсии исходного амина около 73 %) [9].

Так как механизм протекания реакции кросс-сочетания аналогичен с механизмом диспропорционирования, данный катализатор было решено испытать для процесса сочетания аминов.

Была исследована возможность применения катализатора НТК-4 для процесса сочетания двух первичных аминов с целью получения несимметричного вторичного амина:

В связи с невысокой селективностью вышеуказанной реакции была исследована каталитическая активность промышленных катализаторов в процессе сочетания между первичным и вторичным аминами. В качестве катализаторов были выбраны АОК-71-22, ЛОК-4, НИАП-03-01 и НТК-4. Ранее промышленные катализаторы не применялись для интенсификации данных процессов, области их применения и состав представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика исследуемых промышленных катализаторов

Наименование катализатора	Состав, %	Область применения
АОК-71-22	CuO (54 ± 3) Cr ₂ O ₃ (14 ± 2) ZnO (11 ± 1,5)	синтез анилина из нитробензола и водорода
ЛОК-4	NiO (12,0-14,5) CuO (1,0 - 2,0) SnO ₂ (2,4 - 3,4)	синтез анилина из нитробензола и водорода
НИАП-03-01	NiO (не менее 11,0) SO ₃ (не более 0,1) SiO ₂ (не более 0,15)	паровая конверсия природного газа в трубчатых печах агрегатов по производству аммиака и метанола
НТК-4	CuO (54,0 ± 3,0) Cr ₂ O ₃ (14,0 ± 1,5) ZnO (11,0 ± 1,5)	каталитический процесс конверсии оксида углерода водяным паром в производстве аммиака

Выбор катализаторов ЛОК-4 и НИАП-03-01 объясняется тем, что в их состав входит оксид никеля. Катализатор АОК-71-22 представляет собой аналог НТК-4, предназначенный для работы в высокотемпературных условиях.

В качестве объектов для исследования кросс-сочетания на НТК-4 были выбраны первичные амины: циклогексиламин и гексиламин; морфолин и пиперидин – вторичные. Реакции проводили при 200 °С и атмосферном давлении. Соотношение «первичный амин : вторичный амин» составило 1:5. Восстановление всех исследуемых катализаторов проводили непо-

средственно перед реакцией, прокалкой до 350 °С в течение 1,5 часа.

При получении *N*-гексилпиперидина (2) достигается практически полная конверсия первичного амина, выход целевого третичного амина составил 79 %. В качестве побочного продукта обнаружен ди-1-гексиламин в количестве 21 %. В случае проведения реакции между циклогексиламином и морфолином выход третичного амина (3) – 62 %.

Для исследования других катализаторов была выбрана реакция получения *N*-гексилморфолина:

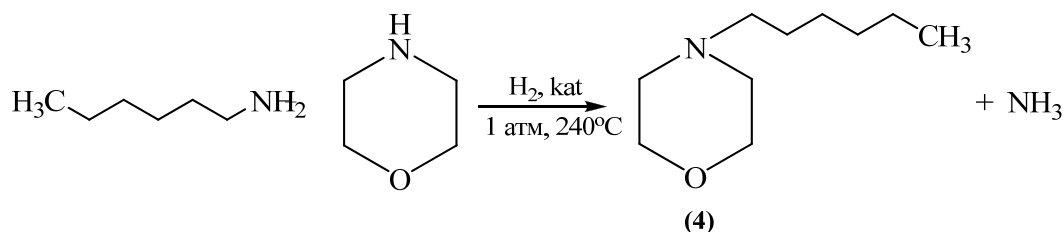


Таблица 2

Результаты исследования влияния промышленных катализаторов на процесс кросс-сочетания 1-гексиламина (ГА) и морфолина

Наименование катализатора	Мольное соотношение ГА : морфолин	Степень конверсии X_A , %	Селективность основной реакции Φ_1 , %	Выход целевого продукта f , %
АОК-71-22	1:3	95 %	100 %	94 % (а)
ЛОК-4		74 %	100 %	73,5 % (б)
НИАП-03-01		83,3 %	85 %	71 % (в)
НТК-4		56,8 %	75,4 %	43 % (г)

На основании полученных данных установлено, что наибольшей активностью для процесса кросс-сочетания обладает катализатор синтеза анилина АОК-71-22. Катализатор ЛОК-4 также показал достаточно высокие показатели выхода целевого продукта, конверсии и селективности основной реакции. При применении катализатора НТК-4 в процессе кросс-сочетания значение селективности основной реакции составляет 75,4 %, что ниже, чем при использовании других исследуемых катализаторов.

Таким образом, применение промышленных катализаторов на основе оксидов переходных металлов для процессов кросс-сочетания аминов позволяет уменьшить избыток вторичного амина до трех- и пятикратного. Однако время работы катализатора, в отличие от ранее использованных нанокатализаторов [8], достаточно мало – около 2 часов непрерывной работы в реакторе проточного типа для каждого из исследуемых образцов. Возможно, малое зна-

чение времени работы катализаторов можно объяснить тем, что на поверхности катализаторов в большом количестве сорбируются продукты побочных реакций кросс-сочетания.

Оптимизация процессов кросс-сочетания в присутствии промышленных катализаторов требует дальнейшего изучения для увеличения времени работы катализаторов и достижения более высоких технологических показателей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хромато-масс-спектральный анализ был выполнен на приборе Saturn 2100 T/GC3900, ЭУ, 70ЭВ.

Общая методика проведения реакции. Реакция проводилась в реакторе вытеснения при атмосферном давлении и температурах 200–240 °С. В этом температурном интервале реакция может осуществляться как в газовой фазе, так и в системе газ-жидкость-твердый катализатор, в зависимости от температур кипения

ния исходных веществ. Лабораторный реактор представляет собой трубку из стали 12X18H10T с внутренним диаметром 9 мм, помещенный в электрическую печь с высотой зоны нагрева 50 мм.

N-Бутилгексиламин (1). На катализатор НТК-4 подается водород с расходом 0,44 л/час и с расходом 3,6 л/(кг_{кат}·ч) подается смесь N-бутиламина и N-гексиламина. Соотношение «гексиламин: бутиламин» составляет 1:5. Температура синтеза – 200 °С. Конверсия гексиламина – 75 %. Селективность – 1,6 %. Выход N-бутилгексиламина – 1,2 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I_{отн}%): 159.0 (3) [M+2], 158.0 (29) [M+1], 156.2(3) [M-1], 113.9 (19), 86.0 (21), 44.1 (100), 41.1 (10). Выход дибутиламина – 44 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I_{отн}%): 130.9 (4) [M+2], 130.0 (47) [M+1], 128.8(2) [M], 128.1 (4) [M-1], 86.0 (20), 44.1 (100), 41.1 (9). Выход ди-гексиламина – 23 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I_{отн}%): 186.0 (10) [M+1], 113.8 (59), 44.0 (100), 43.0 (10), 41.0 (11).

N-Гексилпиперидин (2). На катализатор НТК-4 подается водород с расходом 0,44 л/час и с расходом 3,6 л/(кг_{кат}·ч) подается смесь N-гексиламина и пиперидина. Соотношение «гексиламин: пиперидин» составляет 1:5. Температура синтеза – 200 °С. Конверсия гексиламина – 98,9 %. Селективность – 80 %. Выход N-гексилпиперидина – 79 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I_{отн}%): 170.0 (10) [M+1], 168.1 (3)[M-1], 98.0 (100), 70.0 (12), 42.0 (4). Выход ди-гексиламина – 21 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I_{отн}%): 186.0 (10) [M+1], 113.8 (59), 44.0 (100), 43.0 (10), 41.0 (11).

N-Циклогексилморфолин (3). На катализатор НТК-4 подается водород с расходом 0,44 л/час и с расходом 3,6 л/(кг_{кат}·ч) подается смесь N-циклогексиламина и морфолина. Соотношение «циклогексиламин: морфолин» составляет 1:5. Температура синтеза – 200 °С. Конверсия циклогексиламина – 96,8 %. Селективность – 64 %. Выход N-циклогексилморфолина – 62 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I_{отн}%): 170.0 (4) [M+1], 168.8 (16)[M], 126.0 (100), 112.1 (10), 55.0 (9). Выход ди-гексиламина – 8 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I_{отн}%): 186.0 (10) [M+1], 113.8 (59), 44.0 (100), 43.0 (10), 41.0 (11).

N-Гексилморфолин (4). а) На катализатор АОК-71-22 подается водород с расходом 0,44 л/час и с расходом 3,6 л/(кг_{кат}·ч) подается смесь N-гексиламина и морфолина. Соотношение «гексиламин: морфолин» составляет 1:3. Тем-

пература синтеза – 240 °С. Конверсия гексиламина – 95 %. Селективность – 100 %. Выход N-гексилморфолина – 94 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I_{отн}%): 173.0 (3) [M+2], 172.0 (32)[M+1], 170.2 (6) [M], 100.0 (100), 99.1 (12), 98.2 (6), 70.1 (10).

б) На катализатор ЛОК-4 подается водород с расходом 0,44 л/час и с расходом 3,6 л/(кг_{кат}·ч) подается смесь N-гексиламина и морфолина. Соотношение «гексиламин: морфолин» составляет 1:3. Температура синтеза – 240 °С. Конверсия гексиламина – 74 %. Селективность – 100 %. Выход N-гексилморфолина – 73,5 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I_{отн}%): 173.0 (3) [M+2], 172.0 (32)[M+1], 170.2 (6) [M], 100.0 (100), 99.1 (12), 98.2 (6), 70.1 (10).

в) На катализатор НИАП-03-01 подается водород с расходом 0,44 л/час и с расходом 3,6 л/(кг_{кат}·ч) подается смесь N-гексиламина и морфолина. Соотношение «гексиламин: морфолин» составляет 1:3. Температура синтеза – 240 °С. Конверсия гексиламина – 83,3 %. Селективность – 85 %. Выход N-гексилморфолина – 71 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I_{отн}%): 173.0 (3) [M+2], 172.0 (32)[M+1], 170.2 (6) [M], 100.0 (100), 99.1 (12), 98.2 (6), 70.1 (10).

г) На катализатор НТК-4 подается водород с расходом 0,44 л/час и с расходом 3,6 л/(кг_{кат}·ч) подается смесь N-гексиламина и морфолина. Соотношение «гексиламин: морфолин» составляет 1:3. Температура синтеза – 240 °С. Конверсия гексиламина – 56,8 %. Селективность – 75,4 %. Выход N-гексилморфолина – 43 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I_{отн}%): 173.0 (3) [M+2], 172.0 (32) [M+1], 170.2 (6) [M], 100.0 (100), 99.1 (12), 98.2 (6), 70.1 (10).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Вартанян, Р. С.* Синтез основных лекарственных средств – М.: Медицинское информационное агенство, 2004. – 845 с.
2. Пат. 1747447 SU, МПК С 07 D 295/02. Способ получения N-алкилпиперидинов / Топчиева А. В. – Заявл. 27.06.1990; опубл. 15.07.1992, Бюл. № 26.
3. *Динцес, А. И.* Синтетические смазочные масла / А. И. Динцес, А. В. Дружинина. – М.: Гостоптехиздат, 1958. – 350 с.
4. *Лебедев, Н. Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – 592 с.
5. Применение гетерогенных металлических катализаторов в процессах гидрирования нитрилов / Ю. В. Попов, С. Е. Латышова, А. О. Панов, М. Ю. Плетнева // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 11 (206) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 27–40.

6. Shimizu K., Shimura K., Ohshima K., Tamura M., Satsuma A. // GreenChem. 2011. Vol. 13.P. 3096. DOI: 10.1039/C1GC15835J.

7. Реакции кросс-сочетания аминов в присутствии никелевого катализатора, нанесенного на активированный уголь / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, А. О. Панов, Т. М. Давыдова // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (191) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 37–41.

8. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XVIII. Диспропорционирование и кросс-сочетание аминов при катализе иммобилизованными наночастицами никеля / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, С. Е. Латышова, Д. Н. Небыков, А. О. Панов, Т. М. Давыдова // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87, вып. 12. – С. 1937–1941.

9. Пат. 2408573 С1, МПК С07D 211/35. Способ получения дициклогексилamina из циклогексилamina / Попов Ю. В., Шишкин Е. В., Латышова С. Е., Панчехин В. А., Златогорская М. К. – опубл. 10.01.2011

REFERENCES

1. Vartanyan, R. S. Sintez osnovnykh lekarstvennykh sredstv – M.: Meditsinskoye informatsionnoye aginstvo, 2004. – 845 s.

2. Pat. 1747447 SU, МПК С 07 D 295/02. Sposob polucheniya N-alkilpiperidinov / A.V. Topchiyeva. – Zayavl. 27.06.1990; opubl. 15.07.1992, Byul. № 26.

3. Dintses, A. I. Sinteticheskiye smazochnyye masla / A.I. Dintses, A.V. Druzhinina – M.: Gostoptekhizdat, 1958. – 350 s.

4. Lebedev, N.N. Khimiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza: uchebnik dlya vuzov. 4-ye izd., pererab. i dop. – M.: Khimiya, 1988. – 592 s.

5. Primeneniye geterogennykh metallicheskikh katalizatorov v protsessakh gidrirovaniya nitrilov / YU.V. Popov, S.Ye. Latyshova, A.O. Panov, M.YU. Pletneva // Izvestiya VolgGTU. Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. - Volgograd, 2017. - № 11 (206). - С. 27-40.

6. Shimizu K., Shimura K., Ohshima K., Tamura M., Satsuma A. // GreenChem. 2011. Vol. 13.P. 3096. DOI: 10.1039/C1GC15835J.

7. Reaktsii kross-sochetaniya aminov v prisutstvii nikelovogo katalizatora, nanesonnogo na aktivirovannyy ugol' / YU.V. Popov, V.M. Mokhov, A.O. Panov, T.M. Davydova // Izvestiya VolgGTU. Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. - Volgograd, 2016. - № 12 (191). - С. 37-41.

8. Kolloidnyye i nanorazmernyye katalizatory v organicheskom sinteze. XVIII. Disproportsirovaniye i kross-sochetaniye aminov pri katalize immobilizovannymi nanochastitsami nikelya / YU.V. Popov, V.M. Mokhov, S.Ye. Latyshova, D.N. Nebykov, A.O. Panov, T.M. Davydova // Zhurnal obshchey khimii. - 2017. - Т. 87, вып. 12. - С. 1937-1941.

9. Pat. 2408573 S1, МПК С07D 211/35. Sposob polucheniya ditsiklogeksilamina iz tsiklogeksilamina / YU.V. Popov, Ye.V. Shishkin, S.Ye. Latyshova, V.A. Panchekhin, M.K. Zlatogorskaya - opubl. 10.01.2011

Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, D.N. Nebykov, K.V. Shcherbakova, T. M. Davydova

APPLICATION OF INDUSTRIAL CATALYSTS IN THE PROCESS OF CROSS-COUPPLING OF AMINES

Volgograd State Technical University

Abstract. The possibility of application some industrial catalysts based on metal oxides of variable valency in the process of cross-coupling of amines was investigated. The process proceeds at atmospheric pressure of hydrogen in a flow-type reactor with high yields of the target products-tertiary amines.

Keywords: catalysis, cross-coupling, tertiary amines, industrial catalysts, disproportionation, NTK-4, LOK-4, AOK-71-22.

УДК 547-304.7+542.973

Ю. В. Попов, В. М. Мохов, С. Е. Латышова, А. О. Панов, М. Ю. Плетнева

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОНИТРИЛА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Исследована возможность применения промышленных медь- и никельсодержащих гетерогенных катализаторов в реакции гидрирования бензонитрила. Реакция осуществлялась в проточном реакторе при 200 °С и атмосферном давлении водорода с образованием бензиламина, дибензиламина и продукта гидрогенолиза – толуола, в зависимости от состава применяемого катализатора.

Ключевые слова: катализ, промышленные катализаторы, нитрилы, амины, гидрирование нитрилов.

Реакция гидрирования нитрилов является удобным способом получения аминов различного строения, применяемых в фармацевтической, сельскохозяйственной промышленности,

а также при производстве пластических масс [1]. Ранее было осуществлено газофазное гидрирование нитрилов на нанесенных катализаторах при $t = 160\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении. Гидрирование ароматических нитрилов и нитрилов линейного строения, с использованием никелевых нанесенных катализаторов приводит к образованию ди- и триалкиламинов с высокими выходами (до 95 %) [2,3].

Интересной является возможность расширения применения известных промышленных гетерогенных катализаторов в реакциях гидрирования нитрилов, что позволяет упростить технологию производства за счет исключения стадии приготовления специального катализатора.

Из патентной литературы известно, что для получения аминов могут быть применены катализаторы, содержащие оксиды металлов, такие как CuO, Cr₂O₃, ZnO, Al₂O₃, NiO. Так, в патенте [4] использовали катализатор на основе NiO, CoO, CuO, NiO, ZrO₂ с различным содержанием оксидов в реакции аминирования спиртов и альдегидов с достаточно высоким выходом продукта (>95 %). В европейском патенте [5] в реакции аминирования спиртов использовали катализатор, содержащий от 22 до 40 % масс. ZrO₂, от 1 до 30 % CuO, от 15 до 50 % NiO, от 15 до 50 % CoO, от 0 до 10 % Al₂O₃ или MnO₂. Аналогичного типа катализаторы были предложенные в европейской заявке на патент [6].

Гидрирование нитробензола до анилина осуществляли на промышленных оксидных алюмомедно-цинкхромовых катализаторах синтеза метанола ДВ-8-2 или низкотемпературной конверсии оксида углерода НТК-4, НТК-4м, НТК-8 при температуре 155–240 °С и атмосферном давлении. Предлагаемый способ позволяет при конверсии нитробензола, близкой к 100 %, и выходе анилина 99,2–99,8 % [7].

Предложено осуществлять N-алкилирование анилина метанолом на промышленных катализаторах низкотемпературной конверсии оксида углерода серии НТК при 180–220 °С в присутствии водорода. Предлагаемый способ позволяет при конверсии анилина до 99,2 % и выходе целевого N-метиланилина до 97,7 % [8].

Получение N-метилзамещенных ароматических аминов осуществляли восстановлением соответствующих нитросоединений метанолом в газовой фазе в присутствии промышленного медьсодержащего катализатора марки «Вир

гон», С-40 или НТК-10-7Ф (содержащие CuO, Cr₂O₃, ZnO и α -Al₂O₃) при атмосферном давлении. Выход ароматических аминов достигал 99,5 % [9].

Восстановительное N-алкилирование нитробензола спиртами проводят на промышленных катализаторах серии НТК при 150–300 °С в атмосфере водорода. Мольное соотношение исходных компонентов – нитробензол : спирт : водород составляет 1:(1–5):(3–10) соответственно. В качестве спиртов можно использовать спирты С1-С8 нормального, разветвленного или циклического строения [10].

Медьхромцинкавый катализатор АОК-71-22 предлагается использовать в таких процессах, как гидрирование нитробензола до анилина при температуре 160–240 °С и атмосферном давлении (конверсия нитробензола – 99,8 %, выход анилина – 99,8 %), а также низкотемпературная конверсия оксида углерода, синтез метанола и синтез N-алкиланилинов [11].

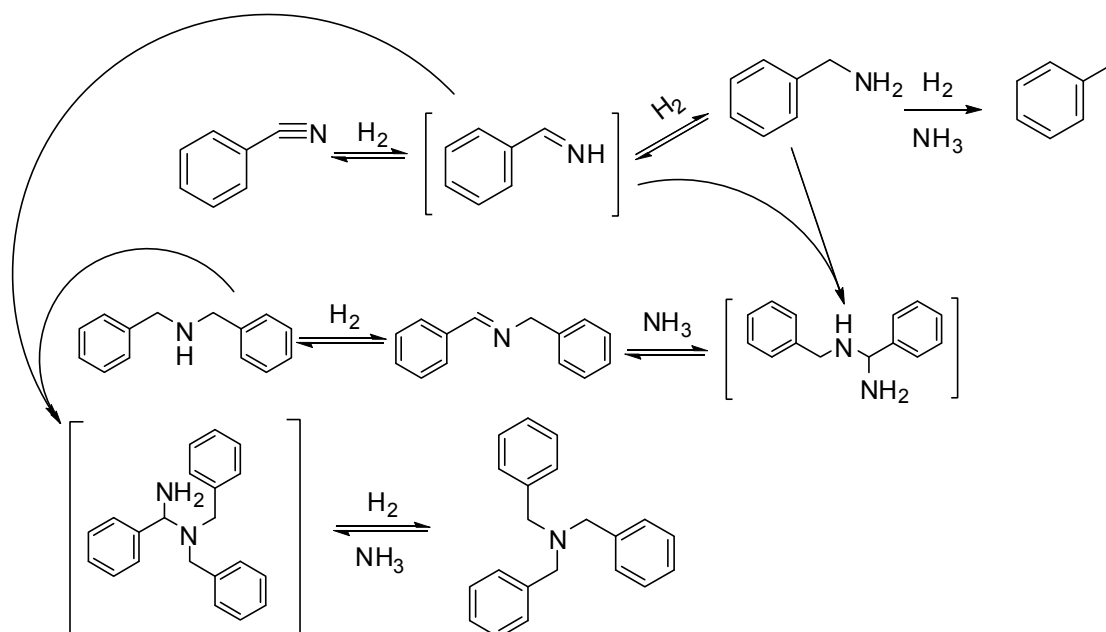
С целью изучения активности в реакции гидрирования нитрилов были выбраны промышленные катализаторы: НТК-4, АОК-71-22, ЛОК-4, PuriStar R3-12 и НИАП-03-01. Состав катализаторов представлен в табл. 1.

Таблица 1

**Характеристика
промышленных катализаторов**

Катализатор	Состав, масс. %
НТК-4	CuO (54 %), Cr ₂ O ₃ (14 %), ZnO (11 %), α -Al ₂ O ₃ (остальное)
АОК-71-22	CuO (54 %), Cr ₂ O ₃ (14 %), ZnO (11 %), Al ₂ O ₃ (остальное)
ЛОК-4	Ni (12,0–14,5), Cu/(1,0–2,0), Sn (2,4–3,4), α -Al ₂ O ₃ (остальное)
PuriStar R3-12	CuO (40 %), ZnO (40 %), Al ₂ O ₃ (остальное)
НИАП-03-01	NiO (11 %), SO ₃ (0,1 %), SiO ₂ (0,1 5%), α -Al ₂ O ₃ (остальное)

В качестве модельной реакции было выбрано газофазное гидрирование бензонитрила. Гидрирование осуществляли в проточном реакторе, при атмосферном давлении и температуре 200 °С. На основе анализа катализата методом хромато-масс-спектрометрии, была предложена следующая схема превращений:



Данные о степени превращения исходного нитрила и селективности образования продуктов гидрирования представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты проведения гидрирования бензонитрила на промышленных катализаторах

Катализатор	Конверсия бензонитрила, %	Селективность образования продуктов, %			
		PhCH ₂ NH ₂	(PhCH ₂) ₂ NH	(PhCH ₂) ₃ NH	C ₆ H ₅ CH ₃
НТК-4	98	65	33	2	0
АОК-71-22	100	12	84	4	0
ЛОК-4	100	29	55	2	14
PuriStar R3-12	99	43	55	2	0
НИАП-03-01	94	2	2	2	94

Из табл. 2 видно, что все исследованные промышленные катализаторы продемонстрировали высокую конверсию бензонитрила. Наиболее селективно реакция протекала в присутствии катализатора АОК-71-22, при этом основным продуктом реакции являлся дибензиламин.

Различные результаты в селективности для меднохромцинковых катализаторов одинакового состава НТК-4 и АОК-71-22, свидетельствуют о существенном влиянии способа приготовления катализатора на ход реакции гидрирования. Катализатор НТК-4 готовится методом таблетирования [12], а АОК-71-22 – методом экструзионного формования, что обеспечивает более равномерное распределение компонентов катализатора по грануле [11].

Никельсодержащие катализаторы показали также активность в реакции гидрогенолиза бен-

зонитрила в толуол, аналогично описанному ранее авторами [3]. Для НИАП-03-01 в изученных условиях толуол является основным продуктом реакции.

Таким образом, установлено, что применение промышленных катализаторов гидрирования в процессе гидрирования бензонитрила является перспективным. Наилучшие результаты продемонстрировали меднохромцинковые катализаторы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведение эксперимента. Реакцию проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении при температуре 200 °С. Навеску катализатора (фракция 1–1,5 мм), 2 г загружали в реактор между слоями насадки из стекла, восстанавливали в токе водорода. Лабораторный реактор представляет собой трубку из стали

12X18H10T с внутренним диаметром 9 мм и высотой зоны нагрева 50 мм, помещенный в электрическую печь. Измерение температуры внутри ректора осуществлялось при помощи термопары. Расход водорода регулировали генератором водорода ГВ-7.

Гидрирование бензонитрила на катализаторе НТК-4. Катализатор восстанавливали при 200 °С в течение 1 ч. Расход водорода 1 л/(ч·Г_{кат}), расход бензонитрила 0,9 мл/(ч·Г_{кат}). Реакцию проводили при температуре 200 °С. Конверсия бензонитрила – 98 %. Селективность по дибензиламину – 33 %, выход – 32 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I_{отн}, %): 198.0 (2) [M+1], 197.0 (11) [M], 91.0 (100), 106.0 (59), 65.0 (24), 92.0 (22), 51.0 (12). Селективность по трибензиламину – 2 %, выход – 1,9 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I_{отн}, %): 288.0 (4) [M+1], 287.0 (18) [M], 91.0 (100), 210.0 (24), 196.0 (20), 65.0 (18), 92.0 (12). Селективность по бензиламину – 65 %, выход – 63,7 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I_{отн}, %): 107.8 (112) [M+1], 107.0 (26) [M], 106.0 (100), 79.0 (25), 91.1 (21), 51.0 (13).

Гидрирование бензонитрила на катализаторе АОК-71-22. Катализатор восстанавливали при 200 °С в течение 1 ч. Расход водорода 1 л/(ч·Г_{кат}), расход реагента 0,9 мл/(ч·Г_{кат}). Реакцию проводили при температуре 200 °С. Конверсия бензонитрила – 100 %. Селективность по дибензиламину – 84 %, выход – 84 %. Селективность по трибензиламину – 4 %, выход – 4 %. Селективность по бензиламину – 12 %, выход – 12 %.

Гидрирование бензонитрила на катализаторе ЛОК-4. Катализатор восстанавливали при 200 °С в течение 1 ч. Расход водорода 1 л/(ч·Г_{кат}), расход реагента 0,9 мл/(ч·Г_{кат}). Реакцию проводили при температуре 200 °С. Конверсия бензонитрила – 100 %. Селективность по дибензиламину – 55 %, выход – 55. Селективность по трибензиламину – 2 %, выход – 2 %. Селективность по бензиламину – 29 %, выход – 29 %. Селективность по толуолу – 14 %, выход – 14 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I_{отн}, %): 93.0 (3) [M+1], 91.9 (41) [M], 91.0 (100), 39.9 (24), 65.0 (17), 41.0 (9).

Гидрирование бензонитрила на катализаторе PuriStar R3-12. Катализатор восстанавливали при 200 °С в течение 1 ч. Расход водорода 1 л/(ч·Г_{кат}), расход реагента 0,9 мл/(ч·Г_{кат}). Реакцию проводили при температуре 200 °С. Конверсия бензонитрила – 99 %. Селективность по дибензиламину – 55 %, выход – 54,5 %. Селективность по трибензиламину – 2 %, выход – 1,9 %.

Селективность по бензиламину – 43 %, выход – 42,5 %.

Гидрирование бензонитрила на катализаторе НИАП-03-01. Катализатор восстанавливали при 350 °С в течение 1 ч. Расход водорода 1 л/(ч·Г_{кат}), расход реагента 0,9 мл/(ч·Г_{кат}). Реакцию проводили при температуре 200 °С. Конверсия бензонитрила – 94 %. Селективность по дибензиламину – 2 %, выход – 1,9 %. Селективность по трибензиламину – 2 %, выход – 1,9 %. Селективность по бензиламину – 2 %, выход – 1,9 %. Селективность по толуолу – 94 %, выход – 88 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Amines, Aliphatic / P. Roose, K. Eller, E. Henkes, R. Rossbacher, H. Höke // John Wiley and Sons, 2015.
2. Газофазное гидрирование карбонитрилов в присутствии никелевого катализатора, нанесенного на подложку / Ю. В. Попов, С. Е. Латышова, А. О. Панов, М. Ю. Плетнева // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (199) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 4). – С. 38–43.
3. Изучение реакции гидрирования бензонитрила в присутствии гетерогенного никелевого катализатора / Ю. В. Попов, С. Е. Латышова, А. О. Панов, М. Ю. Плетнева // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (199) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 4). – С. 34–38.
4. Pat. WO2003076386A2 IPC C07C213/02, C07C209/26 Catalysts and method for the production of amines / T. Gerlach, F. Funke, J.-P. Melder, S. Iselborn, publ.08.04.2004
5. Pat. EP0963975 A1 IPC C07D 295/02, B01J 23/755, C07D 295/027 Amines preparation process / P. Buskens, F. Funke, M. Hesse, J.-P. Melder, G. Voit, J. Wulff-Döring, publ. 15.12.1999.
6. Pat. EP0696572 B1 IPC C07C209/18, C07C209/16, B01J21/066 Process for the preparation of amines / W. Reif, L. Franz, P. Stops, V. Menger, S. Winderl, R. Becker, R. Kummer, publ. 29.07.1995.
7. Пат. RU 2135461 МПК C1, C07C 211/46, C07C 209/36 Способ получения анилина / Якушкин М. И., Старовойтов М. К., Батрин Ю. Д., Головачев В. А., Качегин А. Ф., Фокин Н. С., Гайдин Л. И., Донцов В. Н., Водолажский С. В., Кудряшова Т. З., Свешникова А. М., Тихановский В. И., Калиновский А. И., опубл.: 27.08.1999.
8. Пат. RU 2066679 МПК C1, C07C 211/48, B01J 23/86 Способ получения N-метиланилина / Якушкин М. И., Батрин Ю. Д., Николаев Ю. Т., Макаровский И. А., Головачев В. А., Старовойтов М. К., Фокин Н. С., Гайдин Л. И., Кожевников В. С., Трофимченко С. М., Беляков Н. Г., опубл. 20.09.1996.
9. Пат. RU 2207335 МПК C07C211/48, C07C211/46, C07C209/36 Способ получения ароматических аминов восстановлением соответствующих нитросоединений / Винокуров В. А., Стыщенко В. Д., Потапенков С. А., Стрючков А. В., опуб.: 27.06.2003.
10. Пат. RU 2152382 МПК C1, C07C 211/48, C07C 209/36 Способ получения N-алкиланилинов / Старовойтов М. К.,

Батрин Ю. Д., Рудакова Т. В., Кожевников В. С., Белоусов Е. К., Качегин А. Ф., Трофимченко С. М., опубл. 10.07.2000.

11. Пат. RU 2555842 МПК C07C211/48, C07C211/46, C07C209/36 Медьхромцинкавый катализатор для гетерогенных реакций / Елохина Н. В., Бобрин Т. Ф., опубл. 10.07.2015.

12. Технология катализаторов / И. П. Мухленов, Е. И. Добкина, В. И. Дерюжкина, В. Е. Сороко; под ред. проф. И. П. Мухленова. – Изд. 2-е, перераб. – Л.: Химия, 1979. – 328 с., ил.

REFERENCES

1. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Amines, Aliphatic / P. Roose, K. Eller, E. Henkes, R. Rossbacher, H. Höke // John Wiley and Sons, 2015.

2. Gazofaznoe gidrirovaniye karbonitrilov v prisutstvii nikelovogo katalizatora, nanesyonnogo na podlozhku/ Yu.V. Popov, S.E. Latyshova, A.O. Panov, M.Yu. Pletneva // Izvestiya VolgGTU : mezhvuz. sb. nauch. st. № 4 (199) / VolgGTU. – Volgograd, 2017. – (Seriya «Himiya i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov»; V. 4). – p. 38-43.

3. Izuchenie reakcii gidrirovaniya benzonitrila v prisutstvii geterogennogo nikelovogo katalizatora / Yu.V. Popov, S.E. Latyshova, A.O. Panov, M.Yu. Pletneva // Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 4 (199) / VolgGTU. – Volgograd, 2017. – (Seriya «Himiya i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov»; V. 4). – p. 34-38.

4. Pat. WO2003076386A2 IPC C07C213/02, C07C209/26 Catalysts and method for the production of amines / T. Gerlach, F. Funke, J.-P. Melder, S. Iselborn, publ.08.04.2004

5. Pat. EP0963975 A1 IPC C07D 295/02, B01J 23/755,

C07D 295/02 Amines preparation process / P. Buskens, F. Funke, M. Hesse, J.-P. Melder, G. Voit, J. Wulff-Döring, publ. 15.12.1999.

6. Pat. EP0696572 B1 IPC C07C209/18, C07C209/16, B01J21/066 Process for the preparation of amines / W. Reif, L. Franz, P. Stops, V. Menger, S. Winderl, R. Becker, R. Kummer, publ. 29.07.1995.

7. Pat. RU 2135461 IPC C1, C07C 211/46, C07C 209/36 Sposob polucheniya anilina / M.I. YAkushkin, M.K. Starovojtov, YU.D. Batrin, V.A. Golovachev, A.F. Kachegin, N.S. Fokin, L.I. Gajdin, V.N. Doncov, S.V. Vodolazhskij, T.Z. Kudryashova, A.M.Sveshnikova, V.I.Tihanovskij, A.I. Kalinovskij, publ.: 27.08.1999

8. Pat. RU 2066679 IPC C1, C07C 211/48, B01J 23/86 Sposob polucheniya N-metilnilina/ M.I. YAkushkin, YU.D. Batrin, YU.T. Nikolaev, I.A. Makarovskij, V.A. Golovachev, M.K. Starovojtov, N.S. Fokin, L.I. Gajdin., V.S.Kozhevnikov, S.M. Trofimchenko, N.G. Belyakov, opubl. 20.09.1996.

9. Pat. RU 2207335 IPC C07C211/48, C07C211/46, C07C209/36 Sposob polucheniya aromaticsikh aminov vostanovleniem sootvetstvuyushchih nitrosoedinenij / V.A. Vinokurov, V.D. Stycenko, S.A. Potapenkov, A.V.Stryuchkov, publ.:27.06.2003.

10. Pat. RU 2152382 IPC C1, C07C 211/48, C07C 209/36 Sposob polucheniya N-alkilnilinov / M.K.Starovojtov, YU.D. Batrin, T.V. Rudakova, V.S. Kozhevnikov, E.K. Belousov, A.F. Kachegin, S.M. Trofimchenko, publ. 10.07.2000.

11. Pat. RU 2555842 IPC C07C211/48, C07C211/46, C07C209/36 Med'hromcinkovyy katalizator dlya geterogennykh reakcij /N.V. Elokhina, T.F. Bobrina, publ. 10.07.2015.

12. Tehnologiya katalizatorov / Muhlenov I. P., Dobkina E. I., Derjuzhkina V. I., Soroko V. E.; Pod red. prof. I. P. Muhlenova. – Izd. 2-e, pererab. – L.: Himiya, 1979. – 328 s., il.

Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, S. E. Latyshova, A. O. Panov, M. Yu. Pletneva

APPLICATION OF INDUSTRIAL HETEROGENEOUS CATALYSTS IN THE BENZONITRILE HYDROGENATION

Volgograd State Technical University

Abstract: The possibility of using industrial copper- and nickel-containing heterogeneous catalysts in the hydrogenation of benzonitrile has been studied. The reaction was carried out in a flow reactor at 200 °C and atmospheric pressure of hydrogen to obtain benzylamine, dibenzylamine and hydrogenolysis product – toluene, depending on the composition of the catalyst used.

Keywords: catalysis, industrial catalysts, nitriles, amines, hydrogenation of nitriles.

УДК 547.241.298.2.057

В. Е. Шишкин, О. В. Анищенко, М. А. Шевченко, И. А. Кошелева, Н. А. Соколов

НОВЫЙ МАЛОСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ АМИДИНОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Изучено взаимодействие гидрохлоридов С-фосфорилированных имидатов малоновой кислоты со вторичными аминами.

Разработан оптимальный метод синтеза новых структур фосфорорганических амидинов, обладающих потенциальной биологической активностью.

Ключевые слова: фосфорорганические амидины, реакция амидирования, С-фосфорилированные амидины малоновой кислоты, биологическая активность

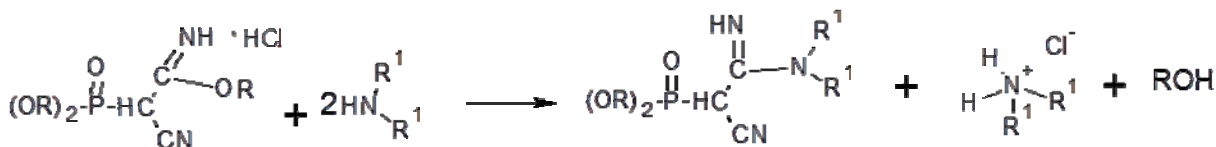
Перед химиками-исследователями стоит несколько задач, одной из которых является разработка методов синтеза новых веществ с заданными свойствами. К тому же большой интерес представляет получение биологически активных веществ. Продолжая работы по синтезу и изучению свойств фосфорорганических соединений, были синтезированы гидрохлориды С-фосфорилированных имидатов [1] по реакции Пиннера [2]. Как известно, фосфорорганические соединения обладают биологической активностью и нашли применение в сельском хозяйстве и медицине. Они используются в качестве пестицидов, акарицидов, гербицидов, выступают в роли фармакологических и медико-биологических препаратов [3, 4].

Одной из проблем процесса получения фосфорорганических амидинов является многоста-

дийность синтеза и очистки целевых соединений. Что приводит к увеличению расхода растворителя, уменьшению выхода целевого продукта и увеличению количества примесей.

Поэтому, помимо синтеза новых структур, необходимо было оптимизировать получение фосфорорганических амидинов и по возможности сократить количество стадий данного процесса. Было предложено, минуя стадию выделения свободных имидатов получать амидины из соответствующих С-фосфорилированных гидрохлоридов имидатов. В роли акцептора хлористого водорода выступает вторичный амин.

Взаимодействие гидрохлорида 2-диалкоксифосфорил-малоноимидата со вторичным амином при соотношении реагентов 1 : 2 в среде диоксана проводили по схеме:



где R = C₂H₅, C₃H₇, *n*-C₄H₉; R¹ = C₂H₅, *n*-C₄H₉.

Взаимодействие гидрохлорида имидата со вторичным амином проводили при температуре 8–14 °С. Добавление вторичного амина происходило порциями при перемешивании реакционной массы. Далее реакционную массу термостатировали при температуре 40–50 °С в течение 30 мин и выдерживали в течении 24 ч. После истечения суток смесь фильтровали, отгоняли растворитель и этанол.

Выход целевого продукта составил 85–90 %. Идентификацию синтезируемых соединений проводили по данным ТСХ и ИК-спектроскопии.

Синтезированные соединения представляют собой вязкие жидкости темно-оранжевого цвета, хорошо растворимые в ЧХУ, ацетоне, диоксане и не растворимые в воде.

В связи с предполагаемой высокой биологической активностью полученных N,N-диалкил-(2-диалкоксифосфорил)-малоноамидинов, по про-грамме «PASS» института биомедицинской химии им. В. Н. Ореховича РАМН был проведен вычислительный прогноз возможного наличия различных видов биологической активности. Результаты показали, что полученные соединения обладают потенциальной антипсориазной, дерматологической активностью, а также потенциальной ингибирующей активностью в отношении ферментов глицерил-эфир монооксигеназы, сахар-фосфатаза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Nⁱ,Nⁱ-диэтил-(2-циано-2-диэтоксифосфорил)ацетамидин. В реактор со смесью 10 г (0.035 моль) гидрохлорида этил(2-циано-2-диэтоксифосфорил)ацетимидата и 30 мл безводного диоксана при температуре 8–14 °С и перемешивании по каплям добавляли 5.124 г (0.070 моль) диэтиламина. Затем продолжали перемешивать реакционную массу при температуре 40–50 °С 2 часа. Образовавшуюся соль гидрохлорида амина отфильтровали и удалили растворитель и этиловый спирт отгонкой в вакууме (при 15-20 гПа). Очистку проводили методом адсорбционной колоночной хроматографии на силикагеле, элюент - диэтиловый эфир : гексан : хлороформ = 1:1:2 (об.) (R_f 0.66). Выход 8.66 г (90 %). n_D²⁰ 1.4407, d₄²⁰ 1.2781.

Спектр ЯМР ¹H (CCl₄), δ, м.д. (J, Гц): 1.208 т (6H, CH₃, J_{HH} 6.0); 2.554 д (1H, CHP, J_{HP} 20.0); 4.043 к (4H, CH₂OP, J_{HP} 20.0); 3.473 к (4H, NCH₂, J_{HH} 7.0).

ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1010-1054 (POC); 1234 (P=O); 1536 (C=N); 3400 (NH), 700(C-P), 2188 (C≡N).

N,N-дибутил-(2-диэтоксифосфорил)-малоноамидин. В реактор со смесью 10 г (0.035 моль) гидрохлорида 2-диэтоксифосфорил-малоноимидата и 30 мл безводного диоксана при перемешивании порциями добавляли 5,12 г

(0.070 моль) диизобутиламина в течение 15 мин. Температура в бане составляет 8–14 °С. Далее термостатировали при температуре 40–50 °С, в течение 30 мин. Затем выдерживают в течение 24 часов при комнатной температуре. Индивидуальность контролировали методом тонкослойной хроматографии на силуфоле ($R_f = 0,67$, диэтиловый эфир : гексан : хлороформ = 1:1:2 (об.)). n_D^{20} 1.4501, d_4^{20} 1.2825.

Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), δ , м.д. (J, Гц): 1.159 т (12H, CH_3 , J_{HH} 5.0); 2.646 д (1H, CHP , J_{HP} 20.0); 4.096 к (4H, CH_2OP , J_{HP} 20.0); 3.410 т (4H, NCH_2 , J_{HH} 7.0); 1.301 м (8H, CH_2 , J_{HH} 5.0).

ИК-спектр, ν , см $^{-1}$: 1020-1084 (POC); 1246 (P=O); 1672 (C=N); 3380 (NH), 700(C-P), 2200 (C \equiv N)

***N,N*-диэтил-(2-дипропоксифосфорил)-малоноамидин.** В реактор со смесью 10 г (0.032 моль) гидрохлорида 2-дипропоксифосфорил-малоноимидата и 30 мл безводного диоксана при перемешивании порциями добавляли 4,67 г (0.064 моль) диэтиламина в течение 15 мин. Температура в бане составляет 8–14 °С. Далее термостатировали при температуре 40–50 °С, в течение 30 мин. Затем выдерживали в течение 24 часов при комнатной температуре. Индивидуальность контролировали методом тонкослойной хроматографии на силуфоле ($R_f = 0,62$ диэтиловый эфир : гексан : хлороформ = 1:1:2 (об.)). n_D^{20} 1.4475, d_4^{20} 1.2720.

Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), δ , м.д. (J, Гц): 1.156 т (12H, CH_3 , J_{HH} 5.0); 2.640 д (1H, CHP , J_{HP} 20.0); 4.088 т (4H, CH_2OP , J_{HP} 20.0); 3.306 к (4H, NCH_2 , J_{HH} 6.0); 1.331 м (4H, CH_2 , J_{HH} 6.0).

ИК-спектр, ν , см $^{-1}$: 1000-1054 (POC); 1234 (P=O); 1630 (C=N); 3380 (NH), 700(C-P), 2190 (C \equiv N)

***N,N*-дибутил-(2-дипропоксифосфорил)-малоноамидин.** В реактор со смесью 10 г (0.032 моль) гидрохлорида 2-диэтоксифосфорил-малоноимидата и 30 мл безводного диоксана при перемешивании порциями добавляли 8,38 г (0.064 моль) диизобутиламина в течение 15 мин. Температура в бане составляет 8–14 °С. Далее термостатировали при температуре 40–50 °С в течение 30 мин. Затем выдерживали в течение 24 часов при комнатной температуре. Индивидуальность контролировали методом тонкослойной хроматографии на силуфоле ($R_f = 0,63$, диэтиловый эфир : гексан : хлороформ = 1:1:2 (об.)). n_D^{20} 1.4505, d_4^{20} 1.2820.

Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), δ , м.д. (J, Гц): 1.107 т (12H, CH_3 , J_{HH} 5.0); 2.679 д (1H, CHP , J_{HP} 20.0);

4.124 т (4H, CH_2OP , J_{HP} 20.0); 3.124 т (4H, NCH_2 , J_{HH} 6.0); 1.279 м (12H, CH_2 , J_{HH} 6.0).

ИК-спектр, ν , см $^{-1}$: 990-1054 (POC); 1280 (P=O); 1610 (C=N); 3380 (NH), 700(C-P), 2190 (C \equiv N)

***N,N*-дибутил-(2-дибутоксифосфорил)-малоноамидин.** В реактор со смесью 10 г (0.029 моль) гидрохлорида 2-диэтоксифосфорил-малоноимидата и 30 мл безводного диоксана при перемешивании порциями добавляли 7,59 г (0.058 моль) диэтиламина в течение 15 мин. Температура в бане составляет 8–14 °С. Далее термостатировали при температуре 40–50 °С, в течение 30 мин. Затем выдерживают в течение 24 часов при комнатной температуре. Индивидуальность контролировали методом тонкослойной хроматографии на силуфоле ($R_f = 0,60$, диэтиловый эфир : гексан : хлороформ = 1:1:2 (об.)). n_D^{20} 1.4535, d_4^{20} 1.2880.

Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), δ , м.д. (J, Гц): 1.193 т (12H, CH_3 , J_{HH} 5.0); 2.670 д (1H, CHP , J_{HP} 20.0); 4.143 т (4H, CH_2OP , J_{HP} 20.0); 3.477 т (4H, NCH_2 , J_{HH} 7.0); 1.300 м (16H, CH_2 , J_{HH} 5.0).

ИК-спектр, ν , см $^{-1}$: 964-1054 (POC); 1256 (P=O); 1642 (C=N); 3370 (NH), 700(C-P), 2200 (C \equiv N).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шишкин, Е. В. Синтез новых структур фосфорилированных диимидатов / В. Е. Шишкин [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 11 (206) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 41–43.
2. Pinner A., Klein F. Unwandlung der Nitrile in Imide. // Berlin. – 1877. – В. 10. – S. 1889-1897.
3. Киселева, О. А. Лекарственные взаимодействия антиглаукомных препаратов на фоне общих хронических заболеваний / О. А. Киселева, С. М. Косакян, Л. В. Якубова, Л. В. Василенкова // РМЖ «Клиническая Офтальмология». – 2016. – № 1. – С. 16–19.
4. Машковский, М. Д. Лекарственные средства. Издание шестнадцатое / М. Д. Машковский. – 16 изд. – М.: Новая волна, 2016. – 1260 с.

REFERENCES

1. Shishkin, V.E. The synthesis of new structure of phosphorylated diimides / V.E. Shishkin [eth.] // Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta : mezhvuz. sb. nauch. st. №11 (206) / VolgGTU. – Volgograd, 2017. – S. 41 – 43. (Ser. Himija i tehnologija jelementoorganicheskih monomerov i polimernih materialov.)
2. Pinner A., Klein F. Unwandlung der Nitrile in Imide. // Berlin. – 1877. – В. 10. – S. 1889-1897.
3. Kiseleva O. A., Kosakyan S. M., Yakubova L. V., L. V. Vasilenkova Drug interactions antiglaucomnah drugs on the background of chronic disease // RMJ "Clinical Ophthalmology". 2016. No. 1. S. 16-19
4. Mashkovsky M. D. Pharmaceuticals. The sixteenth edition./Ed.New wave. M. 2016.- 1260 p.

V. E. Shishkin, O. V. Anishchenko, M. A. Shevchenko, I. A. Kosheleva, N. A. Sokolov

NEW SINGLE-STAGE METHOD OF PRODUCING
THE ORGANOPHOSPHOROUS AMIDINES

Volgograd State Technical University

Abstract. Studied the interaction of hydrochlorides of C-phosphorylated malonic acid imidates with secondary amines.

We developed an optimal method for the synthesis of new structures of organophosphorus amidines possessing potential biological activity.

Keywords: organophosphorus amidines the reaction of amidation, the phosphorylated amidines of malonic acid, biological activity.

УДК 547.786.39

Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, В. С. Лобасенко, И. В. Букова

СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР,
СОДЕРЖАЩИХ ДИФЕНИЛОКСИДНЫЙ ФРАГМЕНТ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: inna.bukova@yandex.ru

Статья содержит описание метода получения новых гетероциклических структур, содержащих дифенилоксидный фрагмент и обладающих потенциальной высокой биологической активностью.

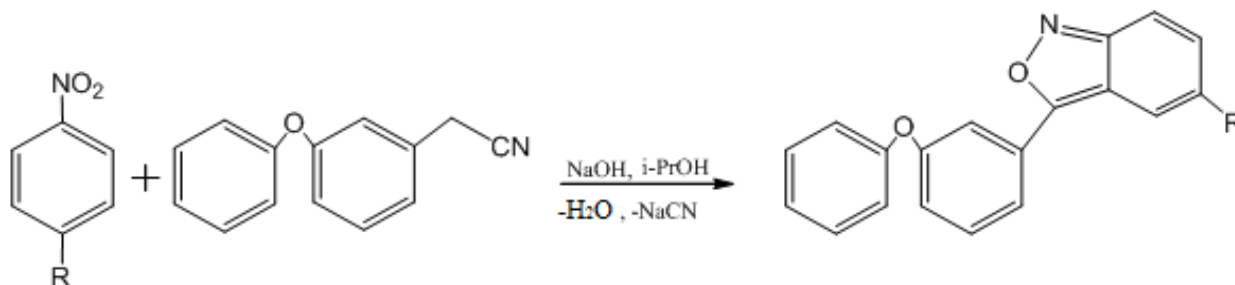
Ключевые слова: дифенилоксид, биологическая активность, бензизоксазол.

В продолжение работ по синтезу гетероциклических соединений, содержащих дифенилоксидный фрагмент [1, 2], были синтезированы новые 3-феноксифенилсодержащие производные 2,1-бензизоксазолов.

2,1-Бензизоксазолы представляют интерес как исходные вещества для синтеза 2-аминоарилкетонов, которые являются ключевыми промежуточными продуктами в синтезе 1,4-бензодиазепинов – сильнодействующих психотропных препаратов. Помимо этого, производные

2,1-бензизоксазолов находят применение в синтезе различных препаратов, таких как микобактериальные агенты [3], ингибиторы фарнезилтрансферазы [4,5], ингибиторы протеинкиназы и противораковые средства [6].

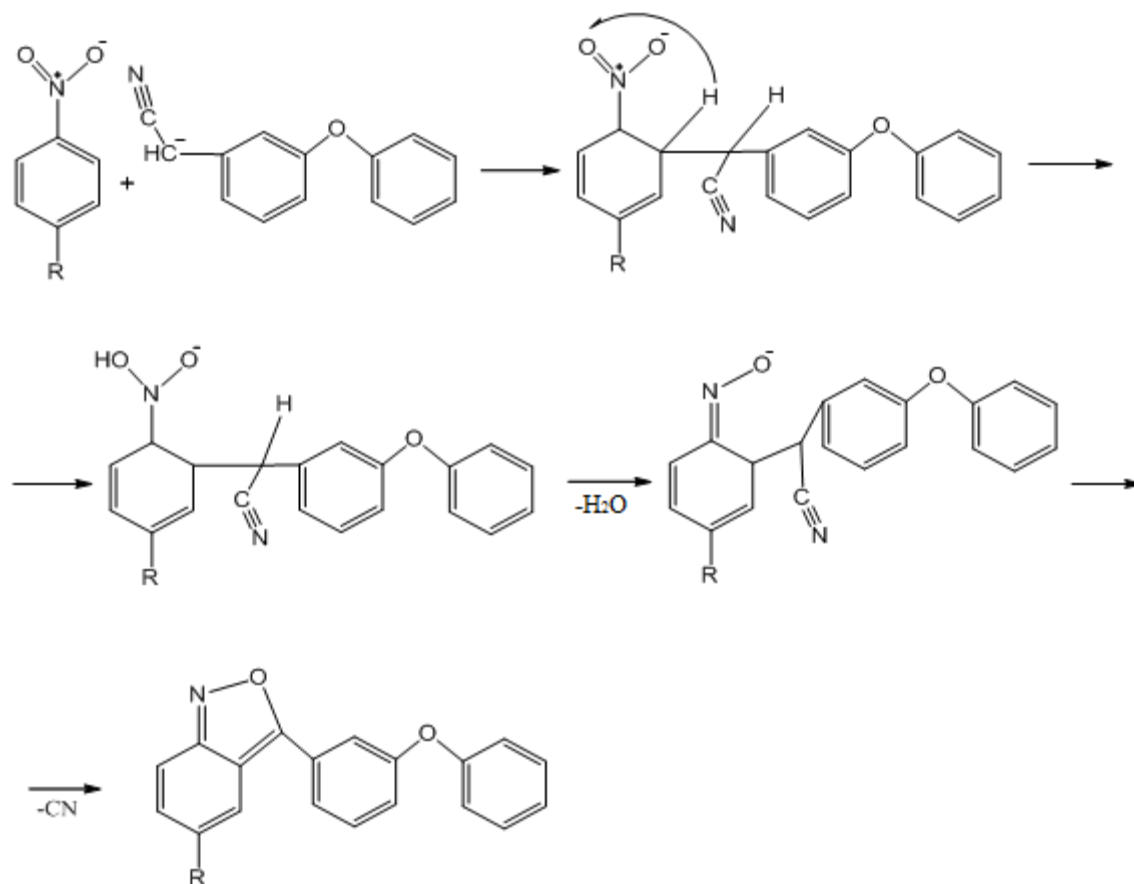
Нами разработан эффективный метод синтеза 3-феноксифенилсодержащих 2,1-бензизоксазолов из 4-замещенных нитроаренов и 3-феноксифенилацетонитрила [7] в спиртовой среде в присутствии щелочи.



где R= Br (**Ia**), COOH (**Iб**), Cl (**Iв**).

Как оказалось, метиленовая группа ($-\text{CH}_2-$) 3-феноксифенилацетонитрила, даже в присутствии такого сильного электронодонорного заместителя, как 3-феноксифенильная группа, проявляет

СН-кислотные свойства и легко конденсируется с замещенными 4-нитробензолами с образованием цикла 2,1-бензизоксазола. Можно предположить следующий механизм реакции:



В щелочной среде молекула 3-феноксифенилацетонитрила переходит в устойчивый карбанион, который вступает в реакцию с 4-нитробензолом, что приводит к образованию σ^H -комплекса. Далее протон переходит на нитрогруппу. Переход второго атома водорода на нитрогруппу сопровождается отщеплением воды. Последующая циклизация приводит к образованию 2,1-бензизоксазолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 5-Бром-3-(3-феноксифенил)-2,1-бензизоксазола (Ia).

К спиртовому раствору 6.36 г (0.159 моль) гидроксида натрия прибавляли 5 г (0.0239 моль) 3-феноксифенилацетонитрила и 3.3 г (0.0159 моль) 4-нитробромбензола. После перемешивания в течение 4 часов при 80–85 °С реакционную смесь выливали в 100 мл воды. Выпавший осадок отмывали и отделяли фильтрованием. Полученный продукт перекристаллизовывали из ЧХУ. Выход 6.93 г (79 %).

Соединения **Iб** и **Iв** получены аналогично.

Для полученных соединений было проведено ЯМР ^1H , ИК- спектроскопическое исследование.

5-Бром-3-(3-феноксифенил)-2,1-бензизоксазол (Ia). Выход 6.93 г (79 %). ИК-спектр, ν , см^{-1} :

1648-1620 ($\text{C}=\text{N}$), 1294-1078 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1000-700 (Ar). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.10-7.82 м (12H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$, 3CH).

5-Карбоксилат-3-(3-феноксифенил)-2,1-бензизоксазол (Iб). Выход 3.73 г (47 %). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1648-1620 ($\text{C}=\text{N}$), 1294-1078 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1000-700 (Ar). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.10-8.21 м (12H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$, 3CH), 11.0 с (1H, COOH).

5-Хлор-3-(3-феноксифенил)-2,1-бензизоксазол (Iв). Выход 5.61 г (76 %). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1648-1620 ($\text{C}=\text{N}$), 1294-1078 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1000-700 (Ar). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.14-7.82 м (12H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$, 3CH).

ИК-спектры зарегистрированы на приборе «SPEKORD» М 82, «PERKIN-ELMER». Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе «Varian Mercury 300BB». Внутренний стандарт – ГМДС.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Попов, Ю. В. Synthesis of 2-(3-phenoxyphenyl)-substituted benzoxazoles, based on nitriles containing the diphenyl oxide fragment / Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, В. С. Лобасенко // Chemistry of Heterocyclic Compounds. - 2011. - Vol. 47, № 6. - С. 700-702. - Англ.
2. Корчагина, Т. К. Synthesis of 2-substituted benzoxazoles and benzimidazoles from 3-phenoxyphenyl-containing acrylonitriles / Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, В. С. Лобасенко // Russian Journal of General Chemistry. - 2014. - Vol. 84, No. 11. - С. 2267-2269.

3. Chattopadhyaya Y., Upadhyaya R. WIPO Patent Appl WO2009/091324 (2009).
4. Angibaud P. R. Patent Appl 20050148609 A1 (2005).US.
5. Angibaud P. R., Venet M. G., Argoullon J. M. (2003). WIPO Patent Appl WO03/087101 A1
6. Lyssikatos J. P., Greca S. D. L., Yang B. V. Patent 6495564 (2002). US.
7. Попов, Ю. В. Synthesis of 3-phenoxyphenylacetonitrile / Попов Ю. В., Корчагина Т. К., Лобасенко В. С. // Russian Journal of General Chemistry. - 2011. - Vol. 81, № 8. - С. 1743-1744. - Англ.

REFERENCES

1. Popov, U. V. Synthesis of 2-(3-phenoxyphenyl)-substitutedbenzoxazoles, based on nitriles containing the diphenyl oxide fragment / U. V. Popov, T. K. Korchagina, V. S. Loba-

chenko// Chemistry of Heterocyclic Compounds. - 2011. - Vol. 47, № 6. - P. 700-702.

2. Korchagina, T. K. Synthesis of 2-substituted benzoxazoles and benzimidazoles from 3-phenoxyphenyl-containing acrylonitriles / U. V. Popov, T. K. Korchagina, V. S. Lobachenko // Russian Journal of General Chemistry. - 2014. - Vol. 84, No. 11. - С. 2267-2269.

3. Chattopadhyaya Y., Upadhyaya R. WIPO Patent Appl WO2009/091324 (2009).

4. Angibaud P. R. Patent Appl 20050148609 A1 (2005). US.
5. Angibaud P. R., Venet M. G., Argoullon J. M. (2003). WIPO Patent Appl WO03/087101 A1

6. Lyssikatos J. P., Greca S. D. L., Yang B. V. Patent 6495564 (2002). US.

7. Popov, U. V. Synthesis of 3-phenoxyphenylacetonitrile / U. V. Popov, T. K. Korchagina, V. S. Lobachenko // Russian Journal of General Chemistry. - 2011. - Vol. 81, № 8. - P. 1743-1744.

Y. V. Popov, T. K. Korchagina, V. S. Lobachenko, I. V. Bukova

THE SYNTHESIS OF NEW HETEROCYCLIC STRUCTURES CONTAINING DIPHENYLOXIDE FRAGMENT

Volgograd State Technical University

Abstract. The article contains the description of method of obtaining new heterocyclic structures containing diphenyloxide-moiety with potential biological activity.

Keywords: diphenyloxide, biological activity, benzisoxazole.

УДК 547.426 + 547.915.5

Е. Г. Бирюкова, Г. А. Савин

СИНТЕЗ НОВЫХ АНАЛОГОВ ФОСФОЛИПИДОВ АЦЕТАЛЬНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ТРИМЕТИЛОЛНИТРОМЕТАНА

Волгоградский государственный социально-педагогический университет

E-mail: gasavin@mail.ru

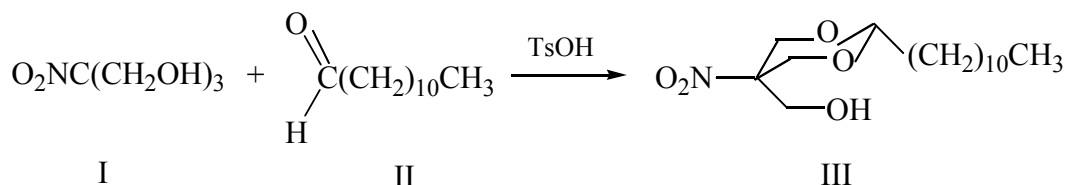
Получены новые, неизвестные ранее аналоги фосфолипидов ацетального типа на основе триметилонитрометана (2-гидроксиметил-2-нитро-1,3-пропандиола). Исследован процесс ацетализации триола высшими алифатическими альдегидами. Изучены реакции фосфорилирования ацеталей полиола производными фосфористой кислоты.

Ключевые слова: триметилонитрометан, 2-гидроксиметил-2-нитро-1,3-пропандиол, ацетали, фосфиты, амидофосфиты, фосфолипиды, тио- и селеноаналоги фосфолипидов, фосфатидные кислоты.

Липиды как низкомолекулярные природные биологически активные соединения служат традиционными объектами изучения в различных областях физико-химической биологии. Следует отметить, что спектр исследований, посвященных выяснению биологических функций этих соединений, в последние годы заметно расширился. При этом довольно значительные успехи достигнуты в изучении связи липидного обмена с патологическими явлениями в живой клетке и организме в целом. Так, была установлена корреляция между обменными процессами с участием липидов и развитием

диабета [1], отмечена роль сфинголипидов в возникновении заболевания катаракты [2]. К важным достижениям медицинской химии относится также выявление роли липидных структур в патогенезе болезни Альцгеймера [3–9]. Немаловажное значение имеют работы по изучению влияния липидов и их обмена на процессы гибели клетки [10–14]. Поэтому химический синтез липидов и их аналогов остается весьма актуальным и в наши дни. В связи с этим необходимо отметить работы по получению новых липидных структур на основе аминокислот [15, 16].

Настоящая работа является продолжением ранее начатых исследований по получению полиольных аналогов неглицериновых фосфолипидов [17–22] и посвящена синтезу новых, неизвестных ранее тио- и селенофосфолипидов ацетального типа на основе триметилонитрометана (2-гидроксиметил-2-нитро-1,3-пропандиола).

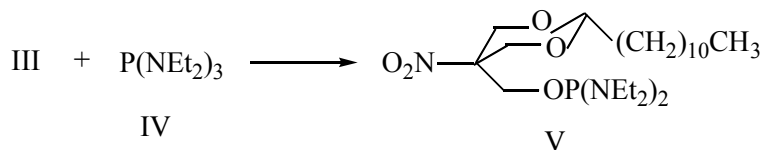


Реакцию проводили при кипячении эквивалентных количеств триола (I) и альдегида (II) в сухом бензоле, в присутствии каталитических количеств безводной *n*-толуолсульфокислоты, с насадкой Дина-Старка, до прекращения выделения воды, за 10–12 ч. Алкилиденное производное триола (III) очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле. Его выход достигал 70 %. Состав продукта (III) подтверждали с помощью элементного анализа,

Стартовым веществом в синтезах служил легкодоступный триол (I), содержащий в своем составе нитрогруппу. На первом этапе работы исходное соединение (I) обрабатывали додеканалем (II) и превращали в ацетальное производное (III).

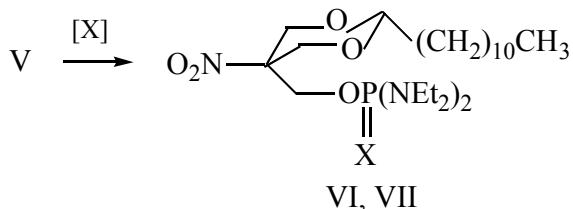
а его строение доказывали ПМР спектроскопией. Так, спектр ПМР соединения (III) отличался от спектра исходного нитротриола (I) наличием сигналов протонов алкилиденного фрагмента в области δ 0.89 – 1.52 м. д. и 4.36 м. д.

Алкилиденное производное триола (III) далее вводили в реакцию фосфорилирования с гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты (IV), в результате чего получали тетраэтилдиамидофосфит (V).



Фосфорилирование ацетала (III) проводили при 90–100 °С с отгонкой выделяющегося диэтиламида в слабом вакууме водоструйного насоса (380 мм рт. ст.). Образование продукта (V) контролировали с помощью метода ТСХ и ЯМР ³¹P спектроскопии.

Затем тетраэтилдиамидофосфит (V) без выделения и предварительной очистки обработкой серой или селеном переводили в соответствующие тио-(VI) и селенофосфаты (VII).



X = S (VI), Se (VII).

Реакции осуществляли в растворе безводного бензола при комнатной температуре за 8–12 ч. Тио- (VI) и селенофосфаты (VII) очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элю-

энт – бензол. Выходы соединений (VI, VII) достигали 60 %.

Таким образом, получены новые, неизвестные ранее аналоги фосфолипидов ацетального типа на основе 2-гидроксиметил-2-нитро-1,3-пропандиола (триметилонитрометана). Следует отметить, что структурной особенностью таких аналогов является наличие в их молекулах нитрогруппы, а также длинноцепочечного алкилиденного фрагмента, выполняющего роль остатков высших жирных кислот. Поэтому эти аналоги могут оказаться полезными зондами в различных областях физико-химической биологии, медицинской, биоорганической и биологической химии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(2-Додецил-5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)метанол (III). Смесь 3 г (0,02 моль) триметилонитрометана (I), 3,68 г (0,02 моль) додеканала (II) и 10 мг *n*-толуолсульфокислоты в 100 мл безводного бензола кипятили в колбе с насадкой Дина-Старка 12 ч до прекращения отгонки воды. Затем добавляли 10 мл насыщенного рас-

творя карбоната натрия, органический слой отделяли, сушили безводным хлоридом кальция, растворитель отгоняли, а продукт (III) очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – бензол). Выход 4,44 г (70 %); т. пл. 62–64 °С; R_f 0.6 (бензол-диоксан, 3:1). Спектр ПМР (CCl₄, δ, м. д.): 0.89 (3 Н, т, СНСН₂(СН₂)₇СН₃), 0.92 (3 Н, с, СН₃С), 1.24 [14 Н, м, СНСН₂(СН₂)₇СН₃], 1.52 (2 Н, м, СНСН₂(СН₂)₇СН₃), 2.74 (1 Н, уш. с, ОН), 3.41, 3.72 (4 Н, 2 д, ССН₂ОСН), 3.81 (2 Н, с, СН₂ОН), 4.36 (1 Н, т, СН). Найдено, %: С 59.98; Н 9.90; N 4.54. C₁₆H₃₁NO₅. Вычислено, %: С 60.54; Н 9.85; N 4.41.

(2-Додецил-5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)метил-N,N,N',N'-тетраэтилдиамидофосфит (V). К 3,17 г (0,01 моль) ацеталя (III) добавляли 7,41 г (0,03 моль) гексаэтилтриамида фосфористой кислоты (III) и смесь нагревали 2 ч при 90–100 °С, отгоняя выделяющийся диэтиламин в слабом вакууме (380 мм рт. ст.). Затем избыток триамида (III) отгоняли, а продукт (V) использовали в дальнейшем без предварительной очистки. R_f 0,5 (бензол-диоксан, 5:1). Спектр ЯМР ³¹P (C₆H₆, δ, м. д.): 133,8 с.

(2-Додецил-5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)метил-N,N,N',N'-тетраэтилдиамидотионфосфат (VI). К 3,44 г (0,007 моль) неочищенного фосфита (V) в 20 мл сухого бензола добавляли 0,32 г (0,01 моль) серы. Смесь оставляли на 24 ч при комнатной температуре, затем избыток серы отфильтровывали, растворитель отгоняли, а тионфосфат (VI) выделяли на колонке с силикагелем, элюент – бензол. Выход 2, 2 г (60 %); маслообразная желтая жидкость; R_f 0,4 (бензол – диоксан, 10:1). Спектр ПМР (CCl₄, δ, м. д.): 0.88 (3 Н, т, СНСН₂(СН₂)₇СН₃), 0.92 (3 Н, с, СН₃С), 1.11 (12 Н, т, СН₃СН₂N), 1.24 (14 Н, м, СНСН₂(СН₂)₇СН₃), 1.51 (2 Н, м, СНСН₂(СН₂)₇СН₃), 3.10 (8 Н, м, СН₃СН₂N, ³J_{H,P} 11,8 Гц), 3.39, 3.67 (4 Н, 2 д, ССН₂ОСН), 4.01 (2 Н, д, СН₂ОР, ³J_{H,P} 4.8 Гц), 4.42 (1 Н, т, СН). Спектр ³¹P-ЯМР (C₆H₆, δ, м. д.): 79 с. Найдено, %: С 54.96; Н 9.68; N 8.18. C₂₄H₅₀N₃O₅PS. Вычислено, %: С 55.04; Н 9.62; N 8.02.

(2-Додецил-5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)метил-N,N,N',N'-тетраэтилдиамидоселенфосфат (VII). К 3,44 г (0,007 моль) неочищенного фосфита (V) в 20 мл сухого бензола добавляли 0,79 г (0,01 моль) селена. Смесь оставляли на 24 ч при комнатной температуре, затем избыток селена отфильтровывали, растворитель отгоняли, а селенфосфат (VII) выделяли на колонке с силикагелем, элюент – бензол. Выход 2,36 г (59 %);

маслообразная светло-коричневая жидкость; R_f 0,4 (бензол – диоксан, 10:1). Спектр ПМР аналогичен спектру тионфосфата (VI). Спектр ЯМР ³¹P (C₆H₆, δ, м. д.): 81 с, сателлиты с ¹J(PSe) 847 Гц. Найдено, %: С 50,42; Н 8,80; N 7,50. C₂₄H₅₀N₃O₅PSe. Вычислено, %: С 50,52; Н 8,83; N 7,36.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kelli M. Sas, Jiahe Lin, Thekkelnaycke M. Rajendiran, Tanu Soni, Viji Nair, Lucy M. Hinder, Hosagrahar V. Jagadish, Thomas W. Gardner, Steven F. Abcouwer, Frank C. Brosius III, Eva L. Feldman, Matthias Kretzler, George Michailidis, and Subramaniam Pennathur. Shared and distinct lipid-lipid interactions in plasma and affected tissues in a diabetic mouse model // Journal of Lipid Research. 2018. Vol. 59. № 2. P. 173-183.
2. Douglas Borchman, Raphaela Stimmelmayer, and J. Craig George. Whales, lifespan, phospholipids, and cataracts // Journal of Lipid Research. 2017. Vol. 58. № 12. P. 2289-2298.
3. Tien-Phat V. Huynh, Albert A. Davis, Jason D. Ulrich, and David M. Holtzman. ApoE and Lipid Homeostasis in Alzheimer's Disease: Apolipoprotein E and Alzheimer's disease: the influence of apolipoprotein E on amyloid-β and other amyloidogenic proteins // Journal of Lipid Research. 2017. Vol. 58. № 5. P. 824-836.
4. Courtney Lane-Donovan and Joachim Herz. ApoE and Lipid Homeostasis in Alzheimer's Disease: The ApoE receptors Vldlr and Apoer2 in central nervous system function and disease // Journal of Lipid Research. 2017. Vol. 58. № 6. P. 1036-1043.
5. Mitsuru Shinohara, Masaya Tachibana, Takahisa Kanekiyo, and Guojun Bu. ApoE and Lipid Homeostasis in Alzheimer's Disease: Role of LRP1 in the pathogenesis of Alzheimer's disease: evidence from clinical and preclinical studies // Journal of Lipid Research. 2017. Vol. 58. № 7. P. 1267-1281.
6. G. William Rebeck. ApoE and Lipid Homeostasis in Alzheimer's Disease: The role of APOE on lipid homeostasis and inflammation in normal brains // Journal of Lipid Research. 2017. Vol. 58. № 8. P. 1493-1281.
7. Leon M. Tai, Deebika Balu, Evangelina Avila-Munoz, Laila Abdullah, Riya Thomas, Nicole Collins, Ana Carolina Valencia-Olvera, and Mary Jo LaDu. ApoE and Lipid Homeostasis in Alzheimer's Disease: EFAD transgenic mice as a human APOE relevant preclinical model of Alzheimer's disease // Journal of Lipid Research. 2017. Vol. 58. № 9. P. 1733-1755.
8. Miguel Moutinho and Gary E. Landreth. ApoE and Lipid Homeostasis in Alzheimer's Disease: Therapeutic potential of nuclear receptor agonists in Alzheimer's disease // Journal of Lipid Research. 2017. Vol. 58. № 10. P. 1937-1949.
9. Marcus O.W. Grimm, Daniel M. Michaelson, and Tobias Hartmann. Omega-3 fatty acids, lipids, and apoE lipidation in Alzheimer's disease: a rationale for multi-nutrient dementia prevention // Journal of Lipid Research. 2017. Vol. 58. № 11. P. 2083-2101.
10. Jaeseok Han and Randal J. Kaufman. Lipotoxicity: Many Roads to Cell Dysfunction and Cell Death: The role of ER stress in lipid metabolism and lipotoxicity // Journal of Lipid Research. 2016. Vol. 57. № 8. P. 1329-1338.
11. Bharat Jaishy and E. Dale Abel. Lipotoxicity: Many Roads to Cell Dysfunction and Cell Death: Lipids, lysosomes, and autophagy // Journal of Lipid Research. 2016. Vol. 57. № 9. P. 1619-1635.

12. Petra Hirsova, Samar H. Ibrabim, Gregory J. Gores, and Harmeet Malhi. Lipotoxicity: Many Roads to Cell Dysfunction and Cell Death: Lipotoxic lethal and sublethal stress signaling in hepatocytes: relevance to NASH pathogenesis // *Journal of Lipid Research*. 2016. Vol. 57. № 10. P. 1758-1770.
13. Amy K. Hauck and David A. Bernlohr. Lipotoxicity: Many Roads to Cell Dysfunction and Cell Death: Oxidative stress and lipotoxicity // *Journal of Lipid Research*. 2016. Vol. 57. № 11. P. 1976-1986.
14. Meric Erikci Ertunc and Gökhan S. Hotamisligil. Lipotoxicity: Many Roads to Cell Dysfunction and Cell Death: Lipid signaling and lipotoxicity in metaflammation: indications for metabolic disease pathogenesis and treatment // *Journal of Lipid Research*. 2016. Vol. 57. № 12. P. 2099-2114.
15. S. Thirupathi Reddy, Musti J. Swamy. Molecular structure, supramolecular organization and thermotropic phase behavior of *N*-acylglycine alkyl esters with matched acyl and alkyl chains // *Chemistry and Physics of Lipids*. 2017. Vol. 208. P. 43-51.
16. Mahantesh Jadhav, Rahul S. Kalhapure, Sanjeev Rambharose, Chunderika Mocktar, Sanil Singh, Tetsuya Kodama, Thirumala Govender. Novel lipids with three C18-fatty acid chains and an amino acid head group for pH-responsive and sustained antibiotic delivery // *Chemistry and Physics of Lipids*. 2018. Vol. 212. P. 12-25.
17. Савин, Г. А. Синтез тио- и селеноаналогов фосфолипидов на основе 2-бутил-2-гидрокси-метилпропандиола-1,3 / Г. А. Савин, О. М. Куцемако // *Биоорганическая химия*. 2005. Т. 31. № 4. с. 414-419. (Savin G. A. and Kutsema O. M. The Synthesis of Thio- and Selenoanalogues of Phospholipids on the Basis of 2-Butyl-2-Hydroxymethyl-1,3-Propanediol // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2005. Vol. 31. № 4. P. 372-377.)
18. Савин, Г. А. Синтез этирилофосфолипидов ацетального типа // *Биоорганическая химия*. – 2006. – Т. 32. – № 5. – С. 559–560. (Savin G.A. Synthesis of Ethriolophospholipids of Acetal Type / Г. А. Савин // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. – 2006. – Vol. 32. – № 5. – P. 504–505).
19. Савин, Г. А. Синтез метриололипидов ацетального и фосфоциклического типов. *Биоорганическая химия*. – 2008. – Т. 34. – № 6. – С. 822–826. (Savin G. A. Synthesis of Acetal and Phosphocyclic Methriolipids // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2008. Vol. 34. № 6. P. 739-742.)
20. Савин, Г. А. 2-Гептил-2-гидрокси-метил-1,3-пропандиол в синтезе новых аналогов фосфатидных кислот / Г. А. Савин, Е. Г. Савина // *Известия ВолГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 19 (122) / ВолГТУ*. – Волгоград, 2013. – Т. 11. – С. 49–53.
21. Савин, Г. А. 2-Гидрокси-метил-2-октил-1,3-пропандиол в синтезе новых аналогов тионфосфолипидов / Г. А. Савин, Е. Г. Савина // *Известия ВолГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 7 (134) / ВолГТУ*. – Волгоград, 2014. – Т. 12. – С. 70–76.
22. Бирюкова, Е. Г. 2-Гидрокси-метил-2-нитро-1,3-пропандиол в синтезе новых аналогов фосфолипидов / Е. Г. Бирюкова, Г. А. Савин // *Известия ВолГТУ : научный журнал № 11 (206) / ВолГТУ*. – Волгоград, 2017. – Т. 12. – С. 50–53.
1. Kelli M. Sas, Jiahe Lin, Thekkelnaycke M. Rajendiran, Tanu Soni, Viji Nair, Lucy M. Hinder, Hosagrahar V. Jagadish, Thomas W. Gardner, Steven F. Abcouwer, Frank C. Brosius III, Eva L. Feldman, Matthias Kretzler, George Michailidis, and Subramaniam Pennathur. Shared and distinct lipid-lipid interactions in plasma and affected tissues in a diabetic mouse model. // *Journal of Lipid Research*. 2018. Vol. 59. № 2. P. 173-183.
2. Douglas Borchman, Raphaela Stimmelmayer, and J. Craig George. Whales, lifespan, phospholipids, and cataracts. // *Journal of Lipid Research*. 2017. Vol. 58. № 12. P. 2289-2298.
3. Tien-Phat V. Huynh, Albert A. Davis, Jason D. Ulrich, and David M. Holtzman. ApoE and Lipid Homeostasis in Alzheimer's Disease: Apolipoprotein E and Alzheimer's disease: the influence of apolipoprotein E on amyloid- β and other amyloidogenic proteins. // *Journal of Lipid Research*. 2017. Vol. 58. № 5. P. 824-836.
4. Courtney Lane-Donovan and Joachim Herz. ApoE and Lipid Homeostasis in Alzheimer's Disease: The ApoE receptors Vldlr and Apoer2 in central nervous system function and disease. // *Journal of Lipid Research*. 2017. Vol. 58. № 6. P. 1036-1043.
5. Mitsuru Shinohara, Masaya Tachibana, Takahisa Kaneiyo, and Guojun Bu. ApoE and Lipid Homeostasis in Alzheimer's Disease: Role of LRP1 in the pathogenesis of Alzheimer's disease: evidence from clinical and preclinical studies. // *Journal of Lipid Research*. 2017. Vol. 58. № 7. P. 1267-1281.
6. G. William Rebeck. ApoE and Lipid Homeostasis in Alzheimer's Disease: The role of APOE on lipid homeostasis and inflammation in normal brains. // *Journal of Lipid Research*. 2017. Vol. 58. № 8. P. 1493-1281.
7. Leon M. Tai, Deebika Balu, Evangelina Avila-Munoz, Laila Abdullah, Riya Thomas, Nicole Collins, Ana Carolina Valencia-Olvera, and Mary Jo LaDu. ApoE and Lipid Homeostasis in Alzheimer's Disease: EFAD transgenic mice as a human APOE relevant preclinical model of Alzheimer's disease // *Journal of Lipid Research*. 2017. Vol. 58. № 9. P. 1733-1755.
8. Miguel Moutinho and Gary E. Landreth. ApoE and Lipid Homeostasis in Alzheimer's Disease: Therapeutic potential of nuclear receptor agonists in Alzheimer's disease // *Journal of Lipid Research*. 2017. Vol. 58. № 10. P. 1937-1949.
9. Marcus O.W. Grimm, Daniel M. Michaelson, and Tobias Hartmann. Omega-3 fatty acids, lipids, and apoE lipidation in Alzheimer's disease: a rationale for multi-nutrient dementia prevention. // *Journal of Lipid Research*. 2017. Vol. 58. № 11. P. 2083-2101.
10. Jaeseok Han and Randal J. Kaufman. Lipotoxicity: Many Roads to Cell Dysfunction and Cell Death: The role of ER stress in lipid metabolism and lipotoxicity. // *Journal of Lipid Research*. 2016. Vol. 57. № 8. P. 1329-1338.
11. Bharat Jaishy and E. Dale Abel. Lipotoxicity: Many Roads to Cell Dysfunction and Cell Death: Lipids, lysosomes, and autophagy. // *Journal of Lipid Research*. 2016. Vol. 57. № 9. P. 1619-1635.
12. Petra Hirsova, Samar H. Ibrabim, Gregory J. Gores, and Harmeet Malhi. Lipotoxicity: Many Roads to Cell Dysfunction and Cell Death: Lipotoxic lethal and sublethal stress signaling in hepatocytes: relevance to NASH pathogenesis. // *Journal of Lipid Research*. 2016. Vol. 57. № 10. P. 1758-1770.
13. Amy K. Hauck and David A. Bernlohr. Lipotoxicity: Many Roads to Cell Dysfunction and Cell Death: Oxidative stress and lipotoxicity. // *Journal of Lipid Research*. 2016. Vol. 57. № 11. P. 1976-1986.
14. Meric Erikci Ertunc and Gökhan S. Hotamisligil. Lipotoxicity: Many Roads to Cell Dysfunction and Cell Death: Lipid signaling and lipotoxicity in metaflammation: indications for metabolic disease pathogenesis and treatment. // *Journal of Lipid Research*. 2016. Vol. 57. № 12. P. 2099-2114.
15. S. Thirupathi Reddy, Musti J. Swamy. Molecular structure, supramolecular organization and thermotropic phase behavior of *N*-acylglycine alkyl esters with matched acyl and alkyl chains. // *Chemistry and Physics of Lipids*. 2017. Vol. 208. P. 43-51.

REFERENCES

16. Mahantesh Jadhav, Rahul S. Kalhapure, Sanjeev Rambharose, Chunderika Mocktar, Sanil Singh, Tetsuya Kodama, Thirumala Govender. Novel lipids with three C18-fatty acid chains and an amino acid head group for pH-responsive and sustained antibiotic delivery. // Chemistry and Physics of Lipids. 2018. Vol. 212. P. 12-25.

17. Savin G. A. and Kutsemako O. M. The Synthesis of Thio- and Selenoanalogues of Phospholipids on the Basis of 2-Butyl-2-Hydroxymethyl-1,3-Propanediol. // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2005. Vol. 31. № 4. P. 372-377.

18. Savin G.A. Synthesis of Ethriolophospholipids of Acetal Type. // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2006. Vol. 32. № 5. P. 504-505.

19. Savin G. A. Synthesis of Acetal and Phosphocyclic Methriolipids // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2008. Vol. 34. № 6. P. 739-742.

20. Savin G.A., Savina E.G. 2-Geptil-2-gidroksimetil-1,3-propandiol v sinteze novykh analogov fosfatidnykh kislot. // Izvestiya VolgGTU. 2013. T.11. № 19 (122). S. 49-53.

21. Savin G.A., Savina E.G. 2-Gidroksimetil-2-oktil-1,3-propandiol v sinteze novykh analogov tionfosfolipidov. // Izvestiya VolgGTU. 2014. T.12. № 7 (134). S. 70-76.

22. Biryukova E.G., Savin G.A. 2-Gidroksimetil-2-nitro-1,3-propandiol v sinteze novykh analogov fosfolipidov. // Izvestiya VolgGTU. 2017. T.12. № 11 (206). S. 50-53.

E. G. Birukova, G. A. Savin

SYNTHESIS OF NEW ANALOGES OF PHOSPHOLIPIDS OF ACETAL TYPE BASED ON TRIS(HYDROXYMETHYL)NITROMETHANE

State Socio-Pedagogical University, Volgograd

Abstract. The new analogs of phospholipids of acetal type on the basis of tris(hydroxymethyl)nitromethane (2-hydroxymethyl-2-nitro-1,3-propanediol) were obtained. In these synthesis hexaethyltrisamidophosphite was used as phosphorylated reagent. New analogs of thionphospholipids have some structural features of molecules and can be valuable synthetic intermediates in various biophysical researches.

Keywords: 2-hydroxymethyl-2-nitro-1,3-propanediol, amidophosphites, phospholipids of acetal type, thio- and selenophospholipids, phosphatidic acids.

УДК 547.715.315.5 : 547.25.097.3

*В. А. Бабкин¹, В. Ю. Скорченко¹, А. В. Игнатов¹, Д. С. Захаров¹, Д. С. Андреев¹,
А. И. Рахимов², Е. С. Титова², Н. А. Рахимова², К. Ю. Прочухан³, Г. Е. Заиков⁴*

ПОВЕРХНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОНОМЕРА КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИС-ПЕНТЕНА-2 С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

¹ Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета

² Волгоградский государственный технический университет

³ Башкирский государственный университет

⁴ Институт биохимической физики РАН

E-mail: babkin_v.a@mail.ru

Впервые была построена поверхность потенциальной энергии в гильбертовом пространстве взаимодействия мономера катионной полимеризации цис-пентена-2 с серной кислотой. Изучен механизм этого взаимодействия по двум направлениям. Первое направление – формирование структуры активного центра I карбкатион $[C_5OH_{11}]^+$ – противоион $[SO_3H]^-$. Энергетический барьер первой реакции – -200 кДж/моль, тепловой эффект – 400 кДж/моль. Реакция экзотермическая. Второе направление – реакция инициирования полимеризации пентена-2 через формирование активного центра II карбкатион $[C_5H_{11}]^+$ – противоион $[SO_4H]^-$. Энергетический барьер второй реакции равен 250 кДж/ моль. Тепловой эффект 0 кДж/моль. Первая реакция энергетически выгоднее второй на 50 кДж/моль.

Ключевые слова: цис-пентен-2, серная кислота, катализатор, полимеризация энергетический барьер, тепловой эффект.

Пентены являются классическим мономером катионной полимеризации олефинов. Они достаточно хорошо изучены экспериментальными физико-химическими методами. Идентифицируют пентены по ИК-спектрам [1]. Технический пентен применяют в производстве пла-

стмасс, которые широко используются в строительстве [2]. Несмотря на это до сих пор механизмы элементарных актов реакции полимеризации (олигомеризации, теломеризации) (инициирования, рост материальной цепи и обрыв) до сих пор на электронном наноуровне не изучены.

Знание механизмов элементарных актов позволит получать более качественные полимеры, в том числе и с заранее заданными свойствами. Открытыми остаются вопросы катализа, природы активных центров, растворителей, активности, селективности этих олефинов. Тем не менее, уже начались работы по изучению геометрического и электронного строения этих мономеров [3–4]. В связи с этим целью настоящей работы является исследование механизма инициирования одного из весьма интересных изомеров пентанов–цис-пентена-2 в присутствии применяемого на практике известного катализатора – серной кислоты для получения различных полимеров, используемых в строительстве через расчет потенциальной поверхности взаимодействия цис-пентена-2 с H_2SO_4 [1–2].

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для расчета потенциальной энергии взаимодействия цис-пентена-2 с H_2SO_4 был выбран метод теоретический полуэмпирический, квантово-химический метод MNDO, потому что он специально параметризован для наилучшего воспроизведения энергетики химических реакций. Расчет выполнялся на каждом шаге реакции с оптимизацией по всем параметрам классическим градиентным методом, встроенным в программу Firefly, который частично основан на исходном коде GAMESS (US) [5, 6]. Подробно методика расчета построения поверхности взаимодействия цис-пентен-2 и H_2SO_4 аналогична методике, представленной в работе [8]. Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPt [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет потенциальной энергии взаимодействия цис-пентена-2 с H_2SO_4 произведен по двум направлениям: I – вдоль координат реакции R_{H16C1} и R_{O17C2} , II – вдоль координат реакции R_{O17C1} и R_{H16C2} . Исходная и конечная модели взаимодействия серной кислоты с цис-пентеном-2 по I направлению показаны на рис. 1 и 7. Конечная модель взаимодействия серной кислоты с олефином цис-пентен-2 по II направлению реакции – рис. 8. Изменение зарядов на атомах C(1), C(2), H(16) и O(17), которые непосредственно участвуют в реакции, обозначено на рис. 2 (направление-I) и 3 (направление-II). Потенциальная поверхность энергий взаимодействия серной кислоты с транс-пентен-2 изо-

бражена на рис. 4. Графики зависимости изменения общей энергии молекулярной системы при инициировании олефина цис-пентена-2 для I и II направления реакции показаны на рис. 4 и 6.

Анализируя рисунки 1–3, 5, 7, можно представить механизм реакции по первому направлению. Видно, что в процессе этой реакции по мере приближения серной кислоты к цис-пентену-2 он ориентируется гидроксильной группой $H_{16}-O_{17}$ почти параллельно относительно двойной связи C_1-C_2 и при координате реакции R_{O17C2} , равной 1.7. Эта гидроксильная группа полностью отрывается от серной кислоты и присоединяется к атому C_2 цис-пентена-2. При этом двойная связь серной кислоты $S_{18}-O_{20}$ превращается в одинарную и атомом кислорода O_{20} , сформированного противоиона $S_{18}O_{19}O_{21}H_{22}O_{20}$, присоединяется к атому C_1 цис-пентена-2, образуя конечную структуру–I взаимодействия по первому направлению активный центр (АЦ)-I, см. рис. 7.

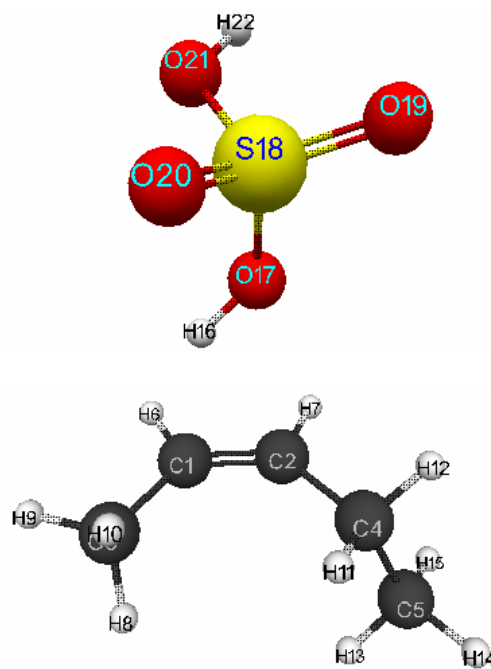


Рис. 1. Исходная модель взаимодействия серной кислоты с цис-пентеном-2

Одновременно с этим при приближении серной кислоты к цис-пентену-2 вдоль выбранных координат реакции заряды на атомах C_1 и C_2 вплоть до 20 стадии взаимодействия (см. рис. 2) практически не изменяются. На 21 и 22 стадиях (в момент разрыва связи $S_{18}-O_{17}$ и превращения двойных связей $S_{18}-O_{20}$ и C_1-C_2 в одинарные) положительные заряды на атомах C_1 и C_2 резко возрастают с +0.05 до +0.30 и +0.10 до +0.18

соответственно. При этом отрицательные заряды на атомах O_{20} и O_{17} уменьшаются от -0.639 до -0.568 и -0.483 до -0.369 . Положительный заряд на атоме S_{18} в процессе реакции уменьшается с 1.747 до 1.388 . Из рис. 4 видно, что энергетический барьер реакции 200 кДж/моль, а тепловой эффект -400 кДж/моль. Реакция экзотермическая.

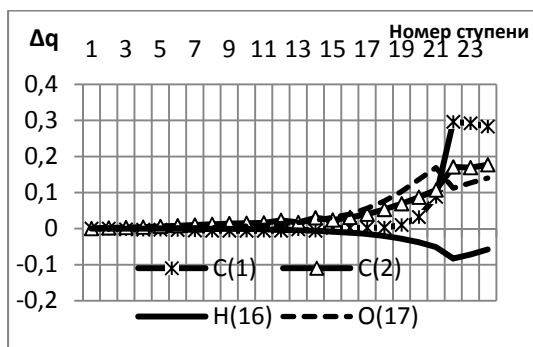


Рис. 2. Изменение зарядов на атомах C(1), C(2), H(16) и O(17), которые непосредственно участвуют в реакции (направление-I)

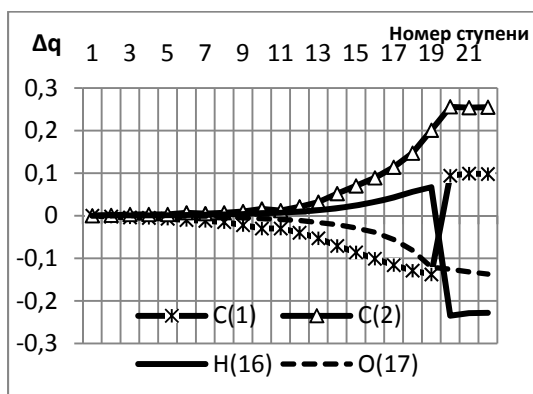


Рис. 3. Изменение зарядов на атомах C(1), C(2), H(16) и O(17), которые непосредственно участвуют в реакции (направление-II)

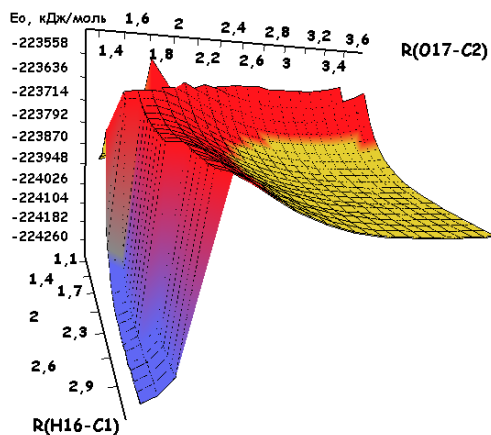


Рис. 4. Потенциальная поверхность энергий взаимодействия серной кислоты с транс-пентен-2 (направление-I и направление-II) (E_0 в кДж/моль, R_{31} и R_{21} – в ангстремах)

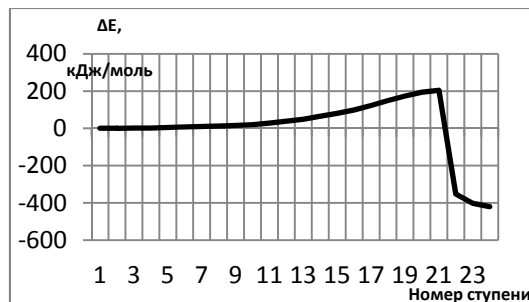


Рис. 5. График зависимости изменения общей энергии молекулярной системы (кДж/моль) при инициировании олефина цис-пентена-2 (нижняя ось графика – ступени взаимодействия) (направление-I)

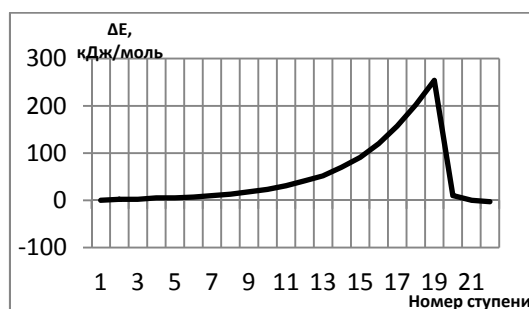


Рис. 6. График зависимости изменения общей энергии молекулярной системы (кДж/моль) при инициировании олефина цис-пентена-2 (нижняя ось графика – ступени взаимодействия) вдоль координат реакции $R_{H_{16}C_1}$ и $R_{H_{16}C_2}$ (направление-II)

Далее, изучая рис. 1, 3, 5 и 7, анализируем механизм реакции взаимодействия серной кислоты и цис-пентена-2 по направлению-II (координаты $R_{H_{16}C_1}$ и $R_{H_{17}C_2}$). В этом случае протон, отрывающийся от серной кислоты атакует наиболее гидрогенизированный атом C_1 цис-пентен-2. Механизм идет по схеме согласованных взаимодействий по правилу Морковникова аналогично [9]. При этом в процессе реакции отрицательный заряд на атоме C_1 цис-пентена-2 постепенно уменьшается с $-0,122$ (на 1 стадии) до $-0,26$ (на 20 стадии), а заряд на атоме C_2 возрастает с $-0,083$ (на 1 стадии) до $+0,173$ (на 20 стадии). Заряд на атоме водорода H_{16} с $+0,25$ (на 1 стадии) до $+0,317$ (на 20 стадии) т. е. на 20 стадии происходит всплеск кислотной силы с $pK_a = +5,32$ до $pK_a = -4,55$. Энергетический барьер второй реакции 250 кДж/моль. Тепловой эффект 0 кДж/моль. Эта реакция носит все черты согласованных взаимодействий реакции катионной полимеризации серной кислотой мономера цис-пентена-2 с формированием АЦ-II, представляющего собой карбокатион $C_5^+H_{10}$ и противоион $O_{17}C_{18}O_{19}O_{20}O_{21}H_{22}$.

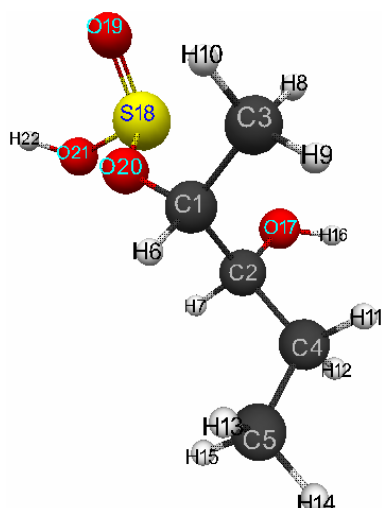


Рис. 7. Конечная модель взаимодействия серной кислоты с олефином цис-пентен-2 по направлению I (АЦ I)

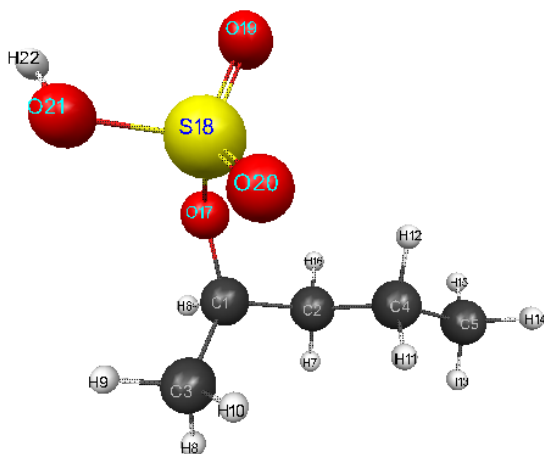


Рис. 8. Конечная модель взаимодействия серной кислоты с олефином цис-пентен-2 по второму пути реакции

Таким образом, нами впервые был изучен механизм взаимодействия серной кислоты с цис-пентен 2 через построение потенциальной поверхности энергии взаимодействия этих компонентов. Механизм изучался на электронном наноуровне квантово-химическим полуэмпирическим методом MNDO с оптимизацией геометрического строения на каждом шаге взаимодействия классическим градиентным методом. Установлено, что реакция может протекать по двум направлениям. Первое направление – формирование структуры АЦ карбокатион $[C_5OH_{11}]^{+\delta}$ – противоион $[SO_3H]^{-\delta}$. Энергетический барьер первой реакции – 200 кДж/моль, тепловой эффект – 400 кДж/моль. Реакция экзотермическая. Второе направление – реакция иницирования полимеризации – формирование активного центра II карбокатион $[C_5H_{11}]^{+\delta}$ – противоион $[SO_4H]^{-\delta}$. Энергетический барьер второй реакции 250 кДж/

моль. Тепловой эффект 0 кДж/моль. Первая реакция энергетически выгоднее второй на 50 кДж/моль.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Химическая энциклопедия / И. Л. Кнунянц и др. – М.: Советская энциклопедия, 1992. – Т. 3. – 639 с.
2. Пентены [Электронный ресурс]: Материал из Википедии – свободной энциклопедии / Авторы Википедии // Википедия, свободная энциклопедия. – Электрон. дан. – Сан-Франциско: Фонд Викимедиа, 2016. – Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki/Пентены>
3. Бабкин, В. А. Пентен-1 и цис-пентен-2. Теоретическая оценка кислотной силы / В. А. Бабкин и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 13. – С. 12–14.
4. Бабкин, В. А. Квантово-химический расчет молекул изомеров пентен-1 и цис-пентен-2 методом ABINITIO / В. А. Бабкин и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 16. – С. 71–73.
5. General Atomic and Molecular Electronic Structure System/ Schmidt M.W. [and others]// J.Comput. Chem. – 1993. – №14. – P. 1347-1363. doi:10.1002/jcc.540141112
6. Alex A. Granovsky // Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
7. B.M. Bode and M.S. Gordon. "MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS". Journal of Molecular Graphics. №16. P. 133-138, 1998.
8. Андреев, Д. С. Квантово-химическое изучение механизма иницирования изоолефина *o*-метилстирол в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия / Д. С. Андреев, В. А. Бабкин, Г. Е. Заиков // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 1. – С. 28–31.

REFERENCES

1. Chemical Encyclopedia / Edit.: I.L. Knunyants and others. – M.: Soviet Encyclopedia, 1992. – Vol. 3. – P. 639.
2. Pentenes [Electronic resource]: From Wikipedia, the free encyclopedia / Authors of Wikipedia // Wikipedia, the free encyclopedia. - Electron. Dan. - San Francisco: Wikimedia Foundation, 2016. - Access mode: <http://en.wikipedia.org/wiki/Penteny>
3. Babkin, V.A. Pentene-1 and cis-pentene-2. Theoretical evaluation of acid strength/ V.A. Babkin [and others]// Bulletin of Kazan Technological University. - 2015г. Vol.18. - №13. - P. 12-14.
4. Babkin, V.A. Quantum-chemical calculations of the molecules of pentene-1 and cis-pentene-2 isomers by ABINITIO/ V.A. Babkin [and others]// Bulletin of Kazan Technological University. - 2015. Vol.18. - №16. - P. 71-73.
5. General Atomic and Molecular Electronic Structure System/ Schmidt M.W. [and others] // J.Comput. Chem. – 1993. – №14. – P. 1347-1363. doi:10.1002/jcc.540141112
6. Alex A. Granovsky // Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
7. Bode, B.M. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS/. B.M. Bode and M.S. Gordon// J. Molec. Graphics. - 1998. - №16. - P. 133-138.
8. Andreev, D.S. Quantum-chemical study of the mechanism of isoolefin initiation *o*-methylstyrene in the presence of aluminum chloride aqua complex / D.S. Andreev, V.A. Babkin, G.E. Zaikov // Bulletin of Kazan Technological University. - 2015. - Vol.18 - №1. - P. 28-31.

V. A. Babkin¹, V. Yu. Skorchenko¹, A. V. Ignatov¹, D. S. Zaharov¹, D. S. Andreev¹,
A. I. Rakhimov², E. S. Titova², N. A. Rakhimova², K. Yu. Prochyukhan³, G. E. Zaikov⁴

THE POTENTIAL SURFACE OF THE INTERACTION ENERGY
OF MONOMER OF CATIONIC POLYMERIZATION
OF CIS-PENTENE-2 WITH SULFURIC ACID

¹Volgograd State Technical University, Sebraykov Branch

²Volgograd State Technical University

³Bashkir State University

⁴Physical-Technical Institute of Biochemical Physics RAS

Abstract. The surface of the potential energy in the Hilbert space of interaction of the cation polymerization monomer cis-pentene-2 with sulfuric acid was first constructed. The mechanism of this interaction has been studied in two ways. In the first direction, the formation of the structure of the active center I carbocation $[C_5OH_{11}]^+$ - counter ion $[SO_3H]^-$ occurs. The energy barrier of the first reaction is -200 kJ / mol, the thermal effect is 400 kJ / mol. The reaction is exothermic. In the second direction, the reaction of initiating the polymerization of pentene-2 and the formation of the active center II carbocation $[C_5H_{11}]^+$ - counter ion $[SO_4H]^-$. The energy barrier of the second reaction is 250 kJ / mol. The thermal effect is 0 kJ / mol. The first reaction is energetically more favorable than the second one at 50 kJ / mol.

Keywords: cis-pentene-2, sulfuric acid, catalyst, polymerization energy barrier, thermal effect.

УДК 547.715.315.5 : 547.25.097.3

В. А. Бабкин¹, Д. С. Андреев¹, А. В. Игнатов¹, А. И. Рахимов²,
О. С. Рахимова³, Е. С. Титова², В. Т. Фомичев²

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ИНИЦИИРОВАНИЯ
КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗООЛЕФИНА 2-МЕТИЛБУТЕН-1
В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗАТОРА
ФТОРИД БОРА – ФТОРИСТЫЙ ВОДОРОД

¹Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета

²Волгоградский государственный технический университет

³Волгоградский государственный университет

E-mail: babkin_v.a@mail.ru

Впервые выполнено квантово-химическое изучение механизма инициирования катионной полимеризации 2-метилбутен-1 в присутствии комплексного катализатора фторид бора – фтористый водород классическим методом *ab initio* в базе 6-311G** с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Атаках инициирующей частицы осуществлялась на α - и β -углеродные атомы мономера. Показано, что эти реакции носят барьерный характер и экзотермичны. Энергетический барьер при атаке инициирующей частицы на α -углеродный атом изоолефина – 105 кДж/моль, тепловой эффект реакции – -58 кДж/моль, а на β -углеродный атом – 127 кДж/моль и -37 кДж/моль соответственно.

Ключевые слова: изоолефин, 2-метилбутен-1, катализатор фторид бора – фтористый водород, механизм инициирования, метод *ab initio*, энергетический барьер, тепловой эффект реакции.

Введение

Первые исследования в области полимеризации изоолефина 2-метилбутен-1 были выполнены в работе [1], в которой было показано, что при обработке 2-метилбутен-1 твердым $AlCl_3$ в отсутствие растворителя при $-80^\circ C$ или при добавлении BF_3 к раствору этого олефина в пропане при $-78^\circ C$ [2] были получены низкомолекулярные жидкости. В работе [3] также сообщено об образовании жидких полимеров при контакте этого олефина с различными комплексами,

такими как $HF \cdot BF_3$, $RF \cdot BF_3$ и $AgBF_4 RCl$ (где R – изопропил, трет-бутил, циклогексил) при $-80^\circ C$. Полимеры высокого молекулярного веса на практике (СП – степень полимеризации – 300–900) из 2-метилбутена-1 получили датские ученые в работе [4], использовавшие $AlCl_3$ и $AlBr_3$ в этилхлориде при $-140^\circ C$. Продукт самого высокого молекулярного веса – СП 4600, M_n – 322000) был получен при $170^\circ C$. Продукт очень высокого молекулярного веса M_n – 300000, по-

лученный при $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, был описан в работе [5]. Инициатор состоял из смеси $\text{Al}(\text{O-изо-Pr})_2$ (О-фтор-Bu) и BF_3 , в качестве растворителя использовался метилхлорид. Физико-химические свойства этого продукта описаны не были [6]. Изоолефин 2-метилбутен-1 также заполимеризовали в присутствии TiCl_4 в метилхлориде [7]. Полимеризация сопровождается реакцией изомеризации до 2-метилбутена-2. Поэтому фактически приходилось иметь дело со сложным сопряженным процессом. Фракция, не растворимая в метаноле, имела очень низкий молекулярный вес.

Другая информация по экспериментальному исследованию полимеризации изоолефина 2-метилбутен-1 практически отсутствует. Поэтому до сих пор остается ряд важных фундаментальных вопросов, касающихся механизмов элементарных актов полимеризации этого олефина. В частности, до настоящего времени неизвестны механизмы инициирования, роста и обрыва цепи при полимеризации 2-метилбутена-1 в присутствии ни одного из вышеперечисленных катализаторов. Не ясны также природа активных центров и влияние растворителя на механизмы элементарных актов. В связи с этим логично изучить эти механизмы теоретическими, и особенно, квантово-химическими методами, например, MNDO [8], которые параллельно могут дать оценку энергетическим характеристикам этого процесса, то есть позволят рассчитать энергетические барьеры и тепловые реакции, а также установить природу ак-

тивных центров изучаемых процессов на наноуровне. Поэтому целью настоящей работы является изучение механизма инициирования изоолефина 2-метилбутен-1 комплексным катализатором $\text{HF}\cdot\text{BF}_3$ путем расчета поверхности взаимодействия этого мономера и инициатора в многомерном (63-мерном) гильбертовом пространстве.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Изучался механизм инициирования катионной полимеризации 2-метилбутена-1 в присутствии комплексного катализатора через построение потенциальной поверхности взаимодействия катализатора $\text{HF}\cdot\text{BF}_3$ с мономером классическим квантово-химическим методом AV INITIO с оптимизацией геометрии по всем параметрам градиентным методом, встроенным в Firefly [9], который частично основан на исходном коде GAMESS (US) [10], так как этот метод специально параметризован для наилучшего воспроизведения энергетических характеристик молекулярных систем [8]. Расчеты выполнялись в приближении изолированной молекулы в газовой фазе в рамках молекулярной модели. Механизм инициирования 2-метилбутена-1 выполнялся по методике, достаточно подробно описанной в работе [11]. В качестве координат реакции были выбраны длины связей исследуемой молекулярной системы $R_{\text{C}_2\text{H}_6}$ и $R_{\text{C}_1\text{F}_7}$ (см. рис. 1). Для визуального представления молекулы использовалась программа MacMolPlt [12].

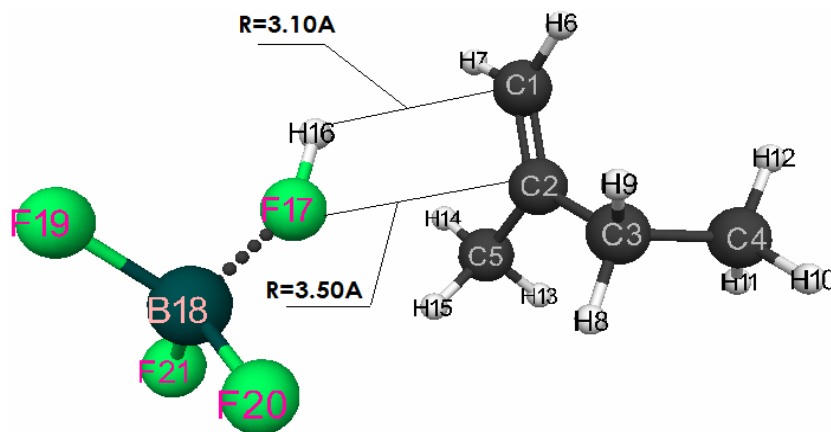


Рис. 1. Исходная модель взаимодействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3\text{-HF}$ при атаке иницирующей частицы (протона H_{16}) на α -углеродный атом изоолефина

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Информация о механизмах инициирования 2-метилбутена-1 в присутствии комплексного катализатора фторида бора на α - и β -углеродный атом представлены на рис. 1–10. На рис. 1

показана исходная модель взаимодействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3\text{-HF}$ при атаке иницирующей частицы (протона H_{16}) мономера. На рис. 2 представлено геометрическое и электронное строе-

ние активного центра при атаке мономера катионной полимеризации 2-метилбутен-1 комплексным катализатором $\text{BF}_3\text{-HF}$ на α -углеродный атом изоолефина. На рис. 3. показана поверхность взаимодействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3\text{-HF}$ при атаке иницирующей частицей (протона

H_{16}) на α -углеродный атом мономера. На рис. 4 иллюстрируется энергетический профиль реакции взаимодействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3\text{-HF}$ при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на α -углеродный атом мономера.

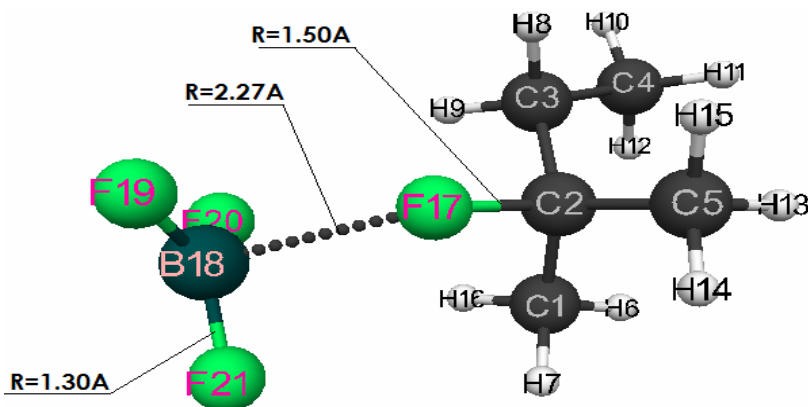


Рис. 2. Геометрическое и электронное строение активного центра при атаке мономера катионной полимеризации 2-метилбутен-1 комплексным катализатором $\text{BF}_3\text{-HF}$ на α -углеродный атом изоолефина

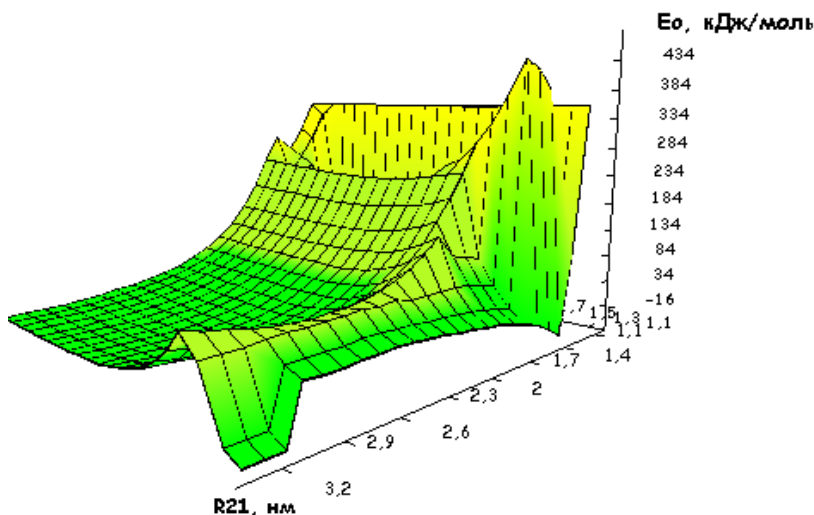


Рис. 3. Поверхность взаимодействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3\text{-HF}$ при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на α -углеродный атом мономера

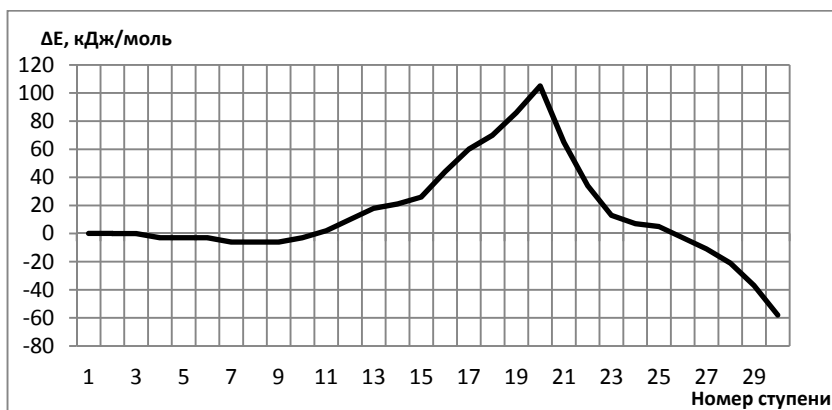


Рис. 4. Энергетический профиль реакции взаимодействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3\text{-HF}$ при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на α -углеродный атом мономера

На рис. 5 проиллюстрирован график изменения зарядов на атомах молекулярной системы при взаимодействии комплексного катализатора $\text{BF}_3\text{-HF}$ с олефином 2-метилбутен-1 вдоль пути реакции R_{H16C1} (кДж/моль) при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на α -углерод-

ный атом мономера. На рис. 6. приведена исходная модель взаимодействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3\text{-HF}$ при атаке иницирующей частицы (протона H_{16}) мономера.

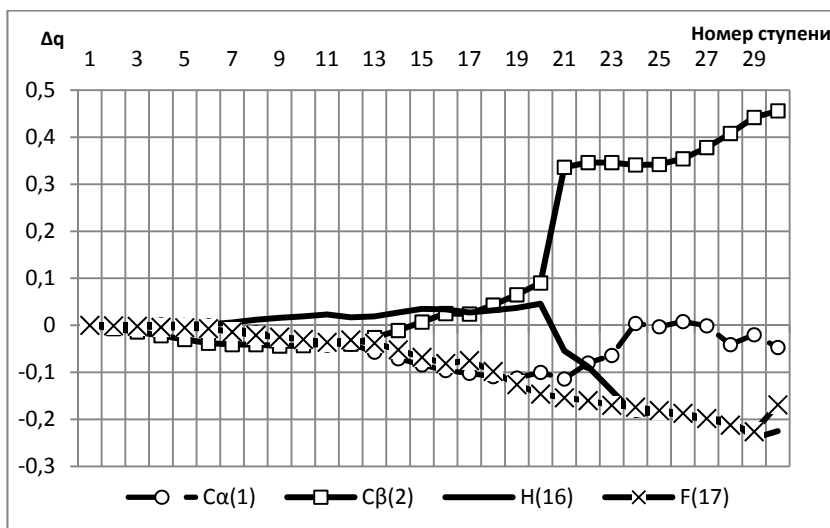


Рис. 5. График изменения зарядов на атомах молекулярной системы при взаимодействии комплексного катализатора $\text{BF}_3\text{-HF}$ с олефином 2-метилбутен-1 вдоль пути реакции R_{H16C1} (кДж/моль) при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на α -углеродный атом мономера

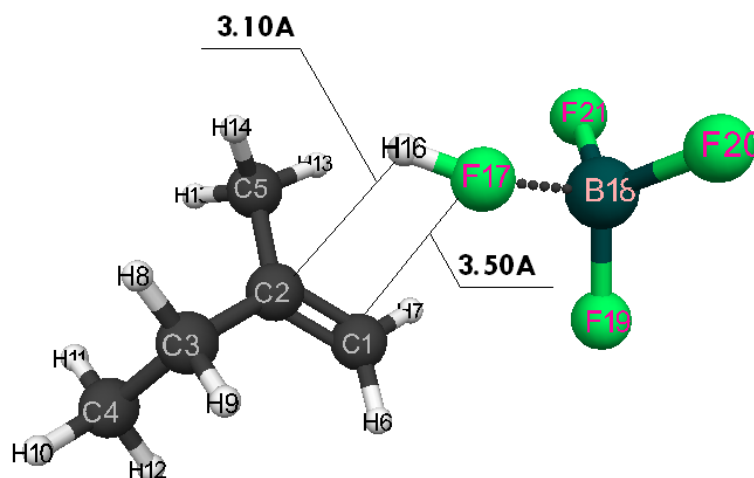


Рис. 6. Исходная модель взаимодействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3\text{-HF}$ при атаке иницирующей частицы (протона H_{16}) на β -углеродный атом мономера

На рис. 7 – геометрическое и электронное строение активного центра при атаке мономера катионной полимеризации 2-метилбутен-1 комплексным катализатором $\text{BF}_3\text{-HF}$ на β -углеродный атом изоолефина. На рис. 8 представлена поверхность взаимодействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3\text{-HF}$ при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на β -углеродный атом мономера. На рис. 9 – энергетический профиль реакции взаи-

модействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3\text{-HF}$ при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на β -углеродный атом мономера. На рис. 10 проиллюстрирован график изменения зарядов на атомах молекулярной системы при взаимодействии комплексного катализатора $\text{BF}_3\text{-HF}$ с олефином 2-метилбутен-1 вдоль пути реакции R_{H16C2} (кДж/моль) при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на β -углеродный атом мономера.

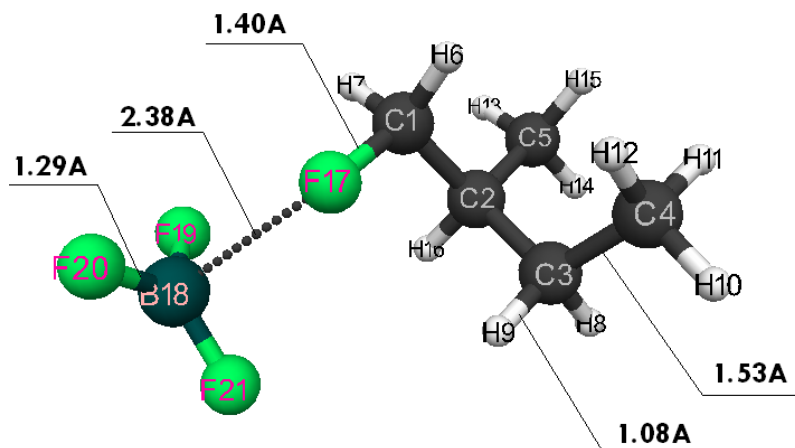


Рис. 7. Геометрическое и электронное строение активного центра при атаке мономера катионной полимеризации 2-метилбутен-1 комплексным катализатором $\text{BF}_3\text{-HF}$ на β -углеродный атом изоолефина

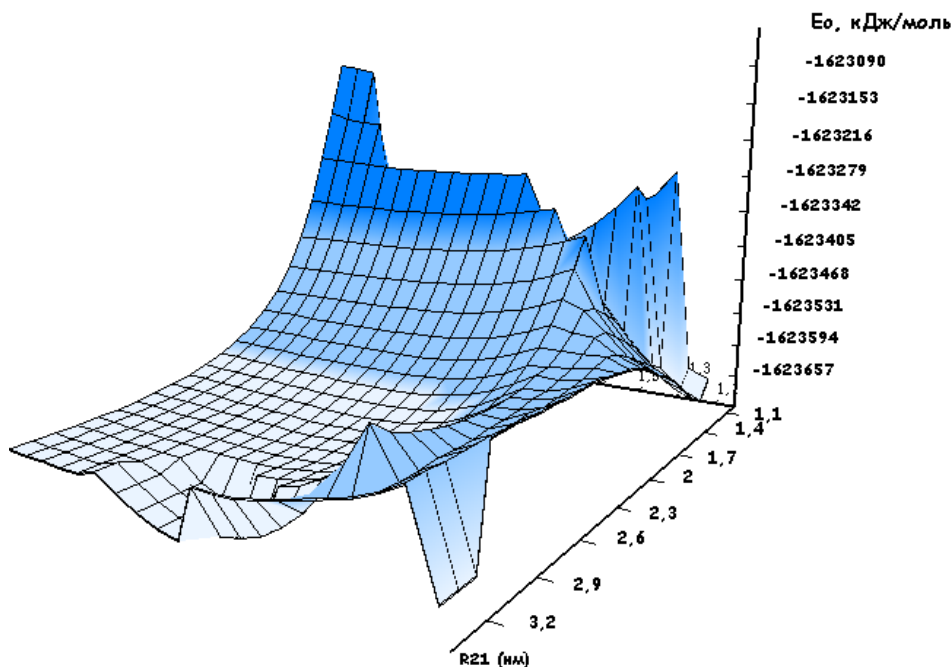


Рис. 8. Поверхность взаимодействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3\text{-HF}$ при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на β -углеродный атом мономера

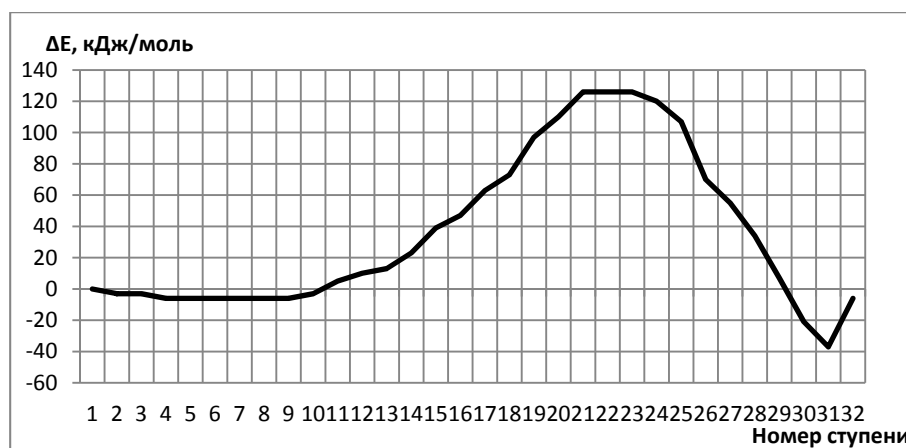


Рис. 9. Энергетический профиль реакции взаимодействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3\text{-HF}$ при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на β -углеродный атом мономера

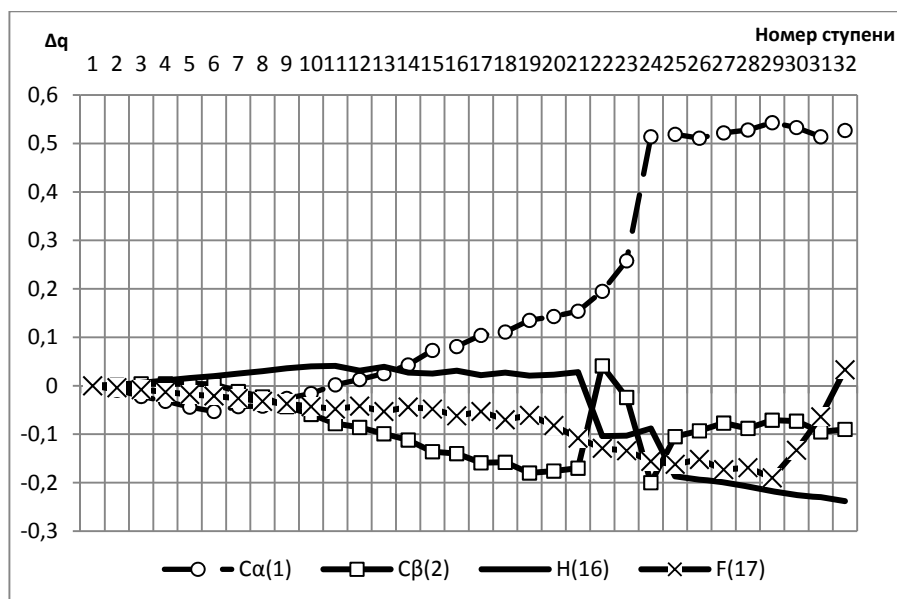


Рис. 10. График изменения зарядов на атомах молекулярной системы при взаимодействии комплексного катализатора $\text{BF}_3\text{-HF}$ с олефином 2-метилбутен-1 вдоль пути реакции $R_{\text{H}_{16}\text{C}_2}$ (кДж/моль) при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на β -углеродный атом мономера

Весь процесс взаимодействия изучаемого изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3\text{-HF}$ (аналогично [13]) при атаке протоном α -углеродного атома мономера можно условно разбить на три стадии: первая – стадия координации, вторая – стадия разрыва π -связи мономера и третья – формирование активного центра (АЦ). На стадии координации происходит взаимная ориентация комплексного катализатора фторида бора – фтористый водород и изоолефина, и вычисляется угол атаки иницирующей частицы H_{16+} α -углеродного атома. На стадии разрыва π -связи координаты реакции $R_{\text{H}_{16}\text{-C}_1}$ и $R_{\text{F}_{17}\text{-C}_2}$ изменяются в пределах от 1,4 до 1,3 и от 2,3 до 1,9 нм соответственно. На стадии формирования активного центра координаты реакции $R_{\text{H}_{16}\text{-C}_1}$ и $R_{\text{F}_{17}\text{-C}_2}$ изменяются в пределах от 1,3 до 1,1 и от 1,9 до 1,5 нм соответственно, происходит формирование активного центра, представляющего собой поляризованный интермедиат $-\text{[BF}_3\text{]}^{\delta-} - \text{C}_{(2)}^{\delta+} \text{[FCH}^{\delta+}\text{H}_2\text{N}_3\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{]}$. На стадии координации до 8–9 ступени взаимодействия приближение мономера к катализатору энергетически выгодно. Как видно на рис. 4, это характеризуется минимумом энергии всей молекулярной системы (E_0) на этой стадии координации. Начиная с 10 по 20 стадии, значение E_0 только возрастает, а начиная с 21 стадии, резко уменьшается, что характеризуется энергетическим барьером этой реакции 105 кДж/моль (рис. 4). Уменьшение общей энергии системы напрямую связано с началом взаимодействия

иницирующей частицы $\text{H}^{\delta+}$ с α -углеродным атомом изоолефина и разрывом π -связи. На третьей стадии взаимодействия общая энергия достигает своего минимума, что свидетельствует о полном формировании активного центра. Кроме того, из рис. 4 видно, что реакция экзотермична и ее тепловой эффект равен 58 кДж/моль.

При атаке иницирующей частицы α -углеродного атома изоолефина 2-метилбутен-1 заряд на атоме водорода H_{16} изменяется вдоль координат реакции от 0,34 до 0,38. Эти изменения гораздо меньше в присутствии аквакомплексов [x1], что, видимо, объясняется высокой исходной кислотной силой $\text{BF}_3\text{-HF}$). Заряд на атоме C_1 (α -углеродный атом изоолефина) весьма существенно изменяется в процессе изучаемой реакции в широком диапазоне, начиная от $-0,19$ на стадии координации и заканчивая $0,29\text{--}0,30$, достигая своего максимального значения на стадии разрыва π -связи. То есть разрыв π -связи начинается при максимальном заряде на атоме C_1 . Заряд на атоме C_2 также претерпевает весьма интересные изменения на стадии координации. На этой стадии он отрицательный, и изменяется в пределах от $-0,277$ до $-0,143$. Как только начинается разрыв π -связи, заряд C_2 сразу становится положительным возрастает от $+0,103$ до $+0,26$. Заряд на атоме фтора F_{17} в процессе реакции меняется в пределах от $-0,326$ до $-0,552$, не претерпевает никаких существенных изменений на стадии разрыва π -связи. Остальные заряды в процессе реак-

ции менялись непринциально несущественно. В связи с этим рассмотрены только изменения зарядов на атомах, которые непосредственно участвовали в реакции инициирования 2-метилбутен-1 в присутствии $\text{BF}_3\text{-HF}$.

Очевидно, что механизм инициирования катионной полимеризации изучаемого мономера в присутствии комплексного катализатора носит черты кооперативных (согласованных) взаимодействий, то есть, в процессе реакции одновременно происходит разрыв двух связей – $R_{\text{H16-F17}}$ и $R_{\text{C1-C2}}$ (превращение π -связи олефина в σ) и формирование новых связей – $R_{\text{H16-C1}}$ и $R_{\text{F17-C2}}$.

Процесс взаимодействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3\text{-HF}$ при атаке протоном β -углеродного атома мономера можно аналогично атаке протоном на α -углеродный атом также условно разбить на 3 стадии: первая – стадия координации, вторая – стадия разрыва π -связи мономера и третья – формирование активного центра (АЦ).

В этом случае на 22 стадии координаты реакции $R_{\text{C1-F17}}$ и $R_{\text{C2-H16}}$ изменяются в пределах от 3,1 до 1,4 и от 3,5 до 2,2 нм соответственно. На этой стадии происходит взаимная ориентация комплексного катализатора фторида бора – фтористый водород и изоолефина определяется угол атаки иницирующей частицы H_{16+} β -углеродного атома (ориентация катализатора $\text{BF}_3\text{-HF}$ в данном случае относительно изоолефина 2-метилбутен-1 развернута на 180° по сравнению с ориентацией этого же катализатора на α -углеродный атом). Стадия разрыва π -связи при атаке иницирующей частицы β -углеродного атома происходит не так резко, как в случае атаки на α -углеродный атом, охватывая при этом этапы с 22 по 29. Координаты реакции $R_{\text{C2-H16}}$ уменьшается от 1,4 до 1,1, а $R_{\text{F17-C2}}$ – от 2,2 до 1,6 нм. На третьей стадии координата реакции $R_{\text{H16-C2}}$ уже не меняется, а $R_{\text{F17-C2}}$ – изменяется от 1,6 до 1,3 нм. При этом происходит формирование активного центра, представляющего собой поляризованный интермедиат – $[\text{BF}_3]^{-\delta} \text{C}_{(1)}^{+\delta} [\text{FCH}^{+\delta}\text{H}_2\text{N}_3\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5]$.

На стадии координации до 8–9 ступени взаимодействия приближение мономера к катализатору энергетически выгодно (рис. 9). Энергетический профиль реакции взаимодействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3\text{-HF}$ при атаке иницирующей частицей $\text{H}_{(16)}^{+\delta}$ характеризуется минимумом энергии всей молекулярной системы (E_0) на этой стадии координации.

Начиная с 10 стадии по 20 стадии, значение E_0 только возрастает, а с 21 стадии по 24 уменьшается, что характеризуется энергетическим барьером этой реакции 127 кДж/моль (рис. 9). Уменьшение общей энергии системы, как и в случае атаки на α -углеродный атом, связано с началом взаимодействия иницирующей частицы $\text{H}_{(16)}^{+\delta}$ с β -углеродным атомом изоолефина и разрывом π -связи. На третьей стадии взаимодействия общая энергия достигает своего минимума, что свидетельствует о полном формировании активного центра. Кроме того, из рис. 9 видно, что реакция экзотермична и ее тепловой эффект равен 37 кДж/моль.

При атаке иницирующей частицы β -углеродного атома изоолефина 2-метилбутен-1 заряд на атоме водорода $\text{H}_{(16)}$ изменяется в пределах вдоль координат реакции от +0,35 до +0,39 (эти изменения гораздо меньше с аналогичным изменением заряда на атоме водорода в присутствии аквакомплексов [13], что, видимо, объясняется высокой исходной кислотной силой $\text{BF}_3\text{-HF}$). Отрицательный заряд на атоме $\text{C}_{(1)}$ (β -углеродный атом изоолефина) с $-0,27$ уменьшился (по модулю) до $-0,01$ на стадии координации, и, как только начинается разрыв π -связи изоолефинов, он резко становится положительным +0,245 и возрастает до +0,274. Заряд на атоме $\text{C}_{(2)}$ возрастает по модулю от $-0,17$ до $-0,35$ и максимального значения достигает в момент разрыва π -связи, и далее становится стабильным в пределах $-0,26\text{--}0,24$. Заряд на атоме фтора $\text{F}_{(17)}$ на первой стадии меняется в пределах от +0,34–0,47 (на стадии координации) до +0,39, и максимального значения достигает на стадии активного центра +0,53. Остальные заряды в процессе реакции менялись непринциально несущественно.

Очевидно, что механизм инициирования катионной полимеризации изучаемого мономера в присутствии комплексного катализатора носит черты кооперативных (согласованных) взаимодействий, то есть в процессе реакции одновременно происходит разрыв двух связей – $R_{\text{H16-F17}}$ и $R_{\text{C1-C2}}$ (превращение π -связи олефина в σ) и формирование новых связей – $R_{\text{H16-C1}}$ и $R_{\text{F17-C2}}$.

Таким образом, впервые выполнен квантово-химический расчет механизма иницирования катионной полимеризации изоолефина 2-метилбутен-1 в присутствии комплексного катализатора фторид бора – фтористый водород классическим методом *ab initio* HF/6-311G** с оптимизацией геометрии по всем параметрам

стандартным градиентным методом на каждом шаге взаимодействия при атаках иницирующей частицы на α - и β -углеродные атомы мономера. Установлено, что эти реакции носят барьерный характер и экзотермичны. Энергетический барьер при атаке иницирующей частицы на α -углеродный атом изоолефина – 105 кДж/моль, тепловой эффект реакции – -58 кДж/моль, а на β -углеродный атом – 127 кДж/моль и -37 кДж/моль соответственно. Реакция иницирования по правилу Марковникова (атака на α - углеродный атом изоолефина) на 22 кДж/моль энергетически выгодна.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Leendertse, J. J.* On the behaviour of the pentenes with branched chains and the normal pentenes towards hydrochloric acid and aluminium chloride at low temperatures/ J. J. Leendertse, A. J. Tulleners, H. I. Waterman // *Recueil des Travaux Chimiques des PaysBas.* – 1934. – Vol. 53. – P. 715–724.
2. *Olah, G. A.,* Ionic Polymerization. I. Reaction Mechanism Investigation of the Cationic Polymerization of α -Olefins through Intermediate Carbonium Ion Complexes/ G. A. Olah, H. W. Quinn, S. J. Kuhn // *Journal of the American Chemical Society.* – 1960. – Vol. 82 (2). – P. 426–430.
3. *Van Lohuizen, O. E.* Cationic polymerization of some 1,1-dialkylethenes and methylenecycloalkanes/ O. E. Van Lohuizen, K. S. De Vries // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia.* - 1967. – Vol. 16. - P. 3943–3956.
4. *Кеннеди, Дж.* Катионная полимеризация олефинов/ Дж. Кеннеди. – М., 1978. – 431 с.
5. *Цирельсон, В. Г.* Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В. Г. Цирельсон. – М.: Бинум, 2010. – 496 с.
6. *Alex A. Granovsky,* Firefly version 8. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
7. *General Atomic and Molecular Electronic Structure System/ Schmidt M.W. [and others]// J.Comput.Chem.* – 1993. – №14. – P. 1347-1363.
8. *Андреев, Д. С.* Квантово-химическое изучение механизма иницирования изоолефина *o*-метилстирол в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия / Д. С. Андреев, В. А. Бабкин, Г. Е. Заиков // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2015. – Т. 18. – № 1. – С. 28–31.
9. *Бабкин, В. А.* Потенциальная поверхность взаимодействия аквакомплекса метилэтилалюминийхлорида с *p*-этилстиролом / В. А. Бабини и др. // *Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 47–54.
10. *Бабкин, В. А.* Потенциальная поверхность энергий взаимодействия мономера катионной полимеризации пентена-1 с серной кислотой / В. А. Бабкин и др. // *Известия ВолгГТУ : научный журнал № 11 / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 56–61.
11. *Бабкин, В. А.* Потенциальная поверхность взаимодействия аквакомплекса хлорида алюминия со стиролом / В. А. Бабкин и др. // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2017. – Т. 20, № 8. – С. 8–12.
12. *Bode, B.M.* MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS/. B.M. Bode and M.S.. Gordon// *J. Molec. Graphics.* - 1998. - №16. - P. 133-138.
13. *Бабкин, В. А.* Квантовохимические аспекты катионной полимеризации олефинов / В. А. Бабкин, Г. Е. Заиков, К. С. Минский. – Уфа: Академия Наук Республики Башкортостан, 1996.

REFERENCES

1. *Leendertse, J. J.* On the behaviour of the pentenes with branched chains and the normal pentenes towards hydrochloric acid and aluminium chloride at low temperatures/ J. J. Leendertse, A. J. Tulleners, H. I. Waterman // *Recueil des Travaux Chimiques des PaysBas.* – 1934. – Vol. 53. – P. 715–724.
2. *Olah, G. A.,* Ionic Polymerization. I. Reaction Mechanism Investigation of the Cationic Polymerization of α -Olefins through Intermediate Carbonium Ion Complexes/ G. A. Olah, H. W. Quinn, S. J. Kuhn // *Journal of the American Chemical Society.* – 1960. – Vol. 82 (2). – P. 426–430.
3. *Van Lohuizen, O. E.* Cationic polymerization of some 1,1-dialkylethenes and methylenecycloalkanes/ O. E. Van Lohuizen, K. S. De Vries // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia.* - 1967. – Vol. 16. - P. 3943–3956.
4. *Kennedy, J.* Cationic Polymerization of Olefins / J. Kennedy. – М., 1978. – P. 431.
5. *Tsirelson, V.G.* Quantum chemistry. Molecules, molecular systems and solids / V.G. Tsirelson. - М.: Binom, 2010. - 496 p.
6. *Alex A. Granovsky,* Firefly version 8. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
7. *General Atomic and Molecular Electronic Structure System/ Schmidt M.W. [and others]// J.Comput.Chem.* – 1993. – №14. – P. 1347-1363.
8. *Andreev, D.S.* Quantum-chemical study of the mechanism of isoolefin initiation *o*-methylstyrene in the presence of aluminum chloride aqua complex / D.S. Andreev, V.A. Babkin, G.E. Zaikov // *Bulletin of Kazan Technological University.* - 2015. - Vol.18 - №1. - P. 28-31.
9. *Babkin, V.A.* Potential interaction surface of aqua-plex of methylethyl aluminum chloride with *n*-ethylstyrene / V.A. Babkin et al. // *Bulletin of Volgograd State Technical University. Series Chemistry and technology of element-organic monomers and polymer materials.* - 2017. - №4. - P. 47-54.
10. *Babkin, V.A.* Potential surface of the interaction energies of the monomer of cationic polymerization of pentene-1 with sulfuric acid / V.A. Babkin et al. *Bulletin of Volgograd State Technical University. Series Chemistry and Technology of Organoelement Monomers and Polymer Materials.* - 2017. - №11 - P. 56-61.
11. *Babkin, V.A.* Potential interaction surface of aluminum chloride aqua complex with styrene / V.A. Babkin et al. // *Bulletin of Kazan Technological University.* - 2017. - Т. 20, No. 8. - P. 8-12.
12. *Bode, B.M.* MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS/. B.M. Bode and M.S.. Gordon// *J. Molec. Graphics.* - 1998. - №16. - P. 133-138.
13. *Babkin, V.A.* Quantum-chemical aspects of the cationic polymerization of olefins / V.A. Babkin, G.E. Zaikov., K.S. Minsker. - Ufa: Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan, 1996.

V. A. Babkin¹, D. S. Andreev¹, A. V. Ignatov¹,
A. I. Rakhimov², E. S. Titova², O. S. Rakhimova³, V. T. Fomichev

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF THE MECHANISM OF INITIATION
OF CATIONIC POLYMERIZATION OF ISOOLEFIN 2-METHYL BUTENE-1
IN THE PRESENCE OF THE COMPLEX CATALYST BORON
FLUORIDE- FLUORINE HYDROGEN

¹ Volgograd State Technical University, Sebraykov Branch

² Volgograd State Technical University

³ Volgograd State University

Abstract. Quantum-chemical study of the mechanism of initiation of cationic polymerization of 2-methylbutene-1 in the presence of a complex boron fluoride-hydrogen fluoride catalyst was first performed by the classical *ab initio* method in the 6-311G** basis. The attack of the initiating particle on the α - and β -carbon atoms of the monomer was studied. The reactions have a barrier character and are exothermic. The energy barrier in the attack of the initiating particle on the α -carbon atom of the isoolefin is 105 kJ/mol, the thermal effect of the reaction is -58 kJ/mol. The energy barrier of the reaction when attacking a β -carbon atom is 127 kJ/mol, the thermal effect is -37 kJ/mol.

Keywords: isoolefin, 2-methylbutene-1, boron fluoride-hydrogen fluoride, initiation mechanism, *ab initio* method, energy barrier, thermal reaction effect.

УДК 547.249

V. V. Бурмистров¹, В. С. Дьяченко¹, Д. А. Питушкин¹, Е. В. Рассказова¹, В. В. Икрянникова¹,
Г. М. Бутов¹, Е. Н. Савельев², Б. С. Орлинсон², И. А. Новаков²

СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ОСНОВЕ 2-(АДАМАНТАН-2-ИЛ)ПЕНТАН-1-АМИНА*

¹ Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета

² Волгоградский государственный технический университет

E-mail: butov@volpi.ru

Осуществлен синтез 1,3-дизамещенных мочевины, димочевина и тиомочевина на основе 2-(адамantan-2-ил)пентан-1-амина. Исследовано влияние нового спейсера между адамантильным фрагментом и уреиленовой группой. Исследование полученных соединений будет способствовать созданию биодоступных ингибиторов растворимой эпексидгидролазы (сЕН).

Ключевые слова: адамантил, амины, мочевины, тиомочевина, димочевина, растворимая эпексидгидролаза.

Растворимая эпексидгидролаза человека (сЕН, К.Ф. 3.3.2.10) – фермент, участвующий в метаболизме ксенобиотиков и сыгравший важную роль в открытии новой группы химических медиаторов, называемых эпексиджирными кислотами. В организме человека и млекопитающих сЕН осуществляет гидратацию эпексиджирных кислот до соответствующих вицинальных диолов. Среди ингибиторов сЕН особое место занимают 1,3-дизамещенные мочевины с адамантильным заместителем [1, 2]. Однако большинство известных к настоящему времени эффективных ингибиторов обладает рядом недостатков: низкая водорастворимость, высокая температура плавления и ускоренный метаболизм, которые приво-

дят к ограничению их применения *in vivo* [3–5].

Для снижения температуры плавления и повышения растворимости в воде соответствующих 1,3-дизамещенных мочевины, с охранением активности таких соединений, между адамантильным фрагментом и остатком мочевины вводят спейсер. Указанные свойства могут быть улучшены и увеличением числа акцепторов и доноров водородной связи до количества, не нарушающего правило Липински [6].

Таким образом, актуальным является исследование ингибиторов растворимой эпексидгидролазы, содержащих новые спейсеры между адамантильным фрагментом и первичным фармакофором (уреиленовая или тиоуреиленовая группа).

© Бурмистров В. В., Дьяченко В. С., Питушкин Д. А., Рассказова Е. В., Икрянникова В. В., Бутов Г. М., Савельев Е. Н., Орлинсон Б. С., Новаков И. А., 2018.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания на 2017–2019 гг. (проект 4.7491.2017/БЧ) на оборудовании, приобретенном по Программе стратегического развития ВолгГТУ на 2012–2016 гг.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изоцианаты **2-3** получены по методикам [8,9]. Соединения **4-11** производства фирмы Aldrich использовали без дополнительной очистки. 2-(адамантан-2-ил)пентан-1-амин получен по методике [10].

Строение полученных соединений подтверждали с помощью ЯМР ^1H спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре Bruker DRX-500, рабочая частота 500.13 МГц, растворитель – ДМСО- d_6 , внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры регистрировали на хромато-масс-спектрометре Agilent GC 5975/MSD 7820. Капиллярная кварцевая колонка HP-5MS длиной 30 м, газ-носитель – гелий. Программируемый нагрев колонки от 80 °С до 280 °С, температура испарителя 250 °С. Элементный анализ выполнен на приборе Perkin Elmer Series II 2400.

1-((Адамантан-1-ил)метил)-3-(2-(адамантан-2-ил)пентил)мочевина (2a). К раствору 500 мг (2.6 ммоль) 1-изоцианатометиладамантана в 10 мл безводного ДМФА прибавляли 700 мг (3.1 ммоль) 2-(адамантан-2-ил)пентан-1-амина (**1**) и 313 мг (3.1 ммоль) триэтиламина при 0 °С. Реакционную смесь выдерживали, перемешивая в течение 12 часов при комнатной температуре. После окончания перемешивания реакционную смесь охлаждали и выливали в стакан, содержащий 50 мл 1н НСl, и перемешивали еще в течение 30 мин. Выпавший осадок отфильтровали и сушили. Получено 960 мг (90 %), твердое вещество белого цвета. $T_{\text{пл}}$ 197–198 °С. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{омн.}}$, %): 412 [M] $^+$. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 5.70 уш.с (1Н, NH), 5.55 уш.с (1Н, NH), 3.28 с (2Н, Ad- CH_2 -NH), 2.94 кв (2Н, $J = 6.9$ Гц, NH- CH_2 -CH), 2.05-2.01 м (1Н, NH- CH_2 -CH), 1.85-1.53 (30Н, Ad), 1.34 уш.с (2Н, CH_3 - CH_2 - CH_2), 1.19-1.17 м (2Н, CH_3 - CH_2 - CH_2), 0.79 уш.с (3Н, CH_3 - CH_2 - CH_2). ИК спектр: 3344, 2898, 2844. Найдено, %: С 78.58; Н 10.76; N 6.75. $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 78.59; Н 10.75; N 6.79.

1-(3-Хлоро(адамантан-1-ил))-3-(2-(адамантан-2-ил)пентил)мочевина (3a). Получено аналогично **2a** из 1000 мг (4.4 ммоль) 2-(адамантан-2-ил)пентан-1-амина (**1**), 850 мг (4.0 ммоль) 1-изотиоцианато-3-хлороадамантана (**3**) и 450 мг (4.4 ммоль) триэтиламина. Получено 1580 мг (90 %), твердое вещество белого цвета. $T_{\text{пл}}$ 164–165 °С. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{омн.}}$, %): 433 [M] $^+$. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 5.73 с (1Н,

NH), 5.51 т (1Н, $J = 5.6$ Гц, NH), 3.17-3.11 м (2Н, NH- CH_2), 2.90-2.83 м (1Н, CH_2 -CH(C_3H_7)-), 2.29 с (4Н, 4CH Ad), 2.16 с (3Н, 3CH Ad), 2.02–1.45 м (23Н, Ad), 1.36-1.11 м (4Н, CH_3 - CH_2 - CH_2 -), 0.85 т (3Н, $J = 7.0$ Гц, CH_3 - CH_2 - CH_2 -). Найдено, %: С 72.15; Н 9.52; N 6.43. $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{ClN}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 72.11; Н 9.54; N 6.47.

1-(2-(Адамантан-2-ил)пентил)-3-(8-(3-(2-(адамантан-2-ил) пентил) уреидо) бутил) мочевины (4a). К раствору 1000 мг (4.4 ммоль) 2-(адамантан-2-ил)пентан-1-амина (**1**), в 10 мл безводного ДМФА прибавляли 280 мг (2.0 ммоль) 1,4-диизоцианатобутана (**4**) и 450 мг (4.4 ммоль) триэтиламина при 0 °С. Реакционную смесь выдерживали, перемешивая в течение 12 часов при комнатной температуре. После окончания перемешивания реакционную смесь охлаждали и выливали в стакан, содержащий 50 мл 1н НСl, и перемешивали еще в течение 30 мин. Выпавший осадок отфильтровали и сушили. Получено 1060 мг (91 %), твердое вещество белого цвета. $T_{\text{пл}}$ 134–135 °С. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{омн.}}$, %): 582 [M] $^+$. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 5.75 т (2Н, $J = 5.7$ Гц, 2NH), 5.53 т (2Н, $J = 5.7$ Гц, 2NH), 3.20-3.15 м (2Н, NH- CH_2), 2.96 с (8Н, CH Ad), 2.92-2.86 м (1Н, CH_2 -CH(C_3H_7)-), 1.87–1.44 м (22Н, Ad), 1.39-1.11 м (4Н, CH_3 - CH_2 - CH_2 -), 0.85 т (6Н, $J = 6.8$ Гц, 2 CH_3 - CH_2 - CH_2 -). Найдено, %: С 74.21; Н 10.69; N 9.65. $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: С 74.18; Н 10.72; N 9.61.

1-(2-(Адамантан-2-ил)пентил)-3-(8-(3-(2-(адамантан-2-ил) пентил) уреидо) октил) мочевины (6a). Получено аналогично **4a** из 1000 мг (4.4 ммоль) 2-(адамантан-2-ил)пентан-1-амина (**1**), 400 мг (2.0 ммоль) 1,8-диизоцианатооктана (**6**) и 450 мг (4.4 ммоль) триэтиламина. Получено 1200 мг (94 %), твердое вещество белого цвета. $T_{\text{пл}}$ 74–75 °С. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{омн.}}$, %): 639 [M] $^+$. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 5.68 уш.с (2Н, 2NH), 5.51 уш.с (2Н, 2NH), 3.14 с (4Н, 2NH- CH_2 - CH_2), 2.88 кв (4Н, $J = 6.9$ Гц, 2NH- CH_2 -CH), 2.38 уш.с (2Н, 2NH- CH_2 -CH), 1.85–1.55 м (30Н, Ad), 1.40 д (4Н, $J = 9.0$ Гц, 2NH- CH_2 - CH_2), 1.25 уш.с (4Н, 2 CH_3 - CH_2 - CH_2), 1.17 с (8Н, 4 CH_2), 0.78 уш.с (6Н, 2 CH_3 - CH_2 - CH_2). ИК-спектр: 3321, 2901, 2848. Найдено, %: С 75.21; Н 11.02; N 8.73. $\text{C}_{40}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: С 75.18; Н 11.04; N 8.77.

1-(2-(Адамантан-2-ил)пентил)-3-бензил тиомочевина (10a). Получено аналогично **9a** из 500 мг (2.2 ммоль) 2-(адамантан-2-ил)пентан-1-амина (**1**), 330 мг (2.2 ммоль) бензилзиотиоци-

аната (**10**) и 225 мг (2.2 ммоль) триэтиламина. Получено 695 мг (85 %), твердое безцветное вещество. $T_{пл.}$ 141–142 °С. Масс-спектр, m/z ($I_{отн., \%}$): 370 [M]⁺. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 9.51 с (1H, NH), 7.48 с (1H, NH), 7.43 д (2H, J = 7.8 Гц, 2CH аром.), 7.25 т (2H, J = 7. Гц, 2CH аром.), 7.04 д (1H, J = 7.8 Гц, CH аром.), 3.62 уш.с (2H, Ph-CH₂), 3.26–3.21 м (2H, Ad-CH-CH₂-NH), 1.96–1.60 м (15H, Ad), 1.42 д (2H, J = 11.7 Гц, CH₂-CH₃), 1.24 т (2H, J = 5.4 Гц, CH₂-CH₂-CH₃), 1.18–1.22 м (1H, Ad-CH), 0.81 с (3H, CH₃). ИК-спектр: 3280, 3163, 2899, 2845. Найдено, %: С 74.55; Н 9.25; N 7.54, S 8.65. C₂₃H₃₄N₂S. Вычислено, %: С 74.54; Н 9.25; N 7.56; S 8.65.

1-(2-(Адамантан-2-ил)пентил)-3-фенетил тиомочевина (11a). Получено аналогично **9a** из 500 мг (2.2 ммоль) 2-(адамантан-2-ил)пентан-1-амина (**1**), 360 мг (2.2 ммоль) фенетилзиотиоцианата (**11**) и 225 мг (2.2 ммоль) триэтиламина. Получено 590 мг (70 %), вязкая трудно кристаллизирующаяся жидкость. Масс-спектр, m/z

($I_{отн., \%}$): 384 [M]⁺. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 9.51 с (1H, NH), 7.71 с (1H, NH), 7.40–7.10 м (5H, 5CH аром.), 4.58 с (2H, Ph-CH₂-CH₂-NH), 3.26–3.21 м (2H, Ad-CH-CH₂-NH), 3.14 с (2H, Ph-CH₂), 1.96–1.60 м (15H, Ad), 1.42 д (2H, J = 11.7 Гц, CH₂-CH₃), 1.24 т (2H, J = 5.4 Гц, CH₂-CH₂-CH₃), 1.18–1.22 м (1H, Ad-CH), 0.78 с (3H, CH₃). ИК-спектр: 3397, 3237, 2905, 2846. Найдено, %: С 74.93; Н 9.45; N 7.30, S 8.32. C₂₄H₃₆N₂S. Вычислено, %: С 74.95; Н 9.43; N 7.28; S 8.34.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диадамантилсодержащие мочевины зарекомендовали себя как эффективные ингибиторы растворимой эпоксидгидролазы. Однако их недостатком является высокая температура плавления вследствие отсутствия подвижности фрагментов вокруг мочевиновой группы. При взаимодействии изоцианатов адамантанового ряда **2** и **3** с 2-(адамантан-2-ил)пентан-1-амином (**1**) получены диадамантилсодержащие 1,3-дизамещенные мочевины **2a** и **3a**.

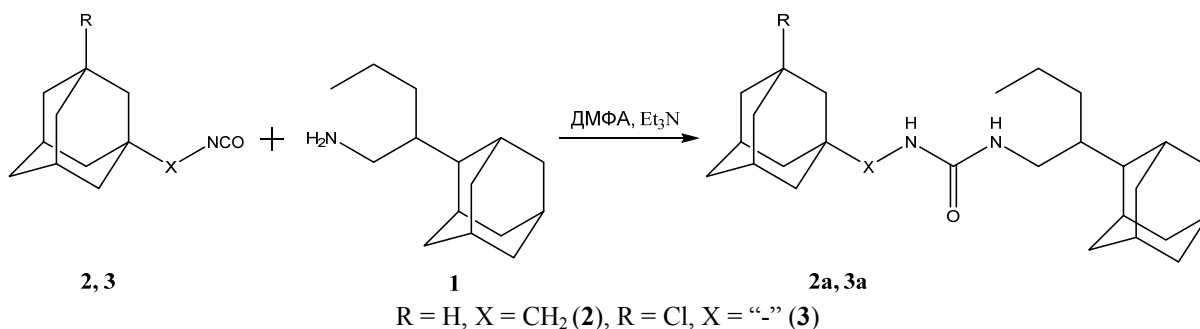


Рис. 1. Схема получения 1,3-дизамещенных мочевины **2a** и **3a**

Димочевины – соединения, содержащие в своей структуре по две адамантильные и уреиленовые группы, являются одними из наиболее мощных ингибиторов растворимой эпоксидгидролазы (IC₅₀ < 1.0 нмоль/л) [5]. Взаимо-

действием 2-(адамантан-2-ил)пентан-1-амина (**1**) с бутан-1,4-диизоцианатом (**4**), гексан-1,6-диизоцианатом (**5**) и октан-1,8-диизоцианатом (**6**) были получены димочевины **4-6a**.

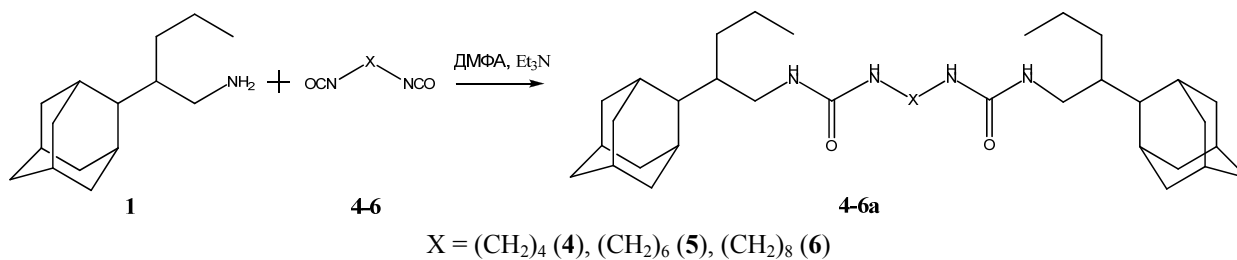


Рис. 2. Схема получения 1,3-дизамещенных димочевины **4-6a**

Сложноэфирная группа в соединениях **7a** и **8a** позволяет осуществить в дальнейшем ее

превращения с введением новых функциональных групп [7].

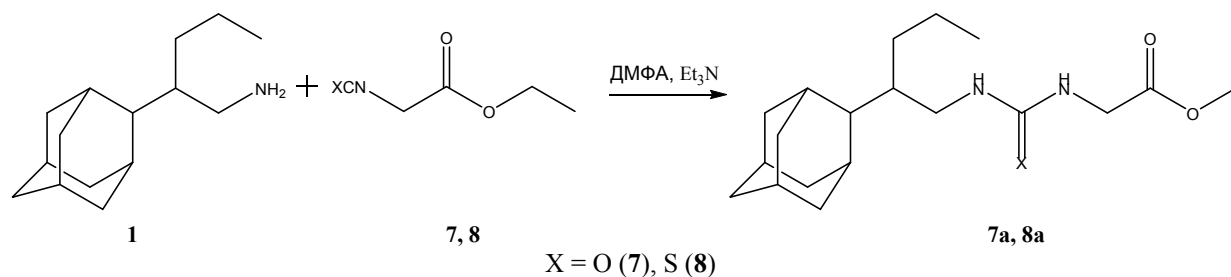
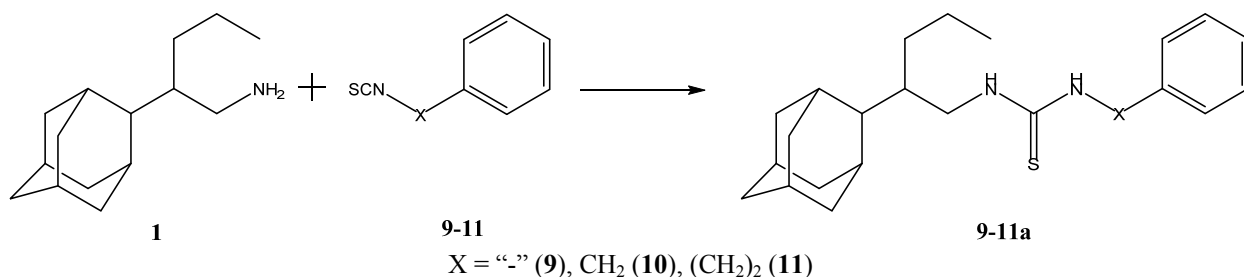


Рис. 2. Схема получения соединений 7а и 8а

Обычно тиомочевинны показывают значительно меньшую ингибирующую активность против растворимой эпоксидгидролазы, однако при правильном подходе к дизайну могут быть получены тиомочевинны с $IC_{50} < 10$ нмоль/л [4].

Взаимодействием 2-(адамantan-2-ил)пентан-1-амина (1) с фенилизотиоцианатом (9), бензил-изотиоцианатом (10) и фенетилизотиоцианатом (11) получены тиомочевинны 9-11а.



Полученные соединения были исследованы в качестве ингибиторов растворимой эпоксидгидролазы (sEH) человека на кафедре «Энтомология и нематология» Калифорнийского университета в Дэвисе, США (Department of Entomology and Nematology, University of California, Davis, USA). Активность соединений 2-11а находится в пределах от 3.1 нмоль/л до 100 мкмоль/л.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Imig J.D. Eicosanoids and renal damage in cardiometabolic syndrome // *Expert Opin. Drug Metab. Toxicol.* 2008. Vol. 4. P. 165-174.
2. Burmistrov V., Morisseau C., Harris T.R., Butov G., Hammock B.D. Effects of adamantane alterations on soluble epoxide hydrolase inhibition potency, physical properties and metabolic stability // *Bioorganic Chemistry*. 2018. Vol. 76. P. 510-527.
3. Burmistrov V., Morisseau C., Danilov D., Harris T.R., Dalinger I., Vatsadze I., Shkineva T., Butov G.M., Hammock B.D. 1,3-Disubstituted and 1,3,3-trisubstituted adamantylureas with isoxazole as soluble epoxide hydrolase inhibitors // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2015. Vol. 25. P. 5514-5519.
4. Бутов, Г. М. Синтез адамантилсодержащих 1,3-дизамещенных мочевины и тиомочевин – эффективных мишень-ориентированных ингибиторов растворимой эпоксидгидролазы человека / Г. М. Бутов, В. В. Бурмистров, Д. В. Данилов, Д. А. Питушкин, К. Мориссье, Б. Д. Хэммок // *Изв. АН Сер. хим.* 2015. Т. 64. С. 1569-1575.
5. Burmistrov V., Morisseau C., Lee K.S.S., Shihadih D.S., Harris T.R., Butov G.M., Hammock B.D. Symmetric adaman-

tyl-diureas as soluble epoxide hydrolase inhibitors // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2014. Vol. 24. P. 2193-2197.

6. Lipinski C.A., Lombardo F., Dominy B.W., Feeney P.J. Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings // *Adv. Drug Del. Rev.* 2001. Vol. 46. P. 3-26.

7. Бурмистров, В. В. Синтез этил ({{адамantan-1(2)-ил-алкил}-карбамотиоил}амино)ацетатов / В. В. Бурмистров, Д. А. Питушкин, В. В. Васипов, Г. М. Бутов // *ЖОрХ.* 2017. Vol. 53. С. 1162-1165.

8. Бурмистров, В. В. Синтез и химические свойства 1-изоцианатометил-3,5-диметиладамantan / В. В. Бурмистров, Г. М. Бутов // *Известия ВолГТУ : межвуз. сб. науч. ст.* / ВолГТУ. – Волгоград, 2013. – Т. 10. – С. 25-29.

9. Бурмистров, В. В. Синтез и химические свойства 1-изоцианато-3,5-диметиладамantan / В. В. Бурмистров, В. В. Першин, Г. М. Бутов // *Известия ВолГТУ : межвуз. сб. науч. ст.* / ВолГТУ. – Волгоград, 2012. – Т. 9. – С. 62-66.

10. Новаков, И. А. Особенности восстановления адамантан-тансодержащих непредельных нитрилов алумогидридом лития в 2-метилтетрагидрофуране / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Н. Н. Мамутова, Е. Н. Савельев, Е. А. Потаенкова, Л. А. Пынтя, М. А. Наход // *Журнал общей химии.* – 2016. – Т. 86. – С. 924-928.

REFERENCES

1. Imig J.D. Eicosanoids and renal damage in cardiometabolic syndrome // *Expert Opin. Drug Metab. Toxicol.* 2008. Vol. 4. P. 165-174.
2. Burmistrov V., Morisseau C., Harris T.R., Butov G., Hammock B.D. Effects of adamantane alterations on soluble epoxide hydrolase inhibition potency, physical properties and metabolic stability // *Bioorganic Chemistry*. 2018. Vol. 76. P. 510-527.

3. Burmistrov V., Morisseau C., Danilov D., Harris T.R., Daling I., Vatsadze I., Shkineva T., Butov G.M., Hammock B.D. 1,3-Disubstituted and 1,3,3-trisubstituted adamantyl-ureas with isoxazole as soluble epoxide hydrolase inhibitors // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2015. Vol. 25. P. 5514-5519.

4. Butov G.M., Burmistrov V.V., Danilov D.V., Pitushkin D.A., Morisseau C., Hammock B.D. Synthesis of adamantyl-containing 1,3-disubstituted diureas and thioureas, efficient targeted inhibitors of human soluble epoxide hydrolase // *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*. 2015. Vol. 64. P. 1569-1575.

5. Burmistrov V., Morisseau C., Lee K.S.S., Shihadih D.S., Harris T.R., Butov G.M., Hammock B.D. Symmetric adamantyl-diureas as soluble epoxide hydrolase inhibitors // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2014. Vol. 24. P. 2193-2197.

6. Lipinski C.A., Lombardo F., Dominy B.W., Feeney P.J. Experimental and computational approaches to estimate solu-

bility and permeability in drug discovery and development settings // *Adv. Drug Del. Rev.* 2001. Vol. 46. P. 3-26.

7. Burmistrov V.V., Pitushkin D.A., Vasipov V.V., Butov G.M. Synthesis of Ethyl ([{Adamantan-1(2)-ylalkyl]-carbamothioyl}amino)acetates // *Russ. J. Org. Chem.* 2017. Vol. 53. P. 1176-1179.

8. Бурмистров В.В., Бутов Г.М. Синтез и химические свойства 1-изоцианатометил-3,5-диметиладамантана // *Известия ВолгГТУ*. 2013 Т. 10. С. 25-29.

9. Бурмистров В.В., Першин В.В., Бутов Г.М. Синтез и химические свойства 1-изоцианато-3,5-диметиладамантана // *Известия ВолгГТУ*. 2012. Т. 9 С. 62-66.

10. Novakov I.A., Orlinson B.S., Mamutova N.N., Savel'ev E.N., Potayonkova E.A., Pyntya L.A., Nakhod M.A. Reduction of unsaturated adamantyl-containing nitriles with lithium aluminum hydride in 2-methyltetrahydrofuran // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. P. 1255-1258.

V. V. Burmistrov¹, V. S. D'yachenko¹, D. A. Pitushkin¹, E. V. Rasskazova¹, V. V. Ikryannikova¹,
G. M. Butov¹, E. N. Savelyev², B. S. Orlinson², I. A. Novakov²

SYNTHESIS OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS BASED ON 2-(ADAMANTAN-2-YL)PENTANE-1-AMINE

¹ Volzhsky Polytechnical Institute (branch) VSTU

² Volgograd State Technical University

Abstract. The synthesis of 1,3-disubstituted ureas, diureas and thioureas based on 2-(adamantan-2-yl)pentane-1-amine was performed. The effect of the new spacer between adamantane part and urea group was investigated. Study of the synthesized compound will help in development of bioavailable soluble epoxide hydrolase inhibitors.

Keywords: adamantyl, amine, urea, thiourea, diurea, soluble epoxide hydrolase.

УДК 547.551.1

В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Д. Н. Небыков, К. В. Щербакова, Е. В. Нищик

ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОАРЕНОВ ПРИ КАТАЛИЗЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Изучены процессы восстановления ряда нитроаренов в газовой фазе в реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора, который представляет собой наночастицы никеля, стабилизированные на поверхности носителя цеолит [NaX]. Данный катализатор показал высокую активность и селективность в изученных процессах.

Ключевые слова: катализ, наночастицы, никель, восстановление, нитроарены, анилин, цеолит.

Основным способом получения ароматических аминов, в частности – анилина, является гидрирование ароматических нитросоединений в газовой или жидкой фазе.

В качестве катализаторов гидрирования нитробензола применялись наночастицы никеля, нанесенные на поверхность ZrO₂ или TiO₂ методом восстановления адсорбированных солей гидразингидратом. Содержание никеля в составе катализатора составляло около 5 %, размер частиц никеля 2–8 нм. Катализатор Ni/TiO₂ показал высокую активность (конверсия до 99 %) [1], в то время как Ni/ZrO₂ дезактивировался при 250 °С при длительной работе.

Известно о применении наночастиц никеля в виде коллоидных растворов в качестве катализатора восстановления нитрогруппы нитроаренов. Так, нитробензол и его замещенные производные восстанавливаются в соответствующие замещенные анилины при катализе наночастицами никеля, полученными восстановлением солей Ni(II) гидразингидратом [2]. Гидрирование 4-нитрофенола водородом также осуществлялось в присутствии коллоидных наночастиц никеля в автоклаве водородом при 100 °С и 8 атм [3]. Была обнаружена зависимость активности катализатора от размеров наночастиц никеля, в свою очередь определяемых

применяемым растворителем. Так, при уменьшении размеров частиц с 300 до 60 нм конверсия нитробензола за время реакции 2 ч повышается с 14 до 80 %. Было показано, что наночастицы никеля по сравнению с никелем Ренея дают конверсию нитробензола в 8 раз больше при идентичных условиях процесса.

Для получения анилина из нитробензола использовали наночастицы никеля на углероде, полученные при разложении метана на никеле Ренея. Катализатор показал высокую активность (выход анилина более 99 %) [4].

Наночастицы никеля размерами около 4 нм, нанесенные на силикагель, катализируют восстановление нитробензола при 90 °С и 10 атм водорода с конверсией 100 % и селективностью по анилину 99 % [5].

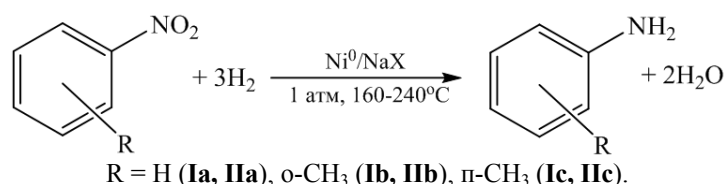
Широкие исследования проводились в области катализа восстановления нитроаренов на ферромагнитных нанокатализаторах [6]. В частности, приводились сведения об использовании наночастиц палладия (3 нм), нанесенных на Fe₃O₄ (11 нм) для гидрирования нитробензола водородом при нормальных условиях [7]. Катализатор использовался многократно без потери активности.

Ранее были изучены процессы гидрирования

иминов, нитрилов, енаминов на катализаторе «никель, нанесенный на цеолит NaX» [8–10], однако процесс восстановления нитрогруппы на данном катализаторе оставался неисследованным. Целью настоящей работы является изучение возможности протекания процессов гидрирования нитроаренов в газовой фазе при катализе стабилизированных на цеолите NaX наночастиц никеля, полученных химическим восстановлением ионов никеля (Ni⁰/NaX) раствором борогидрида натрия в воде. Исследование поверхности катализатора методом сканирующей электронной микроскопии показало, что размер частиц никеля составляет от 23 до 150 нм.

В качестве объектов для исследования процессов гидрирования на Ni⁰/NaX были выбраны нитробензол (**Ia**), 2-нитротолуол (**Ib**), 4-нитротолуол (**Ic**). Процесс проводили при атмосферном давлении и в интервале температур 160–240 °С.

В ходе изучения наблюдалась дезактивация катализатора, предположительно, из-за образования азо- или азоксибензолов. Было сделано предположение о проведении процесса в присутствии разбавителя, что позволит избежать взаимодействия двух молекул реагента, адсорбированных рядом на поверхности катализатора, и следовательно, увеличить срок службы катализатора.



Гидрирование нитробензола (**Ia**) проводили в интервале 160–240 °С с расходом водорода 3000 л/(кг_{кат}·ч) и расходом жидкости 3.6 л/(кг_{кат}·ч). В качестве разбавителя был использован бензол в соотношении нитробензол : бензол равном 1:10. Максимальная конверсия нитробензола (**Ia**) достигала ~100 % при 200 °С, селективность по анилину (**IIa**) составила ~100 %.

Восстановление 2-нитротолуола (**Ib**) изучали при 160–240 °С с расходом водорода 900 л/(кг_{кат}·ч) и расходом жидкости 1.8 л/(кг_{кат}·ч). В качестве разбавителя был использован толуол в соотношении нитробензол : толуол равном 1:5. Максимальная конверсия 2-нитротолуола (**Ib**) достигала 98.1 % при 240 °С, селективность по 2-метиланилину (**IIb**) – 98.9 %.

Гидрирование 4-нитротолуола (**Ic**) проводили в условиях, аналогичных гидрированию 2-нитротолуола (**Ib**). Максимальная конверсия 4-нит-

ротолуола (**Ic**) достигала 99.1 % при 240 °С, селективность по 4-метиланилину (**IIc**) – 98.8 %.

Изучение продолжительности работы катализатора на примере процессов гидрирования нитроаренов (**Ia-Ic**) показало, что Ni⁰/NaX сохраняет активность в течение 15 ч непрерывной работы при соотношении нитроарен : водород (1:15–20) и нитроарен : разбавитель (1:3).

Таким образом, установлено, что катализатор Ni⁰/NaX проявляет высокую активность и селективность в процессах гидрирования нитроаренов с получением соответствующих С-замещенных анилинов в интервале температур 160–240 °С и атмосферном давлении с выходом и селективностью по основному продукту до 100 %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор получали путем пропитки цеолита NaX (фракция 1–1.5 мм) водным раствором

гексагидрата хлорида никеля (II) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в течение 24 часов в соотношении 0.5 г хлорида никеля на 2 г цеолита NaX, затем промывали дистиллированной водой с последующей обработкой раствором тетрагидробората натрия NaBH_4 в воде при 20–25 °С в течение 10–12 мин. Полученный таким образом катализатор загружали в реактор во влажном виде и осушали от воды в токе водорода при 200 °С в течение 1 ч. Лабораторный реактор представляет собой трубку из стали 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 9 мм и высотой зоны нагрева 50 мм, помещенный в электрическую печь. Удельная скорость подачи жидкой смеси – 3.6 л/(кг_{кат}·ч). Расход водорода – 3000 л/(кг_{кат}·ч) (15–20 кратный мольный избыток). Процесс проводили при атмосферном давлении и температурах 160–240 °С.

Анализ полученного катализатора проводили методом ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии. Хромато-масс-спектральный анализ был выполнен на приборе Saturn 2100 T/GC3900, ЭУ, 70ЭВ.

Анилин (IIa). На катализатор подается водород с расходом 3000 л/(кг_{кат}·ч). Одновременно с водородом прямоточно с ним с расходом 3.6 л/(кг_{кат}·ч) подается смесь нитробензола (**Ia**) (0.33 моль/(кг_{кат}·ч)) и бензола (3.27 моль/(кг_{кат}·ч)). Температура – 200 °С. Конверсия нитробензола (**Ia**) – ~100 %. Селективность синтеза составляет ~100 %. Выход продукта (**IIa**) – ~100 %. Масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), *m/e* ($I_{\text{отн}}$, %): 93.9 (13) [M+1], 93.0 (100) [M], 92.0 (9), 66.0 (35), 65.0 (20), 63.0 (5).

2-Метиланилин (IIb). На катализатор подается водород с расходом 900 л/(кг_{кат}·ч). Одновременно с водородом прямоточно с ним с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) подается смесь 2-нитротолуола (**Ib**) (0.3 моль/(кг_{кат}·ч)) и толуола (1.5 моль/(кг_{кат}·ч)). Температура – 240 °С. Конверсия 2-нитротолуола (**Ib**) – 98 %. Селективность синтеза составляет 98,9 %. Выход продукта (**IIb**) – 97,0 %. Масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), *m/e* ($I_{\text{отн}}$, %): 108.0 (6) [M+2], 107.0 (78) [M+1], 106.0 (100) [M], 89.0 (7), 79.0 (12), 78.0 (6), 77.1 (16), 52.0 (7), 51.0 (7).

4-Метиланилин (IIc). На катализатор подается водород с расходом 900 л/(кг_{кат}·ч). Одновременно с водородом прямоточно с ним с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) подается смесь 4-нитротолуола (**Ic**) (0.3 моль/(кг_{кат}·ч)) и толуола (1.5 моль/(кг_{кат}·ч)). Температура – 240 °С. Конверсия 4-нитротолуола (**Ic**) – 99 %. Селективность синтеза составляет 98,8%. Выход продукта (**IIc**) – 97,9 %. Масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), *m/e*

($I_{\text{отн}}$, %): 108.0 (6) [M+2], 107.0 (83) [M+1], 106.0 (100) [M], 79.0 (11), 78.1 (7), 77.0 (13).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Nitrobenzene hydrogenation over Ni/TiO₂ catalyst in vapor phase at atmospheric pressure: influence of preparation method / M. Varkolu, V. Velpula, R. Pochamoni, A. R. Muppala, D. R. Burri, S. R. R. Kamaraju // Appl. Petrochem. Res. – 2016. – V. 6. – P. 15–23.
2. Мохов, В. М. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. IV. Восстановление нитроаренов гидразингидратом при катализе наночастицами металлов / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Д. Н. Небыков // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, № 8. – С. 1289–1292.
3. Preparation of nickel nanoparticles with different sizes and structures and catalytic activity in the hydrogenation of p-nitrophenol / A. Wang, H. Yin, M. Ren, H. Lu, J. Xue, T. Jiang // New J. Chem. – 2010. – V. 34. – P. 708–713.
4. Hydrogenation of nitrobenzene over nickel nanoparticles stabilized by filamentous carbon / N. Mahata, A. F. Cunha, J. J. M. Orfao, J. L. Figueiredo // Applied catalysis A: General. – 2008. – V. 351. – P. 204–209.
5. Hydrogenation of nitrobenzene to aniline over silica gel supported nickel catalysts / J. H. Wang, Z. L. Yuan, R. F. Nie, Z. Y. Hou, X. M. Zheng // Ind. Eng. Chem. Res. – 2010. – V. 49. – P. 4664–4669.
6. Magnetically Separable and Sustainable Nanostructured Catalysts for Heterogeneous Reduction of Nitroaromatics / M. Shokouhimehr // Catalysts. – 2015. – V. 5. – P. 534–560.
7. Magnetically recoverable palladium(0) nanocomposite catalyst for hydrogenation reactions in water / C. H. Pelisson, A. Denicourt-Nowicki, C. Meriadec, J. M. Greneche, A. Roucoux // ChemCatChem. – 2015. – V. 7. – P. 309–315.
8. Исследование реакции гидрирования иминов в проточном реакторе вытеснения в присутствии наночастиц никеля / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, К. В. Щербаква, Т. М. Давыдова // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 11 (206) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 44–47.
9. Селективное получение диалкиламинов гидрированием нитрилов на никель-цеолитном катализаторе / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, С. Е. Латышова, А. О. Панов, М. Ю. Плетнева // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 11 (206) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 47–50.
10. Синтез третичных аминов путем гидрирования енаминов при катализе частицами никеля, иммобилизованными на подложке / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, Т. М. Давыдова // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 11 (206) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 61–63.

REFERENCES

1. Nitrobenzene hydrogenation over Ni/TiO₂ catalyst in vapor phase at atmospheric pressure: influence of preparation method / M. Varkolu, V. Velpula, R. Pochamoni, A. R. Muppala, D. R. Burri, S. R. R. Kamaraju // Appl. Petrochem. Res. – 2016. – V. 6. – P. 15–23.
2. Mokhov, V. M. Kolloidnyie I nanorazmernyie katalizatory v organicheskom sinteze. IV. Vosstanovlenie nitroarenov

gidrazingidratomprikatalizenanochastitsamimetallov / V.M. Mokhov, Yu.V. Popov, D.N. Nebykov // Zhurnalobshcheyimii. - 2014. - T. 84, № 8. - С. 1289-1292.

3. Preparation of nickel nanoparticles with different sizes and structures and catalytic activity in the hydrogenation of p-nitrophenol / A. Wang, H. Yin, M. Ren, H. Lu, J. Xue, T. Jiang // New J. Chem. - 2010. - V. 34.-P.708-713.

4. Hydrogenation of nitrobenzene over nickel nanoparticles stabilized by filamentous carbon / N. Mahata, A. F. Cunha, J. J. M. Orfao, J. L. Figueiredo // Applied catalysis A: general. - 2008. - V. 351. - P. 204-209.

5. Hydrogenation of nitrobenzene to aniline over silica gel supported nickel catalysts / J. H. Wang, Z. L. Yuan, R. F. Nie, Z. Y. Hou, X. M. Zheng // Ind. Eng. Chem. Res. - 2010. - V. 49.-P.4664-4669.

6. *Shokouhimehr, M.* Magnetically Separable and Sustainable Nanostructured Catalysts for Heterogeneous Reduction of Nitroaromatics / M. Shokouhimehr // Catalysts. - 2015. - V. 5. - P.534-560.

7. Magnetically recoverable palladium(0) nanocomposite catalyst for hydrogenation reactions in water / C. H. Pelisson,

A. Denicourt-Nowicki, C. Meriadec, J. M. Greneche, A. Roucoux // ChemCatChem. - 2015. - V. 7. - P. 309-315.

8. Issledovaniye reaktsii gidrirovaniya iminov v protochnom reaktore vytesneniya v prisutstvii nanochastits nikelya / YU.V. Popov, V.M. Mokhov, K.V. Shcherbakova, T.M. Davydova // Izvestiya VolgGTU. Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. - Volgograd, 2017. - № 11 (206). - С. 44-47.

9. Selektivnoye polucheniye dialkilaminov gidrirovaniyem nitrilov na nikel'-tseolitnom katalizatore / YU.V. Popov, V.M. Mokhov, S.Ye. Latyshova, A.O. Panov, M.YU. Pletneva // Izvestiya VolgGTU. Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. - Volgograd, 2017. - № 11 (206). - С. 47-50.

10. Sintez tretichnykh aminov putom gidrirovaniya yenamino pri katalize chastitsami nikelya, immobilizovannymi na podlozhke / YU.V. Popov, V.M. Mokhov, D.N. Nebykov, T.M. Davydova // Izvestiya VolgGTU. Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. - Volgograd, 2017. - № 11 (206). - С. 61-63.

V. M. Mokhov, Yu. V. Popov, D. N. Nebykov, K. V. Shcherbakova, E. V. Nishchik

THE NITROARENES REDUCTION CATALYSED BY IMMOBILIZED NICKEL NANOPARTICLES

Volgograd State Technical University

Abstract. We studied the reduction of nitroarenes in the gas phase in the flow-type reactor catalyzed by nickel nanoparticles stabilized on the surface of the zeolite X carrier. The catalyst showed high activity and selectivity in the studied process.

Keywords: catalysis, nanoparticles, nickel, reduction, nitroarenes, aniline, zeolite.

УДК 547.551.2

В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Д. Н. Небыков, Е. В. Нищик

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ НИТРОАРЕНОВ КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ПРИ КАТАЛИЗЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Изучены процессы восстановительного алкилирования ряда нитроаренов карбонильными соединениями в газовой фазе в реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора, который представляет собой наночастицы никеля, стабилизированные на поверхности цеолита NaX. Данный катализатор показал высокую активность и селективность в изученных процессах.

Ключевые слова: катализ, наночастицы, никель, восстановление, алкилирование, нитроарены, карбонильные соединения, цеолит.

N-Алкиланилины нашли широкое применение в качестве красителей, лекарственных средств, ускорителей вулканизации и инсектицидов.

Описана реакция получения N-этиланилина восстановительным алкилированием нитробензола этанолом на никеле Ренея при 140 °С и давлении 10 атм в течение 8 ч, при соотношении нитробензол : этанол 1:6, при этом в качестве источника водорода выступал этанол [1].

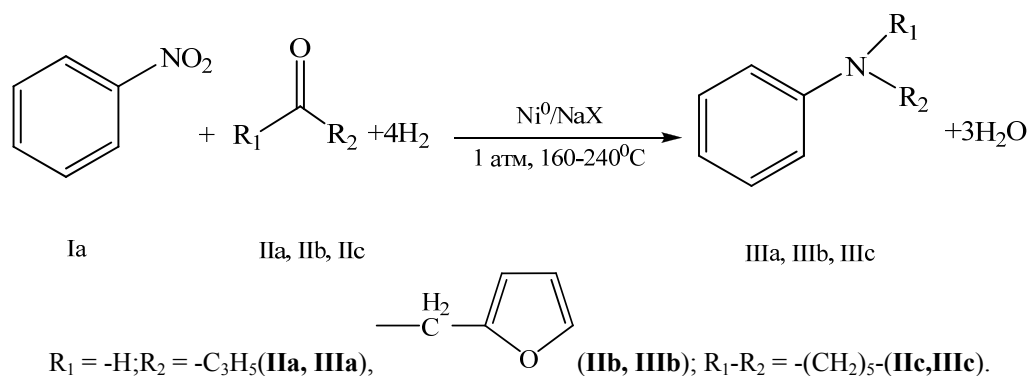
В качестве катализатора восстановления нитроаренов и одновременного восстановительного алкилирования карбонильных соединений образующимися производными анилина были использованы бифункциональные катализаторы, содержащие Льюисовские кислотные и Cr³⁺-содержащие и палладиевые (платиновые) центры [2]. Процесс проводили при 5 атм H₂, в течение 3-48 ч в среде толуола при 110 °С. Выходы N-алкиланилинов составляли 44-91 %.

Наноструктурированный железнооксидный катализатор, нанесенный на активированный уголь, катализирует восстановительное алкилирование нитроаренов альдегидами [3]. Процесс проводили в среде различных растворителей при 50–70 атм H₂, при 120–170 °С в течение 24 ч, при этом получали N-алкиланилины (выход 5–85 %) и соответствующие имины (выход 7–94 %).

Нанонити платины позволяют проводить восстановительное алкилирование нитробензола карбонильными соединениями уже при 1 атм H₂, при этом выходы N-алкиланилинов достигают 99 %. Реакция проводилась при 100 °С в течение 12–24 ч [4].

Целью данной работы было изучение процессов восстановительного алкилирования нитроаренов карбонильными соединениями с получением N-алкиланилинов в реакторе проточного типа в газовой фазе в присутствии стабилизированных на цеолите NaX наночастиц никеля, полученных химическим восстановлением ионов никеля раствором боргидрида натрия в воде (Ni⁰/NaX).

В качестве нитроарена был взят нитробензол (**Ia**). В качестве исходных карбонильных соединений были использованы альдегиды: пропаналь (**IIa**), фурфурол (**IIb**) и кетон – циклогексанон (**IIc**). Процесс проводили при атмосферном давлении и в интервале температур 160–240 °С.



Восстановительное алкилирование нитробензола (**Ia**) пропаналем (**IIa**) проводили в интервале 160–240 °С с расходом водорода 2400 л/(кг_{кат}·ч) и расходом нитроарена 1.8 л/(кг_{кат}·ч), при соотношении нитробензол : пропаналь 1:2. Целевой продукт -N-пропиланилин, побочные – анилин и пропилиденанилин. Максимальная конверсия нитробензола (**Ia**) достигала ~100 % при 190 °С, селективность по целевому продукту (**IIIa**) достигала 35 %.

Процесс восстановительного алкилирования нитробензола (**Ia**) фурфуролом (**IIb**) проводили в интервале температур 180–240 °С с расходом водорода 4500 л/(кг_{кат}·ч) и расходом жидкости 1.8 л/(кг_{кат}·ч). В качестве целевого продукта был получен N-фурфуриланилин, побочным продуктом являлся анилин. Было исследовано влияние температуры на выход целевого продукта при соотношении нитробензол: фурфурол равном 1:2. Также было исследовано влияние соотношения исходных веществ на выход продукта при постоянной температуре 200 °С. Максимальная конверсия нитробензола (**Ia**) достигала ~100 % при 200 °С при соотношении нитробензол : фурфурол равном 1:2,5 и максимальная селективность по N-фурфуриланилину (**IIIb**) составляла 98 %.

Восстановительное алкилирование нитробензола (**Ia**) циклогексаноном (**IIc**) проводили

в интервале температур 160–240 °С с расходом водорода 4500 л/(кг_{кат}·ч) и расходом жидкости 1.8 л/(кг_{кат}·ч). Соотношение нитробензол: циклогексанон составляло 1:6. Целевой продукт – N-циклогексиланилин, побочные – анилин и N-циклогексилиденанилин. Максимальная конверсия нитробензола (**Ia**) достигала ~100 % при 220 °С, селективность по целевому продукту (**IIIc**) достигала 21 %.

Таким образом, установлено, что катализатор Ni⁰/NaX проявляет высокую активность в процессах восстановительного алкилирования нитроаренов карбонильными соединениями с получением N-алкиланилинов в интервале температур 160–240 °С и атмосферном давлении с выходом и селективностью по основному продукту до 98 %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор получали путем пропитки цеолита NaX (фракция 1–1.5 мм) водным раствором гексагидрата хлорида никеля (II) NiCl₂·6H₂O в течение 24 часов в соотношении 0.5 г хлорида никеля на 2 г цеолита NaX, затем промывали дистиллированной водой с последующей обработкой раствором тетрагидробората натрия NaBH₄ в воде при 20–25 °С в течение 10–12 мин. Полученный катализатор загружали в реактор во влажном виде и осушали от воды в токе во-

дорода при 200 °С в течение 1 ч. Лабораторный реактор представляет собой трубку из стали 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 9 мм и высотой зоны нагрева 50 мм, помещенный в электрическую печь. Удельная скорость подачи жидкой смеси – 1.8 л/(кг_{кат}·ч). Расход водорода – 2400–4500 л/(кг_{кат}·ч) (15–25 кратный мольный избыток). Процессы проводили при атмосферном давлении и температурах 160–240 °С.

Анализ полученного катализата проводили методом ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии. Хромато-масс-спектральный анализ был выполнен на приборе Saturn 2100 T/GC3900, ЭУ, 70ЭВ.

N-Пропиланилин (IIa). На катализатор подается водород с расходом 2400 л/(кг_{кат}·ч). Одновременно с водородом прямоточно с ним с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) подается смесь нитробензола (**Ia**) (0.6 моль/(кг_{кат}·ч)) и пропаналя (**IIa**) (1.2 моль/(кг_{кат}·ч)). Температура – 230 °С. Конверсия нитробензола (**Ia**) – ~100 %. *N-Пропиланилин (IIa)*, выход продукта – 35 %, масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), *m/e* (*I*_{отн.}, %): 135.9 (8) [M+1], 134.8 (28) [M], 107.0 (8), 105.9 (100), 77.0 (25), 51.0 (10). *Анилин*, выход продукта – 26 %, масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), *m/e* (*I*_{отн.}, %): 93.8 (14) [M+1], 92.8 (100) [M], 91.9 (7), 70.0 (13), 66.0 (26), 64.9 (16). *N-Пропилденанилин*, выход – 39 %, масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), *m/e* (*I*_{отн.}, %): 133.9 (62) [M+1], 132.9 (18) [M], 132.0 (26), 122.0 (76), 121.0 (100), 120.1 (12), 106.1 (85), 104.0 (29), 77.0 (16), 51.0 (10).

N-Фурфуриланилин (IIb). На катализатор подается водород с расходом 4500 л/(кг_{кат}·ч). Одновременно с водородом прямоточно с ним с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) подается смесь нитробензола (**Ia**) (0.51 моль/(кг_{кат}·ч)) и фурфуrolа (**IIb**) (1.29 моль/(кг_{кат}·ч)). Температура – 200 °С. Конверсия нитробензола (**Ia**) – ~100 %. *N-Фурфуриланилин (IIb)*, выход продукта – 98 %, масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), *m/e* (*I*_{отн.}, %): 173.8 (3) [M+1], 172.8 (20) [M], 171.8 (41), 170.8 (100), 170.1 (66), 142.9 (19), 142.0 (20), 114.9 (19), 81.0 (14), 77.0 (29), 51.0 (33), 50.0 (21). *Анилин*, выход продукта – 2 %.

N-Циклогексиланилин (IIc). На катализатор подается водород с расходом 4500 л/(кг_{кат}·ч). Одновременно с водородом прямоточно с ним

с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) подается смесь нитробензола (**Ia**) (0.26 моль/(кг_{кат}·ч)) и циклогексанола (**IIc**) (1.54 моль/(кг_{кат}·ч)). Температура – 240 °С. Конверсия нитробензола (**Ia**) – ~100 %. *N-Циклогексиланилин (IIa)*, выход продукта – 21.2 %, масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), *m/e* (*I*_{отн.}, %): 175.8 (49) [M+1], 175.0 (86) [M], 132.8 (11), 131.9 (100), 118.1 (18), 117.0 (11), 106 (6), 77.0 (8), 51.1 (7). *Анилин*, выход продукта – 75.4 %. *Циклогексилденанилин*, выход 3.4 %, масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), *m/e* (*I*_{отн.}, %): 174.9 (9) [M+2], 173.8 (77) [M+1], 173.0 (100) [M], 172.2 (12), 144.0 (7), 131.0 (9), 130.0 (50).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. One pot synthesis of N-ethylaniline from nitrobenzene and ethanol / X. N. Li, J. H. Zhang, Y. Z. Xiang, L. Ma, Q. F. Zhang, C. S. Lu, H. Wang, Y. Bai // *SciChinaSerB-Chem.* - 2008, V. 51. - P. 248-256.
2. MOFs as Multifunctional Catalysts: Synthesis of Secondary Arylamines, Quinolines, Pyrroles, and Arylpyrrolidines over Bifunctional MIL-101 / F. G. Cirujano, A. Leyva-Pérez, A. Corma, F. X. LlabrésXamena // *ChemCatChem.* - 2013. - V. 5. - P. 538 – 549.
3. Iron-Catalyzed Synthesis of Secondary Amines: On the Way to Green Reductive Aminations / T. Stemmler, A.-E. Surkus, M.-M. Pohl, K. Junge, M. Beller // *ChemSusChem.* - 2014. - V. 7. - P. 3012 – 3016.
4. Ultrathin Platinum Nanowire Catalysts for Direct C[BOND]N Coupling of Carbonyls with Aromatic Nitro Compounds under 1 Bar of Hydrogen / L. Hu, X. Cao, D. Ge, H. Hong, Z. Guo, L. Chen, X. Sun, J. Tang, J. Zheng, J. Lu, H. Gu // *Chem. Eur. J.* - 2011. - V. 17. - P. 14283 – 14287.

REFERENCES

1. One pot synthesis of N-ethylaniline from nitrobenzene and ethanol / X. N. Li, J. H. Zhang, Y. Z. Xiang, L. Ma, Q. F. Zhang, C. S. Lu, H. Wang, Y. Bai // *Sci China Ser B-Chem.* - 2008, V. 51. - P. 248 - 256.
2. MOFs as Multifunctional Catalysts: Synthesis of Secondary Arylamines, Quinolines, Pyrroles, and Arylpyrrolidines over Bifunctional MIL-101 / F. G. Cirujano, A. Leyva-Pérez, A. Corma, F. X. LlabrésXamena // *ChemCatChem.* - 2013. - V. 5. - P. 538 – 549.
3. Iron-Catalyzed Synthesis of Secondary Amines: On the Way to Green Reductive Aminations / T. Stemmler, A.-E. Surkus, M.-M. Pohl, K. Junge, M. Beller // *ChemSusChem.* - 2014. - V. 7. - P. 3012 – 3016.
4. Ultrathin Platinum Nanowire Catalysts for Direct C [BOND] N Coupling of Carbonyls with Aromatic Nitro Compounds under 1 Bar of Hydrogen / L. Hu, X. Cao, D. Ge, H. Hong, Z. Guo, L. Chen, X. Sun, J. Tang, J. Zheng, J. Lu, H. Gu // *Chem. Eur. J.* - 2011. - V. 17. - P. 14283 – 14287.

V. M. Mokhov, Yu. V. Popov, D. N. Nebykov, E. V. Nishchik

REDUCTIVEALKYLATION OF CARBONYL COMPOUNDS BY NITROARENES CATALYSED BY IMMOBILIZED NICKEL NANOPARTICLES

Volgograd State Technical University

Abstract. We studied the reductivealkylation of carbonyl compounds by nitroarenes in the gas phase in the flow-type reactor catalyzed by nickel nanoparticles stabilized on the surface of the zeolite X. The catalyst showed high activity and selectivity in the studied process.

Keywords: catalysis, nanoparticles, nickel, reduction, alkylation, nitroarenes, carbonyl compounds, zeolite.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 675.92.028.3

А. В. Дахно¹, Ю. П. Смирнов¹, А. В. Машков², Е. В. Рыженко¹

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА ВУЛКАНИЗАЦИИ РЕЗИНОАРМИРОВАННЫХ ЛЕНТ ТРАКТОРНЫХ ГУСЕНИЦ

¹ Волжский научно-технический комплекс (филиал)
Волгоградского государственного технического университета
² Московский энергетический институт (филиал)
Национального исследовательского университета «МЭИ»

E-mail: konstruktor@vntk-org.ru

Получены аналитические решения нестационарного уравнения теплопроводности для стадий нагрева и охлаждения на воздухе резиноармированной ленты тракторной гусеницы. Приведен пример расчета полей температур, степени вулканизации и минимального времени вулканизации резиноармированных лент.

Ключевые слова: гусеница тракторная, лента резиноармированная, оптимальный режим вулканизации, коэффициент теплопроводности, коэффициент температуропроводности.

Широкое распространение РТИ в современной технике обусловлено уникальными свойствами резины как конструкционного материала, обладающего способностью к упругим конечным деформациям в диапазоне от 5 до 30 %, устойчивостью к воздействию нефтепродуктов и кислот, а также высокой устойчивостью поверхности резиновых изделий к абразивному воздействию. Последнее свойство резины широко используется при изготовлении автомобильных шин, транспортных, а также для производства резиноармированных лент тракторных гусениц.

Изготовление некоторых конструкций гибких резиноармированных тракторных гусениц

производят поэтапно. Изготавливают отдельно комплектующие детали: ленты, грунтозацепы, опорные башмаки, а затем производят сборку гусеницы методом приклейки на ленту грунтозацепов и башмаков (рис. 1, а).

В настоящей работе рассматривается вариант приближенного расчета нестационарного поля температур в сечении резиноармированной ленты тракторной гусеницы в процессе нагрева и вулканизации, а также расчета оптимальных режимов вулканизации на основе математической модели в форме системы, включающей в себя нестационарное уравнение теплопроводности [1] и уравнение неизотермической химической реакции вулканизации резины [2–7].

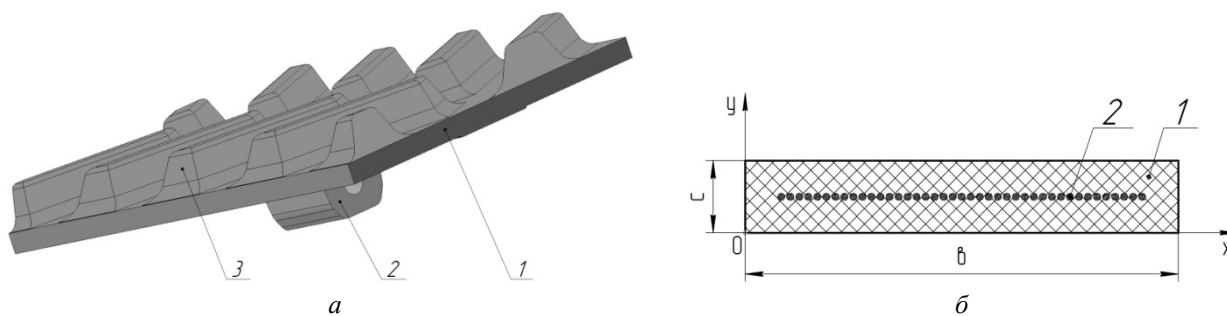


Рис. 1:

а – гусеница тракторная: 1 – лента; 2 – опорный башмак; 3 – грунтозацеп;
б – расчетная схема ленты резиновой: 1 – лента; 2 – трос

Лента представляет собой резиновую полосу, армированную системой стальных тросов (рис. 1, б). Технологически лента собирается в пакет конфекционным методом из резиновых полос, стальных обрешиненных тросов. Далее заготовка ленты укладывается в пресс-форму с обогреваемыми плитами, где происходит формование и вулканизация с целью обеспечения монолитности ленты (отсутствие пор), заданной геометрии сечения и шероховатости поверхности. В принятой терминологии внешние слои резины называются обкладками, а армирующие слои – каркасом. Система обогрева плит пресса должна обеспечивать равномерность поля температур по поверхности плиты.

При работе лента в составе гусеницы испытывает воздействия ударных нагрузок и абразивные воздействия от комьев земли, песка, камней с острыми кромками, динамические изгибные деформации при набегании ленты на поворотные катки, и растягивающие усилия, возникающие при натяжении гусеницы. В работе [8] на примере анализа эксплуатации конвейерных лент показано, что основным видом отказа лент является износ их рабочей обкладки. Это объясняется следующими факторами:

- 1) возникновением микродефектов (микротрещин) на внешней поверхности обкладок по причине перевулканизации [2–4] поверхностного слоя резины;

- 2) подрезов внешней поверхности острыми кромками контактирующих материалов грунтов;

- 3) динамикой работы ленты, сопровождающейся раскрытием микротрещин при каждом набегании ленты на ведущий и ведомый валки, что влечет развитие микротрещин и переход их в макродефекты.

В работах [2–5] рассмотрены эффекты снижения эластичности поверхностного слоя резиновых изделий в случаях, когда при вулканизации внешний слой подвергался воздействию температуры свыше определенного промежутка времени, характерного для каждой смеси. Такой эффект носит название перевулканизации. Снижение эластичности внешнего слоя резины влечет снижение стойкости к возникновению микротрещин, особенно при конечных деформациях. То есть обоснованное проектирование режима вулканизации резиновых изделий путем оптимального выбора температурно-временной экспозиции обеспечивает повышение срока службы изделий.

Под оптимальным режимом вулканизации понимается режим, обеспечивающий полную

вулканизацию изделия во всех внутренних точках и исключение зон перевулканизации внешней поверхности изделия. Такой оптимальный режим можно обеспечить, используя низкое значение коэффициента теплопроводности резины. Для этого необходимо рассчитать минимальное время, в течение которого поверхностный слой изделия уже свулканизован и обеспечивает сохранение формы изделия и отсутствие внутренних микропор при выемке его из пресс-формы, а накопленного внешним слоем количества тепла будет достаточно для завершения вулканизации внутренней зоны изделия [2–4], [7, 9, 10].

Исключение эффекта перевулканизации поверхностного слоя обкладки ленты и снижение вероятности возникновения и развития микротрещин особенно важно для таких изделий, как резинотросовые ленты, работающие в условиях динамических нагрузок тракторной гусеницы.

В современных условиях к актуальным задачам развития производства резинотехнических изделий относятся задачи снижения энергоемкости производства путем обоснованной минимизации времени вулканизации и повышения конкурентоспособности за счет повышения качества изделий. Комплексное решение названных задач и оптимизация режимов вулканизации возможны на основе использования математических моделей процесса неизотермической вулканизации с использованием уравнения кинетики процесса [2–5], [7, 9] и достоверного расчета нестационарных полей температур в вулканизуемом изделии на основе нестационарного уравнения теплопроводности [1]. Для реализации такого комплексного подхода необходимо провести расчет:

- 1) достоверных значений коэффициентов теплопроводности и температуропроводности резиновой смеси на основании рецепта смеси;

- 2) нестационарного поля температур на стадиях нагрева и охлаждения в вулканизуемом изделии путем решения нестационарного уравнения теплопроводности [1, 11] при соответствующих начальных и граничных условиях;

- 3) вулканизационных характеристик резиновой смеси для базовой температуры, конкретизирующей математическую модель химического процесса вулканизации (далее – уравнение кинетики). К таким вулканизационным характеристикам относятся [2–4]: U – энергия активации реакции вулканизации; k_s – константа скорости реакции для эквивалентного режима;

$\tau_{из}$ – продолжительность индукционного периода для эквивалентного режима;

4) степени вулканизации в контрольных внешних и внутренних точках изделия с целью анализа, выбора оптимального режима вулканизации и оценки возможного эффекта перевулканизации поверхностного слоя.

Резиновые смеси представляют собой многокомпонентные среды, содержащие в качестве основы один или комбинацию нескольких каучуков, технический углерод, серу, оксид цинка и ряд других ингредиентов. Систематизированных экспериментальных данных значений коэффициентов теплопроводности и температуропроводности для резиновых смесей в процессе химической реакции вулканизации, а также вулканизированных резин в настоящее время нет. В то же время для приближенного расчета таких коэффициентов используются два основных метода, изложенные в работе [4]: метод расчета с использованием правила смеси для составляющих компонентов и эмпирические формулы. Для лент, представляющих собой композиты, армирующие стальные тросы рассматриваются как составляющие смеси с учетом своих значений коэффициентов теплопроводности и температуропроводности [4]:

$$\lambda_0 = 0,36 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{°C}} \text{ и } a_0 = 16,8 \cdot 10^{-8} \frac{\text{М}^2}{\text{с}}.$$

Методология расчета значений коэффициентов теплопроводности λ_0 и температуропроводности a_0 для ненаполненных и вулканизированных резин подробно изложена в работе [4].

На основе данных работ [4, 6] можно, в первом приближении, принять коэффициенты теплопроводности и температуропроводности для резин, используемых при изготовлении гусеничных лент, постоянными и равными, соответственно:

$$\lambda = 0,267 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{°C}}; \quad a = 1,4 \cdot 10^{-7} \frac{\text{М}^2}{\text{с}}.$$

Расчет нестационарного поля температур на стадиях нагрева и охлаждения в вулканизуемом изделии находится путем решения нестационарного уравнения теплопроводности [1, 11] при соответствующих начальных и граничных условиях. Для ленты в качестве начального условия на стадии нагрева может быть принято условие постоянства температуры в начальный

момент времени во всех внутренних точках заготовки из невулканизированной резиновой смеси. Начальное условие для стадии охлаждения находится из решения задачи на стадии нагрева. При вулканизации ленты в вулканизационных прессах могут быть приняты граничные условия первого рода, так как при формовании изделия внешняя поверхность заготовки практически мгновенно принимает температуру, равную температуре плит пресса и сохраняет это значение в течение всего процесса. На стадии охлаждения извлеченной из пресса ленты на воздухе могут быть использованы граничные условия третьего рода [1].

Сечение ленты представляет собой прямоугольную область с размерами $b \times c$ (м). Так как длина ленты значительно больше размеров сечения, то задачу расчета нестационарного поля температур можно принять как плоскую. Совмещая начало декартовой системы координат с одной из вершин сечения, можно записать уравнение теплопроводности относительно функции температуры $t = t(x, y, \tau)$ в виде [1]:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} \right) + q(\tau). \quad (1)$$

В общем случае уравнение теплопроводности (1) содержит функцию мощности внутренних источников тепла $q(\tau)$, выделяемого в процессе химической реакции вулканизации резины [4]. Так как гусеничная лента имеет толщину, значительно меньшую ширины ленты, то плотность теплового потока за счет притока тепла от плит пресса значительно больше мощности внутренних источников тепла, поэтому далее в расчетах принимается $q(\tau) \approx 0$.

Решение уравнения (1) на стадии прогрева ленты, с учетом условия $q(\tau) \approx 0$, находится в области $D\{0 \leq x \leq b; 0 \leq y \leq c\}$, при следующих начальных и граничных условиях первого рода:

$$t = t(x, y, 0) = t_0, \quad (2)$$

где t_0 – начальная температура заготовки;

$$t(0, y, \tau) = t_1; \quad t(b, y, \tau) = t_1; \quad (3)$$

$$t(x, 0, \tau) = t_1; \quad t(x, c, \tau) = t_1,$$

где t_1 – температура плит пресса.

Используя стандартную процедуру метода разделения переменных Фурье [11], можно найти решение краевой задачи (1)–(3) в виде двойного ряда:

$$t(x, y, \tau) = t_1 - \frac{16(t_1 - t_0)}{\pi^2} \sum_{m=1,3,5,\dots} \sum_{n=1,3,5,\dots} \frac{1}{mn} e^{-a\pi \left(\frac{m^2}{b^2} + \frac{n^2}{c^2} \right) \tau} \sin \left(\frac{\pi mx}{b} \right) \sin \left(\frac{\pi ny}{c} \right). \quad (4)$$

Геометрия сечения лент такова, что $c \ll b$. При этом условии из анализа решения (4) следует, что влияние притока тепла при нагреве со стороны торцевой поверхности (краевой эффект) ограничивается расстоянием порядка c . Исходя из этого, можно принять в расчетах, что все сечения $x = \text{const}$ прогреваются одинаково. То есть после выемки ленты из пресса на стадии

$$f(y) = t_1 - \frac{16(t_1 - t_0)}{\pi^2} \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} \sum_{n=1,3,\dots}^{\infty} A_{mn} \cdot (-1)^{\frac{m-1}{2}} \sin\left(\frac{\pi n y}{c}\right), \quad (5)$$

где t_0 и t_1 , соответственно, начальная температура резиновой заготовки ленты, и температура плит пресса; $A_{mn} = \frac{1}{mn} e^{-a\pi^2 \left[\frac{m^2}{b^2} + \frac{n^2}{c^2} \right] \tau_1}$; суммирование проводится по нечетным значениям индексов.

Для удобства решения задачи расчета температурного поля в ленте на стадии охлаждения на воздухе с температурой t_c используется переход к симметричной постановке задачи.

$$g(z) = t_1 - \frac{16(t_1 - t_0)}{\pi^2} \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} \sum_{n=1,3,\dots}^{\infty} A_{mn} \cdot (-1)^{\frac{m+n-2}{2}} \cos\left(\frac{\pi n z}{c}\right). \quad (7)$$

То есть переход к переменной z преобразует нечетную функцию начального распределения (5) в четную функцию начального распределения температуры $g(z)$ (7).

Для функции избыточной температуры $\theta(z, \tau)$ в ленте на стадии охлаждения имеет место следующая симметричная двумерная краевая задача для пластины [1]:

$$\begin{cases} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}; z \in [-R, R], \tau \geq 0; \\ \theta(z, 0) = t(z, 0) - t_c = g(z) - t_c = g_1(z); \\ \lambda \frac{\partial \theta}{\partial z} + \alpha \theta(R, \tau) = 0; \\ -\lambda \frac{\partial \theta}{\partial z} + \alpha \theta(-R, \tau) = 0. \end{cases} \quad (8)$$

охлаждения температура в сечении $x = \text{const}$ может рассматриваться как функция только координаты y и времени τ : $t = t(y, \tau)$. Выражение для функции температуры $f(y)$ в сечении $x = \frac{b}{2}$ в момент $\tau = \tau_1$ окончания нагрева и выемки ленты из пресса следует из формулы (4):

С этой целью вводятся новая независимая переменная $z = y - R \left(R = \frac{c}{2} \right)$, $z \in [-R, R]$ и искомая функция избыточной температуры $\theta(z, \tau)$:

$$\theta(z, \tau) = t(z, \tau) - t_c. \quad (6)$$

При переходе от y к новой независимой переменной $z = y - R \left(R = \frac{c}{2} \right)$, функция начального распределения температуры (5) принимает вид:

Второе равенство задачи (8) представляет собой начальное условие, в котором функция $g(z)$ определяется формулой (7).

Третье и четвертое равенства задачи (8) представляют собой граничные условия третьего рода на поверхностях ленты при охлаждении на воздухе, α и λ , соответственно, коэффициент теплоотдачи от ленты к воздуху и коэффициент теплопроводности резины.

Используя методику [1] решения краевой задачи (8) применительно к построенному начальному условию (7), можно найти решение задачи (8) относительно избыточной температуры $\theta(z, \tau)$ в виде:

$$\theta(z, \tau) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\mu_k}{\mu_k + \sin \mu_k \cos \mu_k} \cdot e^{-\mu_k^2 \frac{a\tau}{R^2}} \cdot \cos\left(\mu_k \frac{z}{R}\right) \left[2(t_1 - t_0) \frac{\sin \mu_k}{\mu_k} - \frac{64(t_1 - t_0)}{\pi} \cdot B_k \right], \quad (9)$$

где

$$B_k = \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} \sum_{n=1,3,\dots}^{\infty} A_{mn} \cdot (-1)^{\frac{m+2n-3}{2}} \cdot \frac{n}{(\pi n)^2 - 4\mu_k^2} \cos \mu_k \quad \text{и} \quad A_{mn} = \frac{1}{mn} e^{-a\pi^2 \left[\frac{m^2}{b^2} + \frac{n^2}{c^2} \right] \tau_1}. \quad (10)$$

При этом температура $t(z, \tau)$ определяется формулой (6).

Полученные аналитические решения для стадии нагрева (4) и для стадии охлаждения ленты на воздухе (9) позволяют найти значение температуры во внутренних точках ленты в любой момент времени (температурно-временную экспозицию). Пример численного решения задачи прогрева многослойной резиноcordной ленты приведен в работе [12].

К вулканизационным характеристикам резиновой смеси, конкретизирующих математическую модель химического процесса вулканизации (далее – уравнение кинетики) относятся [2–4], [10, 13]: k_s – константа скорости реакции для эквивалентного режима; $\tau_{ис}$ – продолжительность индукционного периода для эквивалентного режима; U и $U_{ис}$, соответственно, энергия активации для основного и индукционного периодов. Основой расчета вулканизационных характеристик являются результаты испытаний образцов резиновой смеси, подвергаемых деформации сдвига при постоянной температуре, называемых реометрическими кривыми. Согласно методике расчета вулканизационных характеристик [2–4], [10, 13] снимаются три кривые для трех различных температур t_0 ; $t_1 \approx 0,85t_0$; $t_2 \approx 1,25t_0$, где температура t_0 называется базовой или эквивалентной.

В качестве меры развития процесса вулканизации (далее – степень вулканизации) принимается изменение интегрального показателя механического сопротивления образца невулканизированной резины малых размеров деформациям сдвига, реализуемым, например, на реометре фирмы «Monsanto». Аналитическое представление кинетических кривых базируется на общих феноменологических законах химической кинетики [2–5], [7] в применении к процессу вулканизации многокомпонентных резиновых смесей. Пусть $M(\tau)$, M_{\min} , M_{\max} , соответственно, текущее, минимальное и максимальное значения модуля сдвига образца резиновой смеси, определяемые по реометрической кривой для базовой температуры. Тогда в качестве степени вулканизации в точке контроля принимается величина $X(\tau)$:

$$X(\tau) = \frac{M(\tau) - M_{\min}}{M_{\max} - M_{\min}}. \quad (11)$$

В интегральной форме уравнение кинетики имеет вид [2–5], [7, 10]:

$$\ln\left(\frac{1 - X(\tau)}{Q}\right) = -k_0 \cdot \int_0^\tau e^{-\frac{U}{R\left[\frac{1}{T(\tau)} - \frac{1}{T_0}\right]}} d\tau. \quad (12)$$

В формуле (12): U – энергия активации $\left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}\right)$; R – универсальная газовая постоянная $\left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot ^\circ\text{C}}\right)$; k_0 – константа скорости реакции $\left(\frac{1}{\text{с}}\right)$; Q – коэффициент, характеризующий длительность индукционного периода; $T(\tau)$ – функция изменения температуры в точке контроля (минимальной тепловой экспозиции).

В качестве примера применения изложенной методики расчета рассматривалась лента с параметрами: ширина $b = 0,7$ и $c = 0,03$ м; для резины коэффициенты теплопроводности $\lambda = 0,267 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot ^\circ\text{C}}$ и температуропроводности $a = 1,4 \cdot 10^{-7} \frac{\text{М}^2}{\text{с}}$; коэффициент теплоотдачи от поверхности резины к сухому воздуху при охлаждении $\alpha = 8 \frac{\text{Вт}}{\text{М}^2 \cdot ^\circ\text{C}}$; соответственно, температуры начальная заготовки, плит пресса и воздуха приняты равными: $t_0 = 30$ °C; $t_1 = 150$ °C; $t_c = 20$ °C; вулканизационные характеристики резины для базовой температуры $t_0 = 140$ °C взяты из методики [10]: $U = 7000 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}\right)$;

$$k_s = 0,00217 \left(\frac{1}{\text{с}}\right); Q = 1,2.$$

Время нагрева в прессе принято равным 540 с, время охлаждения на воздухе принято равным 600 с. При принятых исходных данных расчетная зависимость температуры от времени для стадии нагрева и охлаждения в центральной точке ленты $x = 0,4$; $y = 0,01$ представлена на рис. 2. Расчет показал, что за счет низкого значения коэффициента теплопроводности резины температура в центре ленты повышается еще в течение более двух минут после выемки ленты из пресса и окончания нагрева.

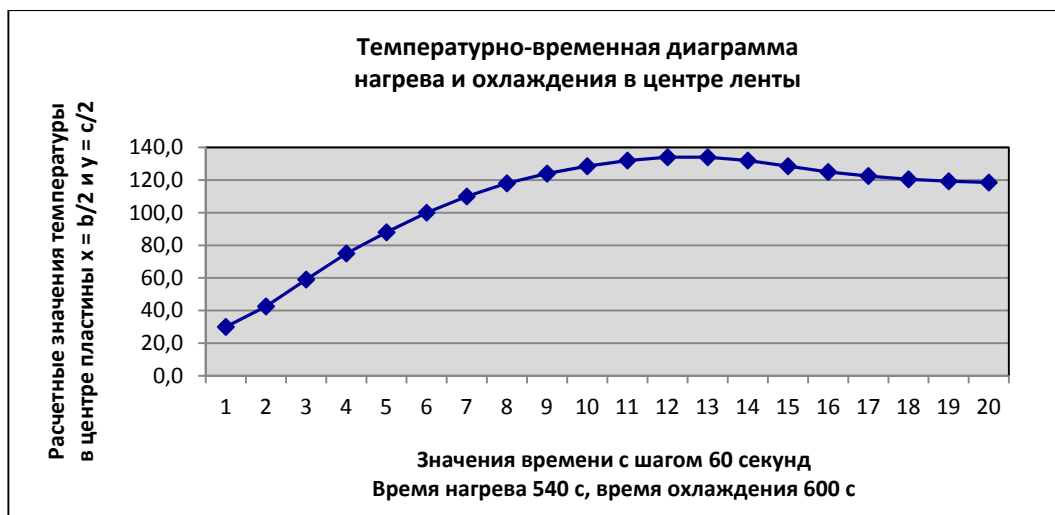


Рис. 2. Расчетная зависимость температуры от времени в центре ленты для времени прогрева 540 с и времени охлаждения 600 с

Расчетные зависимости температуры поверхности и центра ленты на стадиях нагрева и охлаждения представлены на рис. 3.

Степень вулканизации рассчитывалась по уравнению (11). Расчетные зависимости степени вулканизации для поверхности и центра ленты от температуры приведены на рис. 4.

Для выбранной в качестве примера резиновой смеси Б-01АД [10], минимальному времени

вулканизации соответствует значение степени вулканизации $X = 0,23$.

Достижение данной степени вулканизации в центре ленты обеспечивает возможность выемки изделия из пресса и гарантирует: отсутствие пор в центре ленты и исключает перевулканизацию поверхностного слоя. Значению $X = 0,23$ соответствует минимальное время вулканизации $\tau = 780$ с (13 минут).

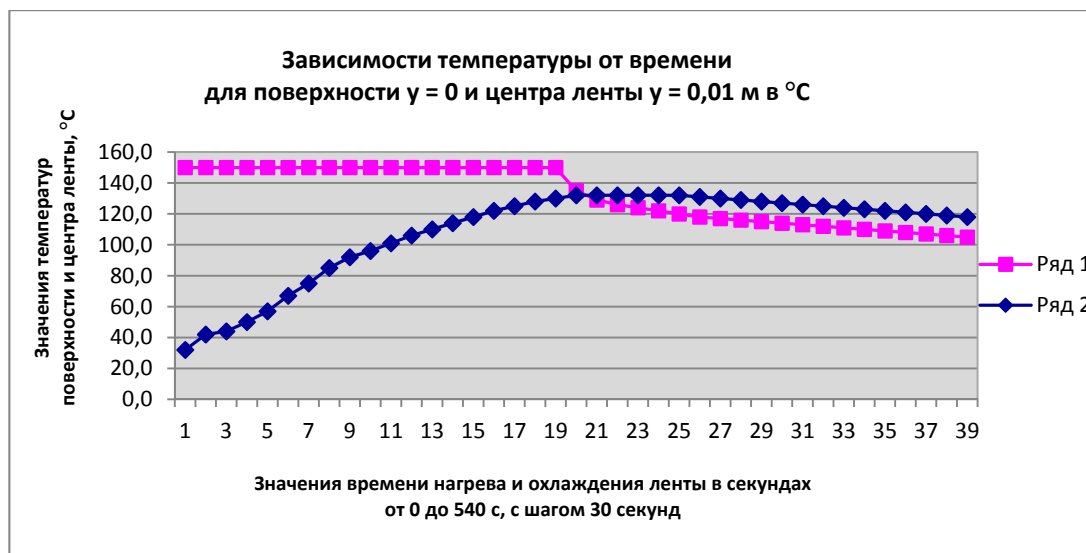


Рис. 3. Расчетные зависимости температуры от времени для поверхности (Ряд 1) и центра ленты (Ряд 2). Температура плит пресса 150 °C, время нагрева 540 с, время охлаждения 600 с

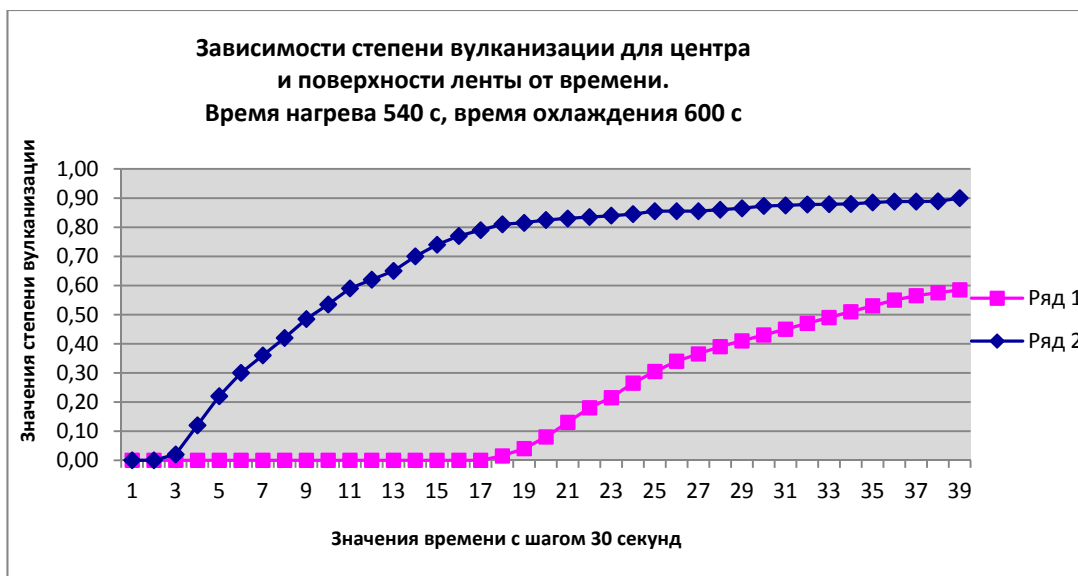


Рис. 4. Расчетные зависимости степени вулканизации поверхностного слоя (Ряд 1) и центра ленты (Ряд 2) при времени нагрева 540 с и времени охлаждения 600 с

Таким образом, полученные результаты показывают возможность проектирования оптимальных режимов вулканизации резиновых изделий с использованием математических моделей теории теплопроводности и уравнения кинетики неизотермической вулканизации резины. В работе получены аналитические решения нестационарного уравнения теплопроводности для стадий нагрева и охлаждения на воздухе транспортной ленты. Результаты сопровождаются численным примером расчета полей температур, степени вулканизации и минимального времени вулканизации транспортных лент.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лыков, А. В. Теория теплопроводности / А. В. Лыков. – М.: Изд. «Высшая школа», 1967. – 600 с.
2. Лукомская, А. И. Тепловые основы вулканизации резиновых изделий / А. И. Лукомская, П. Р. Баденков, Л. М. Кеperша. – М.: Химия, 1972. – 360 с.
3. Лукомская, А. И. Расчеты и прогнозирование режимов вулканизации резиновых изделий / А. И. Лукомская, П. Р. Баденков, Л. М. Кеperша. – М.: Химия, 1978. – 280 с.
4. Красовский, В. И. Примеры и задачи технологии переработки эластомеров / В. И. Красовский, А. М. Воскресенский, В. М. Харчевников. – Л.: Химия, 1984. – 240 с.
5. Оценка кинетики неизотермической вулканизации: тем. обзор / А. И. Лукомская, В. И. Сапрыкин, Е. М. Милкова, В. А. Ионов. – М.: НИИТЭ нефтехим, 1985. – 681 с.
6. Абелиов, Я. А. Исследование теплофизических характеристик систем на основе СКФ-26 / Я. А. Абелиов, В. Н. Кириллов, А. А. Донской // Каучук и резина. – 1982. – № 10. – С. 15–17.
7. Соловьев, М. Е. Моделирование вулканизации резиновых изделий / М. Е. Соловьев, В. Г. Маркелов, А. Б. Раухваргер. – Saarbrücken, Germany: Lap Lambert Academic Publishing, 2013. – 296 с.
8. Зуев, Ю. С. Лабораторный метод испытаний конвейерных лент на ударостойкость / Ю. С. Зуев, Т. М. Штерн // Каучук и резина. – 1988. – № 1. – С. 31–32.

9. Дахно, А. В. К вопросу комплексного использования математических моделей процесса оптимальной вулканизации резинотехнических изделий / А. В. Дахно // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (191) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 102–107.
10. Методика № 405347-76. Метод определения минимального времени вулканизации резинотехнических изделий под давлением. НИИРП, 1976. – 15 с.
11. Кошляков, Н. С. Уравнения в частных производных математической физики / Н. С. Кошляков, Э. Б. Глинер, М. М. Смирнов. – М.: Изд. «Высшая школа», 1970. – 710 с.
12. Расчет нестационарных температурных полей при вулканизации многослойных резинотехнических изделий / А. С. Кутин, А. В. Машков // Сб. «Математическое моделирование и управление в технических системах». Вып. 2, 1998. – Изд. Саратовского университета.
13. Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций: монография / И. А. Новаков, С. И. Вольфсон, О. М. Новопольцева, М. А. Кракшин ; под ред. И. А. Новакова. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 332 с.

REFERENCES

1. Lykov A.V. Teoriya teploprovodnosti [Theory of heat conductivity]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1967. 600 p.
2. Lukomskaya A.I., Badenkov P.R., Kopersha L.M. Teplovye osnovy vulkanizatsii rezinovykh izdeliy [Thermal bases of curing of rubber products]. Moscow, Khimiya Publ., 1972. 360 p.
3. Lukomskaya A.I., Badenkov P.R., Kopersha L.M. Raschety i prognozirovanie rezhimov vulkanizatsii rezinovykh izdeliy [Calculations and forecasting of the modes of curing of rubber products]. Moscow, Khimiya Publ., 1978. 280 p.
4. Krasovskiy V.I., Voskresenskiy A.M., Kharchevnikov V.M. Primery i zadachi tekhnologii pererabotki elastomerov [Examples and problems of technology of processing of elastomers]. Leningrad, Khimiya Publ., 1984. 240 p.
5. Lukomskaya A.I., Saprykin V.I., Milkova E.M., Ionov V.A. Otsenka kinetiki neizometricheskoy vulkanizatsii [Assessment of kinetics of not isometric curing]. Moscow, NIIE neftekhim Publ., 1985. 681 p.
6. Abeliov YA.A., Kirillov V.N., Donskoy A.A. Research

of thermophysical characteristics of systems on the basis of SKF-26. *Kauchuk i rezina* [Caoutchouc and rubber], 1982, no. 10, pp. 15-17.

7. Solov'ev M.E., Markelov V.G., Raukhvarger A.B. Modeling of vulcanization of rubber products. Saarbrücken, Germany, Lap Lambert Academic Publ., 2013. 296 p.

8. Zuev Y.U.S., SHtern T.M. Laboratory method of testing conveyor belts on crashworthiness. *Kauchuk i rezina* [Caoutchouc and rubber], 1988, no. 1, pp. 31-32.

9. Dakhno, A.V. To a question of complex use of mathematical models of process of optimum vulcanization of rubber products. *Izvestiya VolgGTU. Ser.: Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov*. [News of VolgGTU. Series: Chemistry and technology organoelemental of monomers and polymeric materials], Volgograd, 2016, no. 12 (191), pp. 102-107.

10. Technique No. 405347-76. Method of definition of the minimum time of vulcanization of rubber products

under pressure. NIIRP, 1976. 15 p. (In Russian)

11. Koshlyakov N.S., Gliner E.H.B., Smirnov M.M. *Uravneniya v chastnykh proizvodnykh matematicheskoy fiziki* [The equations in partial derivatives of a mathematical function]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1970. 710 p.

12. Kutin A.S., Mashkov A.V. *Raschet nestatsionarnykh temperaturnykh poley pri vulkanizatsii mnogoslonykh rezinotekhnicheskikh izdeliy. Kn. 2: Matematicheskoe modelirovanie i upravlenie v tekhnicheskikh sistemakh* [Calculation of non-stationary temperature fields during vulcanization of multilayer rubber products. Vol. 2: Mathematical modeling and management in technical systems]. Izd. Saratovskogo universiteta, 1998.

13. Novakov I.A., Vol'fson S.I., Novopol'tseva O.M., Krakshin M.A. *Reologicheskie i vulkanizatsionnye svoystva elastomernykh kompozitsiy* [Rheological and vulcanizing properties of elastomeric compositions]. Moscow, IKTS Akademkniga Publ., 2006. 332 p.

A. V. Dakhno¹, Y. P. Smirnov¹, A. V. Mashkov², E. V. Ryzhenko¹

MODELING OF THE OPTIMUM MODE OF VULCANIZATION OF RUBBER-REINFORCED TAPES TRACTOR CATERPILLARS

¹Volzhsky Scientific and Technical Complex (branch)
Volgograd State Technical University

²Moscow Power Engineering Institute (branch)
National Research University «MPEI»

Abstract: Analytical solutions of the nonstationary equation of heat conductivity for stages of heating and cooling on air of rubber-reinforced tapes of tractor caterpillar are received. An example of calculating of fields of temperatures, the degree of vulcanization and the minimum time of vulcanization of rubber-reinforced tapes is given.

Keywords: tractor caterpillars, rubber-reinforced tape, optimum mode of vulcanization, coefficient of thermal conductivity, coefficient of thermal diffusivity.

УДК 661.846.23 + 678.04

*Ю. Л. Зотов¹, Е. П. Гордон², С. В. Борисов², Д. М. Заправдина¹,
А. А. Смоленская¹, Г. К. Вершигора¹*

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА*

¹Волгоградский государственный технический университет

²АО «Каустик» г.Волгоград

E-mail: ylzotov@mail.ru

Разработана новая магнийсодержащая добавка для переработки полимеров, полученная путем химического превращения гидроксида магния, производимого на АО «Каустик» г. Волгоград. Проведенные испытания в поливинилхлоридной композиции показали, что данная добавка позволяет интенсифицировать процесс получения материала, обеспечивая при этом повышенные показатели термостабильности, прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве.

Ключевые слова: гидроксид магния, добавки для полимеров, многофункциональная добавка.

В последние годы ввод новых мощностей привел к росту производства базовых полимеров, но развитие сегмента переработки сдерживает узкий ассортимент отечественных добавок

и наполнителей [1]. Все активнее расширяется использование бессвинцовых добавок для переработки ПВХ, спрос на которые более чем на 20 % превышает объемы отечественного произ-

© Зотов Ю. Л., Гордон Е. П., Борисов С. В., Заправдина Д. М., Смоленская А. А., Вершигора Г. К., 2018.

* Работа выполнена по плану работ базовой кафедры ТОНС на АО «Каустик».

Работа выполнена при поддержке гранта молодых ученых ВолГТУ проводимого из средств Программы развития опорного университета и из средств вуза на 2017 год.

водства [2]. С целью расширения ассортимента современных добавок для переработки полимеров на отечественном рынке нами систематически ведутся исследования в области синтеза и поиска областей применения аддитивов различного назначения. Ранее мы сообщали о разработке многофункциональной композиции, состоящей из вторичного пластификатора и стеарата магния, использование которой в изготовлении кабельного пластика позволяет улучшить показатель горючести и повысить удельное объемное электрическое сопротивление [3]. Таким образом, разработка магнийсодержащих добавок является приоритетным направлением исследований.

Расширение областей применения гидроксида магния, выпускаемого на АО «Каустик» [4], можно осуществить использованием его для химических превращений при создании нового продукта.

С использованием гидроксида магния производства АО «Каустик» разработана магнийсодержащая добавка на основе запатентованного

способа получения многофункциональной добавки. Способ заключается во взаимодействии глицерина с высшей карбоновой кислотой с использованием гидроксида кальция в качестве катализатора [5]. Данный способ позволяет в результате одного химического взаимодействия получить добавку, в состав которой входит карбоксилат двухвалентного металла и глицериды высших карбоновых кислот в соотношении 1:9 соответственно.

Полученная добавка была испытана в поливинилхлоридной композиции с целью изучения влияния на технологические параметры в процессе переработки и физико-механические свойства готового материала. Сравнение характеристик проводили с контрольной (базовой) рецептурой. Различие в рецептурах заключается в замещении 10 м. ч. пластифицирующей части (диоктилфталат) и 1 м.ч. товарного кальций-цинкового стабилизатора на 5 м. ч. новой магнийсодержащей добавки (табл. 1).

Таблица 1

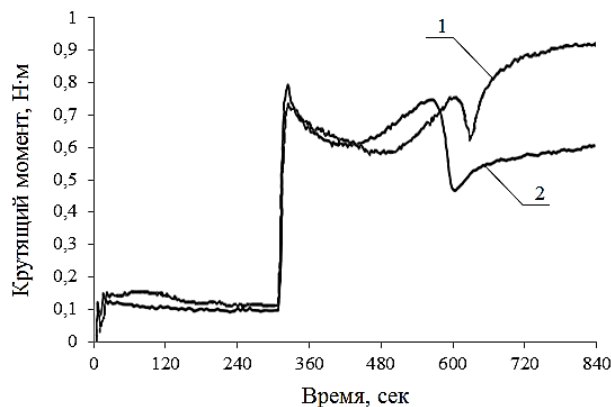
Рецептура ПВХ-композиций для изучения магнийсодержащей добавки

Состав ПВХ-композиции, массовые части	Композиции	
	Базовая рецептура (кривая 1 на пластограмме)	Модельная рецептура для изучения магнийсодержащей добавки (кривая 2 на пластограмме)
Полимерная основа ПВХ-С-6149У	100	100
Пластификатор Диоктилфталат	70	60
Эпоксидированное соевое масло	2	2
Кальций-цинковый стабилизатор	2	1
Образец ВолгГТУ № 7 (10 % олеат магния в глицеридах олеиновой кислоты)	–	5

С целью исследования пластифицирующего действия разработанной магнийсодержащей добавки в поливинилхлоридной композиции были проанализированы пластограммы, полученные при тестировании композиции на смесителе Р-600 комплекса «Brabender» (см. рисунок).

Модельная рецептура достигла сухой точки за более короткий промежуток времени по сравнению с базовой. Следовательно, процесс адсорбции пластификатора занимает меньшее время. Кроме того, крутящий момент при достижении сухой точки имеет более низкое значение (0,47 Н·м) по сравнению с базовой рецептурой (0,65 Н·м), а значит, сопротивление, оказываемое композицией при работе смесителя, ниже. Оба этих фактора оказывают значительное влияние на энергоемкость процесса и конечном итоге позволяют ее снизить. Это подтверждается

полученными данными по энергозатратам на получение ПВХ-композиции (табл. 2).



Зависимость крутящего момента от времени смешения базовой и модельной композиций в смесителе Р-600 комплекса Brabender

Таблица 2

Затраты энергии (Н·м) на получение образца ПВХ-композиции

Наименование показателей	Базовая рецептура	Модельная рецептура для изучения магнийсодержащей добавки
Стадия поглощения пластификатора	2228,7	2024,7
На процесс получения «сухой» смеси после введения пластификатора	2001,9	1389,3
Удельная энергоёмкость процесса (Н·м): г (масса композиции 600 г)	7,1	5,7

Введение 5 м. ч. разработанной магнийсодержащей добавки позволяет снизить удельную энергоёмкость процесса на 20 % по сравнению с контрольной рецептурой.

Экструдирование композиций проводили на лабораторном двухшнековом экструдере фирмы «Brabender» Германия. Конические шне-

ки (Диаметр (D) = 31,1 мм (редуктор), 19,6 мм (выход), длина (L) = 320 мм), Фильера 20x4 мм.

Полученные поливинилхлоридные композиции были подвергнуты испытаниям на определение физико-механических характеристик готового материала (табл. 3).

Таблица 3

Показатели материала, полученного по базовой и модельной рецептурам ПВХ-композиций

Показатели материала, полученного из модельных композиций	Базовая рецептура	Модельная рецептура для изучения магнийсодержащей добавки
Термостабильность [6] гранул при 185 °С, мин	50	63
Показатель текучести расплава, г/10 мин при 185 °С, m = 5 кг	17,3	13,4
Плотность, г/см ³	1,2012	1,2059
Прочность при разрыве, кгс/см ²	104	117
Относительное удлинение при разрыве, %	466	478

Примечание. Испытания проведены на АО «Каустик» г. Волгоград под руководством канд. хим. наук, почетного химика РФ Ю. В. Шаталина, которому авторы выражают глубокую благодарность.

Сравнение характеристик полученных образцов материала показывает, что замена 10 м. ч. диоктилфталата и 1 м. ч. стандартного кальций-цинкового стабилизатора на 5 м. ч. магнийсодержащей добавки, позволяет улучшить термостабильность на 26 %, прочность при разрыве на 12,5 % и относительное удлинение при разрыве на 2,6 %.

В результате исследований получена добавка на основе карбоксилата магния для переработки полимеров в различные материалы. Проведенные испытания разработанной новой магнийсодержащей многофункциональной добавки в поливинилхлоридной композиции показали, что данная добавка позволяет интенсифицировать процесс получения поливинилхлоридной композиции, обеспечивая при этом повышенные показатели термостабильности, прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Полимеры: от дефицита к профициту [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://oilcapital.ru>
2. Диоксид титана (TiO₂) [Электронный ресурс] // Creon. – Режим доступа: URL: www.creonenergy.ru/consulting (Дата обращения: 04.03.2017).
3. Многофункциональные добавки для переработки ПВХ в пластикаты для кабельной и электротехнической продукции / Ю. Л. Зотов, Е. П. Гордон, Д. М. Заправдина, Д. С. Цысарь, Н. Ю. Зотова // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (191) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 143–145.
4. Гидроксид и оксид магния [Электронный ресурс] // АО «Каустик» г. Волгоград. – Режим доступа: URL: <http://www.kaustik.ru/ru/index.php/produktsiya-i-uslugi/gidroksid-i-oksid-magniya> (Дата обращения: 02.03.2017).
5. Пат. 2643996 Российская Федерация, МПК C08L27/06, C08K5/101, C08K13/02 Способ получения пластификатора для поливинилхлоридной композиции / Зотов Ю. Л., Заправдина Д. М.; ВолгГТУ. – 2018.
6. ГОСТ 14041-91. Пластмассы. Определение тенденции к выделению хлористого водорода и других кислотных продуктов на основе гомополимеров и сополимеров

винилхлорида. Метод конго-красный. – М. : Издательство стандартов, 1992.

REFERENCES

1. Polimery: ot defitsita k profitsitu [Elektronnyy resurs]. – URL: <https://oilcapital.ru>
2. Dioksid titana (TiO₂) [Elektronnyy resurs] // Creon. – URL: www.creonenergy.ru/consulting (Data obrashcheniya: 04.03.2017).
3. Mnogofunktional'nyye dobavki dlya pererabotki PVKH v plastikaty dlya kabel'noy i elektrotekhnicheskoy produktsii / YU.L. Zotov, Ye.P. Gordon, D.M. Zapravdina, D.S. Tsysar', N.YU. Zotova // Izvestiya VolgGTU. Ser. Khimiya i tekhnologiya

elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. - Volgograd, 2016. - № 12 (191). - С. 143-145.

4. Gidroksid i oksid magniya [Elektronnyy resurs] // АО «Каустик» г. Volgograd. – URL: <http://www.kaustik.ru/index.php/produksiya-i-uslugi/gidroksid-i-oksid-magniya> (Data obrashcheniya: 02.03.2017).

5. Pat. 2643996 Rossiyskaya Federatsiya, MPK C08L27/06, C08K5/101, C08K13/02 Sposob polucheniya plastifikatora dlya polivinilkhlordnoy kompozitsii / YU.L. Zotov, D.M. Zapravdina; VolgGTU. - 2018.

6. GOST 14041-91. Plastmassy. Opredeleniye tendentsii k vydeleniyu khloristogo vodoroda i drugikh kislotnykh produktov na osnove gomopolimerov i sopolimerov vinilkhlorida. Metod kongo-krasnyy.

*Yu. L. Zotov¹, Ye. P. Gordon², S. V. Borisov², D. M. Zapravdina¹,
A. A. Smolenskaya¹, G. K. Vershigora¹*

**DEVELOPMENT AND INVESTIGATION OF PROPERTIES
OF MAGNESIUM-CONTAINING ADDITIVES FOR
PROCESSING POLYVINYL CHLORIDE**

¹Volgograd State Technical University
²JSC «Kaustik», Volgograd

Abstract. A new magnesium-containing additive was developed for processing polymers, afforded by chemical conversion of magnesium hydroxide produced at JSC Caustic, Volgograd. The tests which was carried out in the polyvinyl chloride composition showed that this additive makes it possible to intensify the process of affording the material, while providing increased values of thermal stability, breaking strength and elongation at break.

Keywords: magnesium hydroxide, additives for polymers, multifunctional additive.

УДК 541.144

С. С. Струнина, Д. О. Гусев, Н. В. Сидоренко

**РАЗРАБОТКА ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ**

Волгоградский государственный технический университет
E-mail: struninasv@list.ru

Разработаны фотополимеризующиеся композиции на основе эпоксидной диановой смолы и глицидиловых эфиров, исследованы реологические свойства выбранных растворов. Определено оптимальное содержание глицидилового эфира, способствующее формированию материалов с высокими прочностными характеристиками. Составы, содержащие фенилглицидиловый эфир, рекомендуются в качестве базовых для разработки композиций для 3D-печати.

Ключевые слова: фотополимеризующаяся композиция, эпоксидная диановая смола, фенилглицидиловый эфир, глицидиловый эфир третбутилфенола, глицидиловый эфир крезолов

Введение

Эпоксидные олигомеры занимают важное место среди большого числа термореактивных связующих благодаря способности отверждаться в широком температурном интервале в слоях любой толщины, возможности, с помощью варьирования компонентного состава, направленно изменять физико-механические показатели, химическую стойкость. Как правило, в качестве отвердителей эпоксидных смол используют различные полиамины, ангидриды ди- и поликарбоновых кислот, в последние годы получили распространение различные смесевые и комби-

нированные отвердители [1]. Помимо перечисленных способов перехода от жидких эпоксидных олигомерных композиций к сетчатым полимерам, возможно также использование фотохимического инициирования [2] раскрытия эпоксидного цикла с последующим образованием эфирных связей. Материалы, полученные фотополимеризацией, существенно отличаются по свойствам от аналогов, отвержденных традиционными методами, поскольку в последнем случае структура шитого полимера напрямую зависит от химического строения и количества отвердителя, встраивающегося в сетку.

Необходимо отметить, что технологии, базирующиеся на создании материалов и изделий в условиях фотохимического инициирования, в настоящее время широко востребованы; это связано, в первую очередь, с взрывным ростом распространенности устройств 3D-печати, работающих по принципу аддитивного производства.

Таким образом, с учетом ограниченности отечественного ассортимента классических для состава фотополимеризующихся композиций (мет)акрилатов, актуальна разработка фотополимеризующихся композиций на основе промышленно выпускаемых эпоксидных олигомеров.

Одним из требований, предъявляемых к фотополимеризующимся композициям (ФПК) для 3D-печати, является низкая вязкость. С учетом уровня этого показателя для эпоксидных диановых смол (при содержании эпоксидных групп 20–22 % вязкость при температуре 25 °С составляет 11,5–13,5 Па·с), необходимым представляется применение активных разбавителей, в качестве которых могут быть использованы глицидиловые эфиры. Принимая во внимание, что структура материалов, получаемых методом фотополимеризации, принципиально отличается от структуры материалов, получаемых при использовании традиционных отвердителей, необходима также оценка влияния глицидиловых эфиров на их физико-механические характеристики.

С учетом вышеизложенного, цель настоящей работы – исследование реологических свойств фотополимеризующихся композиций на основе эпоксидной диановой смолы, содержащих в своем составе глицидиловые эфиры (фенилглицидиловый эфир (ЭФГ), глицидиловый эфир третбутилфенола (лапроксид БФ) и глицидиловый эфир

крезолов (УП-616)), а также определение свойств получаемых из них материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимеризационноспособного соединения была выбрана эпоксидная диановая смола марки YD-128. Активными разбавителями выступали: глицидиловый эфир крезолов (УП-616), фенилглицидиловый эфир (ЭФГ) и глицидиловый эфир третбутилфенола (БФ). В качестве инициатора катионной фотополимеризации использовали гексафторфосфат ди(4-метилфенил)йодония.

Определение реологических свойств растворов проводили на вискозиметре «Brookfield DV-II+Pro». Для исследования были выбраны растворы, содержащие в своем составе глицидиловый эфир (ЭФГ, БФ или УП-616) и эпоксидную диановую смолу (YD-128) в следующих соотношениях 1:10, 1:3 и 1:1,25.

Для проведения фотополимеризации использовали источник УФ-излучения ДРТ-400. Облучение проводили в течение 15–25 мин с расстояния 20 см. Материалы формировали на пластинах из полипропилена. Свободные пленки получали отслаиванием полученных полимеров.

Прочностные характеристики материалов определяли на разрывной машине «Zwick/Roell». Образцы для испытаний изготавливались в виде двухсторонней лопатки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты определения вязкости исследуемых растворов показывают, что для системы «эпоксидная смола – глицидиловый эфир» зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига представляет собой прямую, проходящую через начало координат (рис. 1, 2).

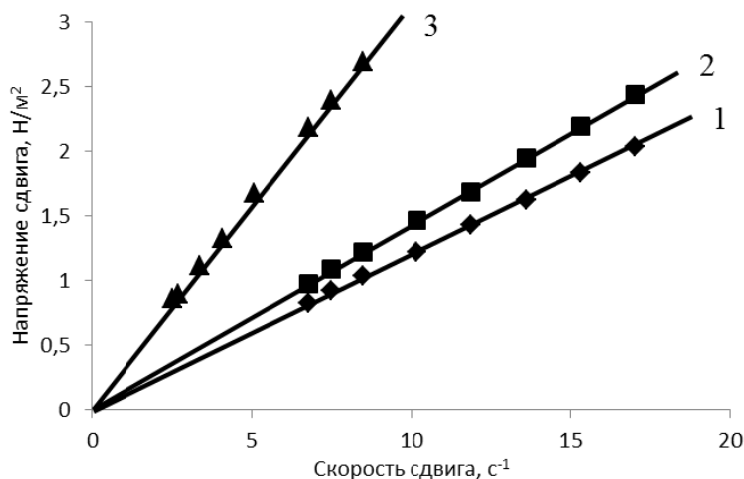


Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для композиции, содержащей 25 % масс. глицидилового эфира (1 – ЭФГ, 2 – УП-616, 3 – БФ)

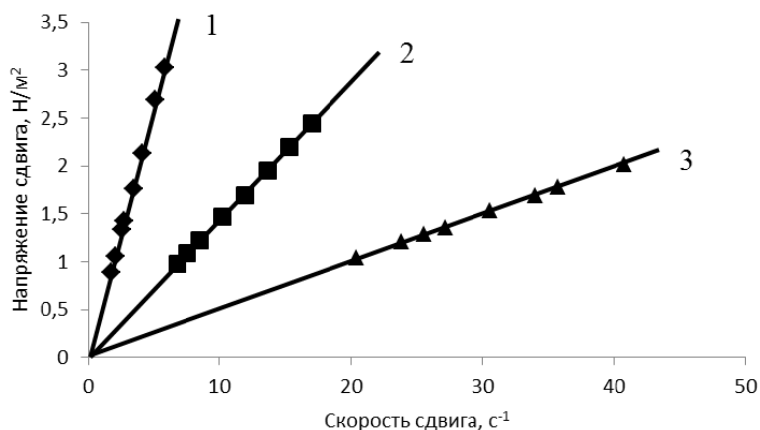


Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для композиции, содержащей УП-616 (1 – 9 % масс., 2 – 25 % масс., 3 – 44 % масс.)

Подобные зависимости позволяют охарактеризовать исследуемые растворы как ньютоновские жидкости [3].

Известно, что значения энергии активации вязкого течения могут быть использованы для оценки совместимости компонентов бинарных смесей [4], которая, в свою очередь, определяет возможность изменения прочностных харак-

теристик при изменении состава композиций.

Результаты расчета (рис. 3) свидетельствуют о снижении энергии активации вязкого течения по мере увеличения содержания активных разбавителей. При этом составы, содержащие ЭФГ, характеризуются наименьшими значениями энергии активации вязкого течения.

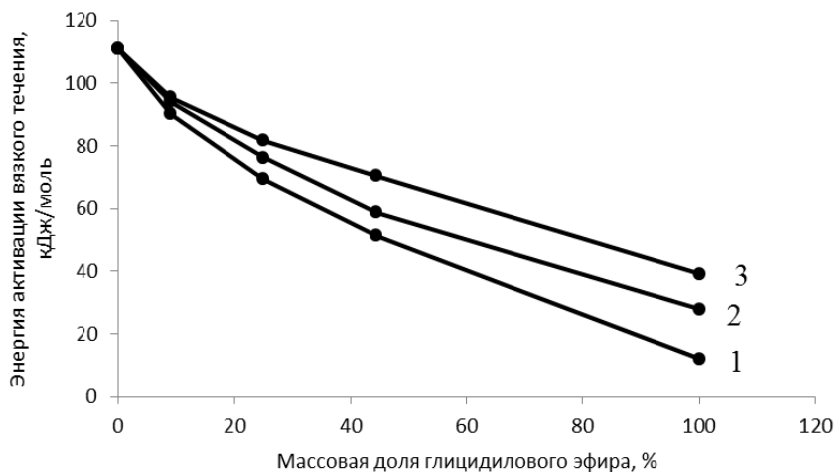


Рис. 3. Зависимость энергии активации вязкого течения от содержания глицидиловых эфиров (1 – ЭФГ, 2 – УП-616, 3 – БФ)

Полученные данные позволили сформулировать предположение, согласно которому прочность при разрыве материалов, полученных фотополимеризацией разработанных композиций, должна возрастать с увеличением содержания глицидиловых эфиров, при этом наибольшие значения этого показателя, вероятно, свойственны материалу на основе диа-

новой эпоксидной смолы и ЭФГ.

Анализ результатов, представленных на рис. 4, подтверждает высказанную выше гипотезу: при увеличении содержания фенилглицидилового эфира в композиции до 44 % масс. прочность при разрыве повышается до 76 МПа, при введении аналогичного количества УП-616 – до 56 МПа, а БФ – до 28 МПа.

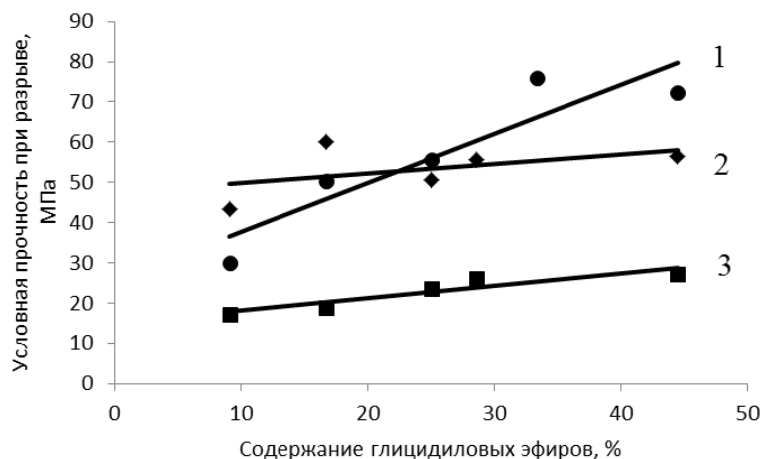


Рис. 4. Зависимость условной прочности при разрыве разработанных материалов от содержания глицидиловых эфиров (1 – ЭФГ, 2 – УП-616, 3 – БФ)

Следовательно, для исследуемых составов имеет место антибатная зависимость между энергией активации вязкого течения и прочностью при разрыве полученных материалов (наибольшая энергия активации вязкого течения свойственна составам с БФ, наименьшая – с ЭФГ; наименьшая прочность – БФ, наибольшая – ЭФГ).

Заключение

Установлена антибатная взаимосвязь между энергией активации вязкого течения композиций на основе эпоксидной диановой смолы и глицидиловых эфиров и прочностью при растяжении материалов на их основе, полученных в условиях фотоинициированной полимеризации. Показано, что использование фенолглицидилового эфира в качестве активного разбавителя эпоксидной диановой смолы позволяет получать полимерные материалы с прочностью при растяжении до 76 МПа. Полученные данные позволяют рекомендовать составы, содержащие ЭФГ, в качестве базовых для разработки композиций для 3D-печати.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Petrie, E. M. Epoxy Adhesive Formulations / E. M. Petrie. – McGraw-Hill Education, 2005. – 535 p.
2. Ravve, A. Light-Associated Reactions of Synthetic Polymers / A. Ravve. – Springer Science+Business Media, 2006. – 370 p.
3. Виноградов, Г. В. Реология полимеров / Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин. – М.: Химия, 1977. – 440 с.
4. Межмолекулярные взаимодействия и вязкость олигодиеуретандиэпоксида / Г. К. Романовский [и др.] // Высокмолекулярные соединения. Сер. А. – 1972. – Т.14, №10. – С. 2241-2245.

REFERENCES

1. Petrie, E. M. Epoxy Adhesive Formulations / E. M. Petrie. – McGraw-Hill Education, 2005. – 535 p.
2. Ravve, A. Light-Associated Reactions of Synthetic Polymers / A. Ravve. – Springer Science+Business Media, 2006. – 370 p.
3. Vinogradov, G. V. Reologiya polimerov / G. V. Vinogradov, A. Y. Malkin. – M.: Himiya, 1977. – 440 c
4. Mezhmolekulyarnye vzaimodejstviya i vyazkost' oligodienuretandiehpoksida / G. K. Romanovskij [i dr.] // Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A. – 1972. – T.14, №10. – S. 2241-2245.

S. S. Strunina, D. O. Gusev, N. V. Sidorenko

DEVELOPMENT OF PHOTOPOLYMERIZING COMPOSITIONS BASED ON EPOXY RESIN AND GLYCIDYL ETHERS

Volgograd State Technical University

Abstract. Photopolymerizable compositions based on epoxy resin and glycidyl ethers are developed and their rheological properties are investigated. The optimal containing range of glycidyl ether that tends to forming of materials with increased mechanical properties is discovered. Compositions containing phenylglycidyl ether are recommended as the basis for developing compositions for 3D printing.

Keywords: photopolymerizable compositions, epoxy diene resin, phenyl glycidyl ether, glycidyl ether tertbutylphenol, cresyl glycidyl ether.

УДК 678.7-13: [669.71:541.183]

*С. Ю. Журилов, В. В. Климов, Е. В. Брюзгин, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков***АДАПТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА
НА ТЕКСТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ*****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: bryuzgin_e@mail.ru

В работе предлагается подход для получения термочувствительных полимерных покрытий на поверхности текстурированного алюминия, заключающийся в использовании блок-сополимера на основе N-изопропил-акриламида и глицидилметакрилата. Состав и молекулярная масса блок-сополимера определены методами элементного анализа и вискозиметрии. Показано, что прививка блок-сополимера позволяет управлять смачиванием поверхности в широком диапазоне контактных углов при многократном изменении температуры.

Ключевые слова: поверхность, текстурированный алюминий, метод «прививка к», адаптивные полимеры, поли-N-изопропилакриламид, управление смачиванием.

Введение

В настоящее время активно развивается область химии, связанная с модификацией поверхности полимерами. Совокупность характеристик субстрата и модификатора позволяет получать принципиально новые по своим свойствам материалы. Особое внимание уделяется вопросам регулирования поверхностных свойств материалов привитыми полимерными покрытиями адаптивной природы, позволяющими контролировать ряд параметров, в том числе смачивание [1–3]. Распространенными субстратами для модификации являются золото, кремний, графит, углеродные наноматериалы, алмазные поверхности, синтетические и природные полимеры, оксиды железа, кобальта, цинка, циркония, титана [2, 4, 5]. Следует отметить, что фундаментальных исследований по химической модификации алюминия выполнено сравнительно мало. Вместе с тем с ростом тенденций к миниатюризации электроники, созданию микрофлюидных систем, подложек с регулируемой смачиваемостью для геной инженерии и микробиологических исследований возрастает интерес к созданию материалов на основе алюминия, модифицированного привитыми адаптивными полимерами [1].

Ранее предложены способы модификации поверхности алюминия привитыми полимерами для регулирования ее лиофильных свойств [6–8]. Однако актуальным остается вопрос достижения высоких интервалов значений контактных углов между гидрофильным и гидрофобным состояниями и устойчивой обратимости смачивания при многократном изменении температуры [9, 10].

В данной работе предлагается осуществить модификацию текстурированного алюминия блок-сополимером, содержащим блок адаптивного полимера и якорный блок, методом «прививка к». В качестве термочувствительного блока выбран поли-N-изопропилакриламид с нижней критической температурой растворения (НКТР) 32 °С в водных растворах [11]. В качестве якорного блока – полиглицидилметакрилат с реакционноспособными эпоксидными группами [12].

Цель работы – исследование влияния микроструктуры поверхности алюминия на термочувствительные свойства привитых полимерных покрытий на основе N-изопропилакриламида, полученных методом «прививка к».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*Материалы*

В работе использовались следующие реактивы: N-изопропилакриламид (N-ИПААм), 99 %; глицидилметакрилат (ГМА), 97 %; этил- α -бромизобутират, 98 %; бромид меди(I), 98 %; 2,2'-бипиридин, 99 % (БП) фирмы Aldrich; соляная кислота, 38 %. Растворители: метилэтилкетон, диэтиловый эфир – предварительно очищали перегонкой. Глицидилметакрилат предварительно очищали вакуумной перегонкой при 50 °С. В качестве субстрата для модификации использовали алюминий марки А5 в виде прямоугольных пластинок 10×5 мм толщиной 0,8 мм.

Текстурирование поверхности алюминия осуществлено по ранее описанной методике [13].

Синтез блок-сополимера поли-N-ИПААм-блок-(N-ИПААм-со-ГМА)

Полимеризацию N-ИПААм проводили в метилэтилкетоне (МЭК) с концентрацией мономер-

© Журилов С. Ю., Климов В. В., Брюзгин Е. В., Навроцкий А. В., Новаков И. А., 2018.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-29-05364.

ра $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) в течение 20 ч при температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}$ [14] с мольным соотношением компонентов: мономер (N-изопропилакриламид) : инициатор (этил- α -бромизобутират) : катализатор [бромид меди (I)] : лиганд (бипиридин) = 200:1:1:2,5. Конверсию N-ИПААм определяли гравиметрически. Далее,

не выделяя полимер поли-N-ИПААм из раствора, в реакционную смесь добавляли второй мономер – ГМА в мольном соотношении N-ИПААм : ГМА = 200 : 50 и продолжали полимеризацию в течение 24 ч при температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1). Блок-сополимер высаживали в избыток холодного диэтилового эфира и сушили при пониженном давлении при комнатной температуре.

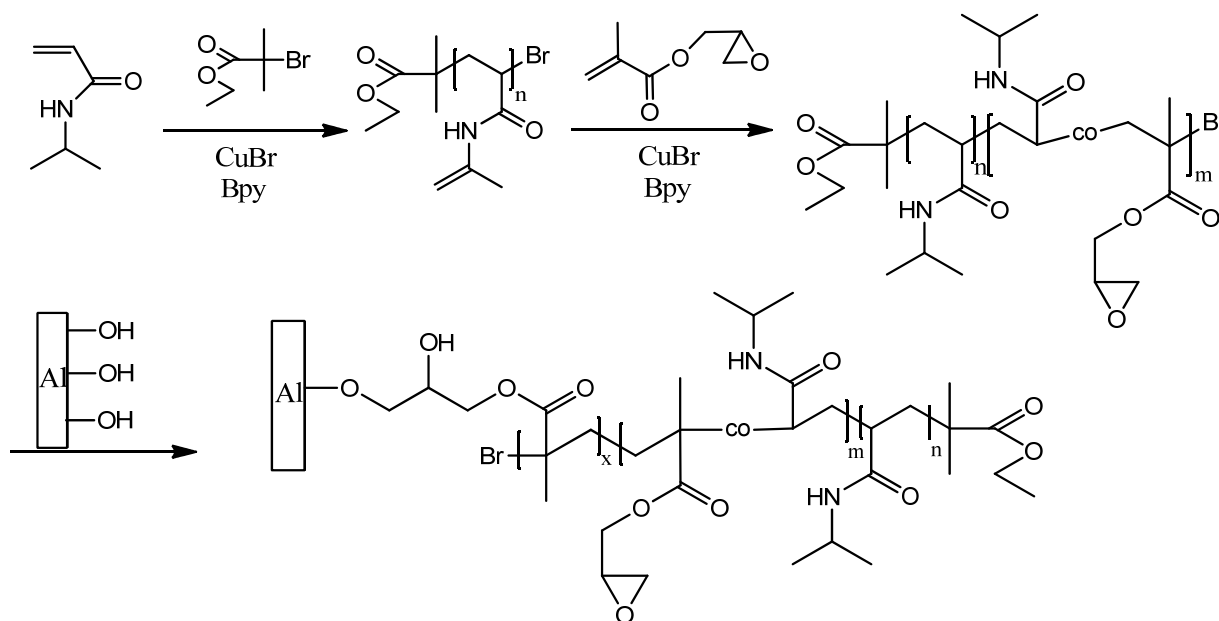


Рис. 1. Схема синтеза и закрепления блок-сополимера поли-N-ИПААм-блок-(N-ИПААм-со-ГМА)

Закрепление блок-сополимера поли-N-ИПААм-блок-(N-ИПААм-со-ГМА) на поверхности алюминия методом «прививка к» осуществлено по методике, описанной ранее [7].

Морфологические особенности и химический состав поверхности алюминия исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе «FEI Versa 3D» (США) в режиме низкого вакуума при давлении водяных паров в камере 10...80 Па с интегрированным энергодисперсионным (ЕДС) микроанализатором EDAX Apollo X.

Состав синтезированных сополимеров исследовали на CHNOS элементном анализаторе фирмы Vario EL Cube методом «2 мг 70 с». Время анализа одного образца составляло 10 мин, расход $\text{He} - 230$, $\text{O}_2 - 38 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ с временем подачи кислорода 70 с. Температуры окислительной и восстановительной колонок составляли $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ и $850 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

Молекулярную массу гомополимера поли-N-ИПААм определяли методом капиллярной вискозиметрии в термостатируемой камере при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$, растворитель – вода (с ис-

пользованием уравнения Марка-Хаувинка-Куна [15]: $\lg[\eta] = \lg 0,145 \cdot 10^{-3} + \lg M^{0,5}$). Начальная концентрация поли-N-ИПААм составляла 1,4 г/дл.

Контактные углы на поверхности модифицированного алюминия определяли на приборе фирмы DataPhysics марки OCA 15 EC. Измерения проводили в термостатируемой камере при температурах $22 \text{ }^\circ\text{C}$ и $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Перед проведением измерений образцы выдерживали в течение 15 мин при каждой температуре. Измерения проводили 8–10 раз для каждой точки, расчет контактных углов осуществляли по методу Юнга–Лапласа с последующим вычислением среднего значения.

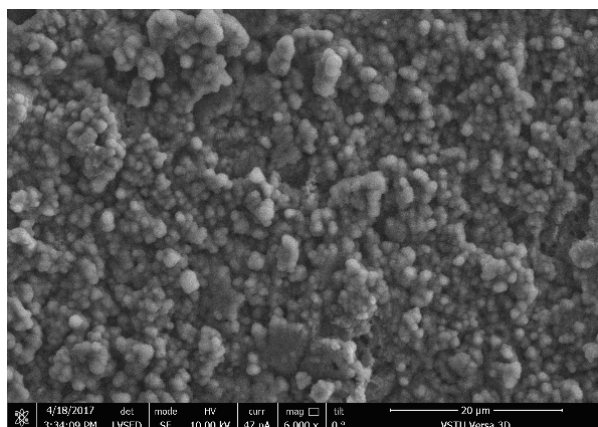
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Шероховатость поверхности субстрата, наравне с химическим составом поверхностных групп, обуславливает характер ее смачивания жидкостями [3]. Первые работы по текстурированию поверхности твердых субстратов датированы началом 1950-х годов. Разработанные методы заключались в набрызгивании на поверхность диспергированных парафиновых или

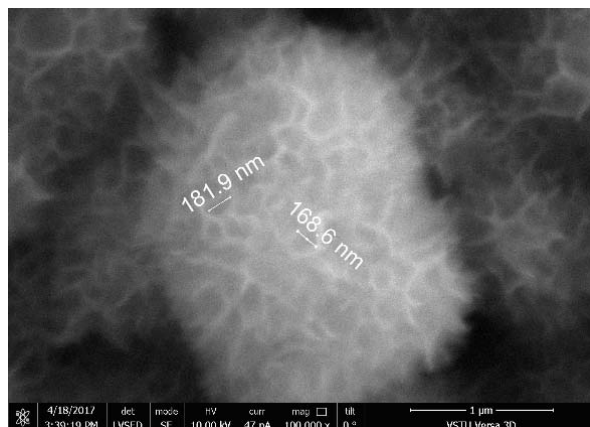
фторуглеродных восков с последующим оплавлением и приданием различной шероховатости [16]. В настоящее время активно используются следующие методы текстурирования поверхности: химическое осаждение из паров [17], плазменное травление [18], нанесение пленок сублимирующихся материалов [19], химическое травление [20]. Следует предполагать, что текстурирование поверхности алюминия позволит добиться увеличения диапазона изменения углов смачивания между гидрофильным и гидрофобным состояниями по

сравнению с предыдущими работами [7, 8].

Текстурирование поверхности алюминия проводили методом кислотного травления, так как данный метод является наиболее простым и не требующим специального оборудования. В результате травления соляной кислотой поверхность алюминия приобретала развитую шероховатость. Из рис. 2 видно, что образуется комбинация микровыступов и впадин, при этом микроуровневые структуры покрыты наноразмерными образованиями, представляющими ячеистую структуру с толщиной стенки 30–40 нм.



a



б

Рис. 2. Изображения СЭМ поверхности алюминия после травления: *a* – x6000; *б* – x100000

Модификация поверхности полимерами основана на физических или химических взаимодействиях, при этом химическое закрепление более предпочтительно. Существует два основных метода химической модификации поверхности – «прививка к» и «прививка от» [21]. Первый метод является простым и технологически более перспективным, а также имеет ряд достоинств, таких как возможность охарактеризовать полимеры традиционными методами –

элементным анализом, вискозиметрией, ЯМР-спектроскопией и т. д.

Методом микрорентгеноспектрального анализа отслеживали изменение химического состава поверхности после каждой стадии модификации. Из табл. 1 видно, что в результате закрепления блок-сополимера на поверхности алюминия появляются углерод и азот, а также существенно увеличивается содержание кислорода.

Таблица 1

Химический состав поверхности алюминия на каждой стадии модификации

Образец	Концентрация элемента, ат. масс %			
	Al	O	C	N
Al до травления	95,77	1,95	2,27	–
Al после травления	95,10	4,36	–	–
Al после закрепления блок-сополимера	48,64	27,25	21,25	1,32

Молекулярная масса поли-N-изопропилакриламида, образовавшегося до момента добавления глицидилметакрилата, определялась методом

капиллярной вискозиметрии (рис. 3). К этому моменту конверсия N-ИПААм составила 90 %. Характеристическая вязкость найдена с помощью

экстраполяции зависимости приведенной вязкости поли-N-ИПААм от концентрации и равна $0,8635 \text{ дЛ} \cdot \text{г}^{-1}$.

С помощью уравнения Марка-Хаувинка-Куна определена средневязкостная молекулярная масса для поли-N-изопропилакриламида - $22,5 \cdot 10^3 \text{ г/моль}$, что хорошо согласуется с рассчитанной теоретической среднечисленной мо-

лекулярной массой $20,5 \cdot 10^3 \text{ г/моль}$, определенной по формуле: $M_n = M_m \frac{[M]_0}{[I]_0} x$, где M_m –

молекулярная масса мономерного звена, $[M]_0$ – начальная концентрация мономера, $[I]_0$ – начальная концентрация инициатора, x – конверсия мономера.

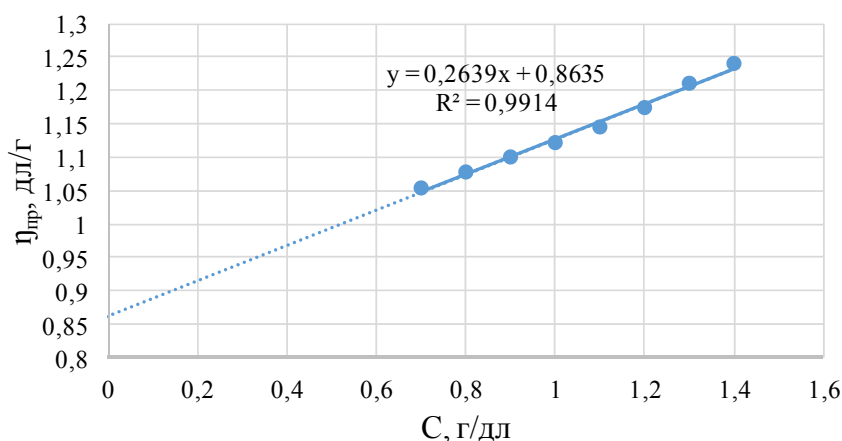


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости от концентрации поли-N-изопропилакриламида в воде при 20 °C

Состав блок-сополимера поли-N-ИПААм-блок-(N-ИПААм-со-ГМА) подтверждали методом элементного анализа. Из табл. 2 видно, что в результате синтеза блока, содержащего ГМА, существенно уменьшается содержание атомов азота и водорода, возрастает количество атомов углерода. На основании полученных данных

можно сделать вывод о получении блок-сополимера с мольным соотношением N-ИПААм : ГМА, равным 200:71. Выход блок-сополимера составил 75 %. Исходя из полученных соотношений блок-сополимера поли-N-ИПААм-блок-(N-ИПААм-со-ГМА) составила $30,5 \cdot 10^3 \text{ г/моль}$.

Таблица 2

Данные элементного анализа и состав синтезированных полимеров

Образец	Концентрация элементов, %			Мольное соотношение мономеров N-ИПААм : ГМА	
	C	N	H	Теоретическое	Эксперимент
поли-N-ИПААм	61,20	12,15	10,00	Гомополимер	
поли-N-ИПААм-блок-(N-ИПААм-со-ГМА)	62,35	8,84	8,91	200:50	200:71

Из полученных данных вискозиметрии видно, что блок-сополимер обладает невысокой молекулярной массой. Следовательно, его растворы будут обладать низкой вязкостью, что обеспечит проникновение блок-сополимеров вглубь мультимодальной структуры алюминия, а значит, позволит обеспечить более плотную прививку полимерного слоя на поверхности.

Устойчивость адаптивных свойств полимерных покрытий на основе поли-N-ИПААм-

блок-(N-ИПААм-со-ГМА) оценивалась путем измерений контактных углов при многократном изменении температуры от 22 °C до 60 °C.

Одним из важных параметров адаптивных покрытий является устойчивость и обратимость конформационных изменений привитых полимеров и, как следствие, сохранение разницы контактных углов при переходе через НКТР. В результате исследования динамики изменения контактных углов для алюминия с привитым

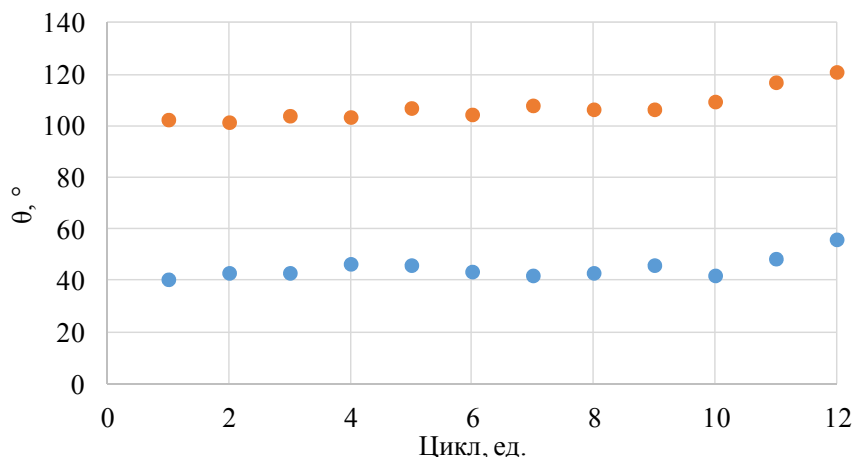


Рис. 4. Зависимость контактных углов θ° поверхности алюминия с привитым блок-сополимером поли-N-ИПААм-блок-(N-ИПААм-со-ГМА) от числа циклов нагревание – охлаждение от 22 °C (синий) до 60 °C (оранжевый)

блок-сополимером видно, что данные покрытия сохраняют свою устойчивость при многократных циклах нагревание–охлаждение. Стоит отметить, что диапазон контактных углов остался практически неизменным в течение 12 циклов нагревание – охлаждение и равен 65–69°, что превосходит ранее полученные результаты [7, 8]. Предельное значение контактного угла при температуре, превышающей НКТР – 109°, что сравнительно выше, чем у полимерных покрытий, закрепленных на поверхности нетекстурированного алюминия – 81°. Однако значение контактного угла при температуре ниже НКТР составляет 40°, что несколько превышает значения, полученные для покрытий на нетекстурированном алюминии. Данные 11 и 12 циклов нагревание–охлаждение указывают на то, что изменяется обратимость конформационных переходов блока N-ИПААм, так как наблюдается смещение значений контактных углов в гидрофобную область.

Заключение

Предложена модификация поверхности текстурированного алюминия блок-сополимером N-изопропилакриламида и глицидилметакрала по методу «прививка к». Установлено, что прививка блок-сополимера поли-N-ИПААм-блок-(N-ИПААм-со-ГМА) на поверхности алюминия позволяет управлять ее смачиванием: контактные углы изменялись от 40° до 109° в интервале температур 22–60 °C с сохранением адаптивных свойств при многократном изменении температуры.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Hu, J. Adaptive and functional polymers, textiles and their applications / J. Hu ; The Hong Kong Polytechnic University. – Hong Kong: Imperial College Press, 2011. – 416 p.
2. Лисичкин, Г. В. Химия привитых поверхностных соединений / Г. В. Лисичкин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 592 с.
3. Бойнович, Л. Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 7. – С. 619–638.
4. Stimuli-Responsive Bicomponent Polymer Janus Particles by “Grafting from”/“Grafting to” Approaches / S. Berger [et al.] // *Macromolecules*. - 2008. - V.41. - P. 9669-9676.
5. Protein/Polymer-Based Dual-Responsive Gold Nanoparticles with pH-Dependent Thermal Sensitivity / Strozyk M. S. [et al.] // *Advanced Functional Materials*. - 2012. - V. 22. - P. 1436–1444.
6. Привитые полиэлектролитные покрытия на поверхности алюминия для регулирования гидрофильных свойств / Е. В. Брюзгин [и др.] // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2012. – Т. 48, № 2. – С. 164–170.
7. Управление смачиваемостью поверхности алюминия, модифицированного привитыми блок-сополимерами на основе N-изопропилакриламида / Е. В. Брюзгин [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2015. – Т. 88, № 3. – С. 506–511.
8. Синтез термочувствительных блок-сополимеров на основе поли-N-изопропилакриламида для модифицирования поверхности алюминия / В. В. Климов [и др.] // *Вестник ННГУ им. Н. И. Лобачевского*. – 2013. – № 3. – С. 115–120.
9. Patenaude, M. Injectable, Degradable Thermo-responsive Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels. / M. Patenaude, T. Hoare // *ACS Macro Letters*. - 2012. - V. 1. - P. 409 – 413.
10. Fristrup, C. J. Surface-initiated radical polymerization – a technique to develop biofunctional coatings. / C. J. Fristrup, K. Jankova, S. Hvilsted // *Soft Matter*. - 2009. - V. 5. - P. 4623–4634.
11. Synthesis and Characterization of Biocompatible, Thermo-responsive ABC and ABA Triblock Copolymer Grafts / C. Li, N. Buurma, I. Haq, C. Turner, S. Armes // *Langmuir*. - 2005. - V. 21. - P. 11026–11033.
12. Polymer Brushes by Atom Transfer Radical Polymerization Initiated from Macroinitiator Synthesized on the Surface / Y. Liu, V. Klep, B. Zdyrko, I. Luzinov // *Langmuir*. - 2004. - V. 20. - P. 69–86.

13. Исследование устойчивости супергидрофобных свойств поверхности алюминия, модифицированной сополимерами фторалкилметакрилатов / В. В. Климов [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 3 (198) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – С. 82–88.
14. Masci, G. Atom Transfer Radical Polymerization of N-Isopropylacrylamide / G. Masci, L. Giacomelli, V. Crescenzi // *Macromol. Rapid Commun.* - 2004. - V. 25. - P. 559 – 564.
15. Molecular Weight Characterization of Poly(N-isopropylacrylamide) Prepared by Living Free-Radical Polymerization / F. Ganachaud [et al.] // *Macromolecules.* - 2000. - V. 33. - P. 6738-6745.
16. Dettre, R. H. Contact Angle, Wettability and Adhesion / R. H. Dettre, R. R. Johnson // *American Chemical Society.* – 1963. – Vol. 43. – P. 136.
17. Reversible Wettability of a Chemical Vapor Deposition Prepared ZnO Film between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity / H. Liu, L. Feng, J. Zhai, L. Jiang, D. B. Zhu // *Langmuir.* – 2004. – V. 5, № 14. – P. 5659 – 5661.
18. Two-Level Structured Self-Adaptive Surfaces with Reversibly Tunable Properties / S. Minko [et al.] // *American Chemical Society.* – 2003. – Vol. 125. – P. 3896 – 3900.
19. Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties / A. Nakajima [et al.] // *Langmuir.* – 2000. - V. 16, № 17. - P. 7044 – 7047.
20. Qian, B. Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates. / B. Qian, Z. Zhen // *Langmuir.* – 2005. - V. 21. - P. 9007 – 9009.
21. Polymer Brushes: Towards Applications, in *Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications* / G. L. Whiting [et al.] // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG. - 2005. - Vol. 32. - P. 859–869.
7. Upravljenie smachivaemost'yu poverhnosti alyuminiya, modifitsirovannogo privityimi blok-sopolimerami na osnove N-izopropilakrilamida / E. V. Bryuzgin [i dr.] // *Zhurnal prikladnoj himii.* - 2015. –T. 88, № 3. – S. 506 – 511.
8. Sintez termochuvstvitel'nyh blok-sopolimerov na osnove poli-N-izopropilakrilamida dlya modifitsirovaniya poverhnosti alyuminiya / V.V. Klimov [i dr.] // *Vestnik NNGU im. N. I. Lobachevskogo.* – 2013. - № 3. – S. 115 – 120.
9. Patenaude, M. Injectable, Degradable Thermoresponsive Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels. / M. Patenaude, T. Hoare // *ACS Macro Letters.* - 2012. - V. 1. - P. 409 – 413.
10. Fristrup, C. J. Surface-initiated radical polymerization – a technique to develop biofunctional coatings. / C. J. Fristrup, K. Jankova, S. Hvilsted // *Soft Matter.* - 2009. - V. 5. - P. 4623–4634.
11. Synthesis and Characterization of Biocompatible, Thermo-responsive ABC and ABA Triblock Copolymer Gels / C. Li, N. Buurma, I. Haq, C. Turner, S. Armes // *Langmuir.* - 2005. - V. 21. - P. 11026–11033.
12. Polymer Brushes by Atom Transfer Radical Polymerization Initiated from Macroinitiator Synthesized on the Surface / Y. Liu, V. Klep, B. Zdyrko, I. Luzinov // *Langmuir.* - 2004. - V. 20. - P. 69–86.
13. Issledovanie ustojchivosti supergidrofobnyh svoystv poverhnosti alyuminiya, modifitsirovannoj sopolimerami ftoralkilmetakrilatov / V. V. Klimov [i dr.] // *Izvestiya VolgGTU.* - 2017. - № 3 (198). - S. 82-88.
14. Masci, G. Atom Transfer Radical Polymerization of N-Isopropylacrylamide / G. Masci, L. Giacomelli, V. Crescenzi // *Macromol. Rapid Commun.* - 2004. - V. 25. - P. 559 – 564.
15. Molecular Weight Characterization of Poly(N-isopropylacrylamide) Prepared by Living Free-Radical Polymerization / F. Ganachaud [et al.] // *Macromolecules.* - 2000. - V. 33. - P. 6738-6745.
16. Dettre, R. H. Contact Angle, Wettability and Adhesion / R. H. Dettre, R. R. Johnson // *American Chemical Society.* – 1963. – Vol. 43. – P. 136.
17. Reversible Wettability of a Chemical Vapor Deposition Prepared ZnO Film between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity / H. Liu, L. Feng, J. Zhai, L. Jiang, D. B. Zhu // *Langmuir.* – 2004. – V. 5, № 14. – P. 5659 – 5661.
18. Two-Level Structured Self-Adaptive Surfaces with Reversibly Tunable Properties / S. Minko [et al.] // *American Chemical Society.* – 2003. – Vol. 125. – P. 3896 – 3900.
19. Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties / A. Nakajima [et al.] // *Langmuir.* – 2000. - V. 16, № 17. - P. 7044 – 7047.
20. Qian, B. Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates. / B. Qian, Z. Zhen // *Langmuir.* – 2005. - V. 21. - P. 9007 – 9009.
21. Polymer Brushes: Towards Applications, in *Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications* / G. L. Whiting, [et al.] // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG. - 2005. - Vol. 32. - P. 859–869.

REFERENCES

1. Hu, J. Adaptive and functional polymers, textiles and their applications / J. Hu ; The Hong Kong Polytechnic University. – Hong Kong: Imperial College Press, 2011. – 416 p.
2. Lisichkin, G. V. Himiya privityh poverhnostnyh soedinenij / G. V. Lisichkin. — M.: FIZMATLIT, 2003. - 592 s.
3. Bojnovich, L. B., Gidrofobnye materialy i pokrytiya: principy sozdaniya, svoystva i primenenie. / L. B. Bojnovich, A. M. Emel'yanenko // *Uspekhi himii.* - 2008. - T. 77, № 7 - . S. 619-638.
4. Stimuli-Responsive Bicomponent Polymer Janus Particles by “Grafting from”/“Grafting to” Approaches / S. Berger [et al.] // *Macromolecules.* - 2008. - V.41. - P. 9669-9676.
5. Protein/Polymer-Based Dual-Responsive Gold Nanoparticles with pH-Dependent Thermal Sensitivity / M. S. Strozyk [et al.] // *Advanced Functional Materials.* - 2012. - V. 22. - P. 1436–1444.
6. Privitye polielektrolitnye pokrytiya na poverhnosti alyuminiya dlya regulirovaniya gidrofil'nyh svoystv / E. V. Bryuzgin [i dr.] // *Fizikohimiya poverhnosti i zashchita materialov.* - 2012. - T. 48, № 2. - C. 164-170.

S. Y. Zhurilov, E. V. Bryuzgin, V. V. Klimov, A. V. Navrotsky, I. A. Novakov

ADAPTIVE PROPERTIES OF POLYMER COATINGS BASED ON N-ISOPROPYLACRYLAMIDE ON THE TEXTURING ALUMINUM SURFACE

Volgograd State Technical University

Abstract. The method of getting of stable thermosensitive polymer coatings with stable adaptive properties based on N-isopropylacrylamide and glycidyl methacrylate at the surface of textured aluminum has been suggested at this study. Composition and molecular weight of block-copolymer have been defined by methods of elemental analysis and viscometry accordingly. The possibility of adjustment of surface wetting properties in wide range of contact angle after multiple temperature changes in result of block-copolymers grafting has been shown.

Keywords: surface, textured aluminum, "grafting to", adaptive polymers, poly-N-isopropylacrylamide, wetting control.

УДК 54.052; 678

Фам Ким Дао, Д. А. Горковенко, А. Н. Гайдадин, В. А. Навроцкий

ВЛИЯНИЕ ПОЛИ-N,N-ДИАЛЛИЛ-N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЙХЛОРИДА НА ВУЛКАНИЗАЦИЮ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА И ЕГО СМЕСИ С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: phamkimdao@gmail.com

Изучено влияние поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида на вулканизацию натурального каучука и его смеси с поливинилхлоридом. Установлено, что присутствие полиэлектролита в НК сокращает индукционный период вулканизации.

Ключевые слова: кинетика вулканизации, натуральный каучук, поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорид, поливинилхлорид.

Уникальные свойства изделий из натурального каучука (НК) в значительной степени обеспечиваются входящими в его состав некаучуковыми веществами, такими как белки и фосфолипиды [1], сохранить которые позволяет применение поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида (ПДАДМАХ) в качестве коагулянта натурального латекса [2]. Кроме того, применение этого полиэлектролита позволяет получать материалы из смесей латексов, например, НК и поливинилхлорида (ПВХ), путем их совместной коагуляции [3].

Поэтому известные рецепты резиновых смесей на основе НК должны быть скорректированы с учетом появления нового ингредиента, который может оказывать влияние на процесс вулканизации.

На основании вышеизложенного, целью данной работы является изучение влияния ПДАДМАХ на кинетику вулканизации резиновых смесей на основе НК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Натуральный каучук, выделенный из латекса с помощью муравьиной кислоты (НК-к) или поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида (НК-п) соответственно.

Смесь НК-п/ПВХ-ЕП, полученная из латексов НК и ПВХ по методике [3].

Смеси (табл. 1) массой 70 г готовили в резиносмесителе типа «Брабендер» при 40–50 °С и скорости вращения роторов 70 об/мин в течение 10 мин.

Определение вулканизационных характеристик НК и НК-п/ПВХ-ЕП

Вулканизационные характеристики резиновых смесей определялись с помощью реометра Монсанто MDR 3000 Professional при 140, 150, 160 и 170 °С.

Таблица 1

Рецептуры резиновых смесей

Ингредиенты	НК-к	НК-п	НК-п/ПВХ-ЕП (80/20)
Натуральный каучук	100	100	80
Поливинилхлорид	0	0	20
Стеарат кальция	–	–	1,0
Вулканизирующая группа [4]:			
Стеариновая кислота	0,5	0,5	0,4
2-меркаптобензотиазол	0,70	0,70	0,56
Оксид цинка	5,0	5,0	4,0
Сера	3,0	3,0	2,4

Индукционный период (ИП) резиновых смесей НК-п, НК-к и НК-п/ПВХ-ЕП 80/20 описывается уравнением [4–5]:

$$\ln(M_H - M_t) = \ln A - k_1(t - t_0)^\alpha, \quad (1)$$

где M_H – максимальный крутящий момент; M_t – крутящий момент при времени вулканизации t ; t_0 – время достижения минимального крутящего момента M_L ; A и k_1 – константы; α – модифицированный коэффициент; и $k_1^{1/\alpha}$ – константа скорости вулканизации индукционного периода, мин⁻¹.

Из уравнения (1) видно, что $\ln(M_H - M_t)$ и константа $\ln A$ безразмерны, поэтому выражение также должно быть безразмерным. Следовательно, константы k_1 должны измеряться в мин^{- α} , так как $(t - t_0)^\alpha$ измеряется в мин ^{α} . Поэтому константа скорости вулканизации $k_1^{1/\alpha}$ должна измеряться так: (мин^{- α})^{1/ α} = мин⁻¹.

Время окончания индукционного периода вулканизации считалось по формуле [4]:

$$t_{dis} = t_{s1} - t_0, \quad (2)$$

где t_{s1} – время подвулканизации, мин

Основной период (ОП) вулканизации НК-п, НК-к и НК-п/ПВХ-ЕП 80/20 описывается согласно уравнению первого порядка:

$$\ln(M_H - M_t) = \ln B - k_2(t - t_0), \quad (3)$$

где B – константа и k_2 – константа скорости вулканизации основного периода, мин^{-1} .

Энергия активации вулканизации рассчитывалась по уравнению Аррениуса в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln k_0 - E/RT, \quad (4)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации, кДж/моль ; R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$; T – температура, К .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс вулканизации является одной из основных стадий в технологии резиновых изделий, так как именно он определяет время и условия получения вулканизатов с оптимальными свойствами [6].

В данной работе исследовалась вулканизация ненаполненных образцов НК-п, НК-к и НК-п/ПВХ-ЕП с использованием стандартной вулканизирующей группы (табл. 1).

На рис. 1 представлены реометрические кривые вулканизации образцов НК-п, НК-к и НК-п/ПВХ-ЕП 80/20. Анализ реометрических кривых (рис. 1) свидетельствует о том, что во избежание деструкции вулканизатов при 140–150 °С время вулканизации для всех образцов не должно превышать 15 мин.

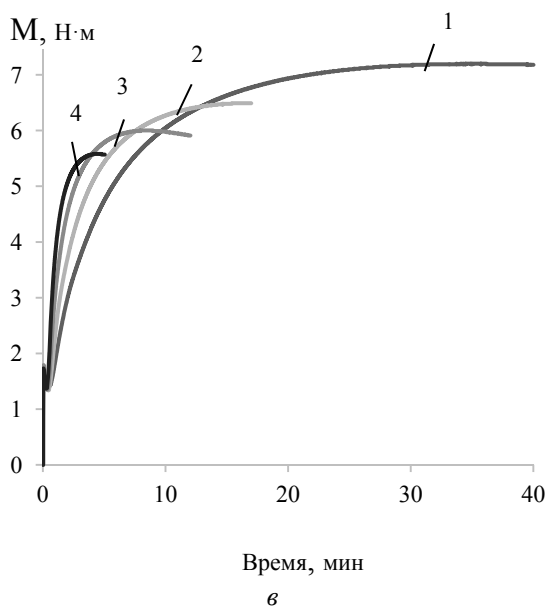
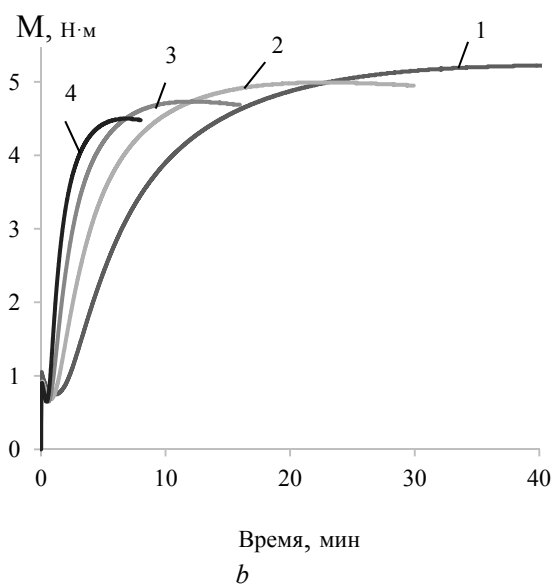
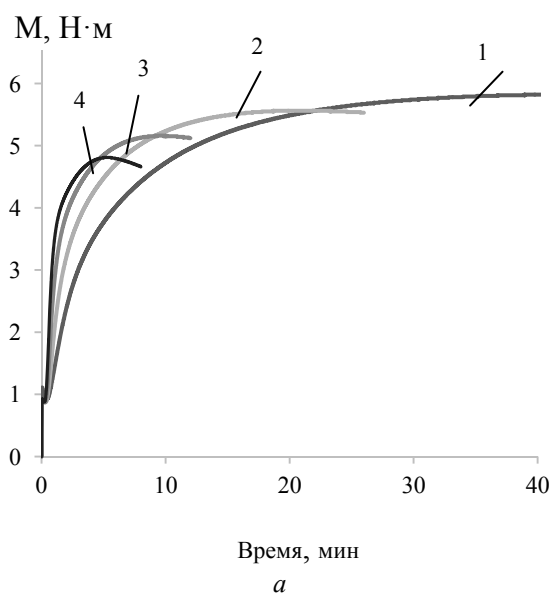


Рис. 1. Реометрические кривые вулканизации образцов НК-п (a), НК-к (b) и НК-п/ПВХ-ЕП 80/20 (c) при температурах: 1 – 140 °С; 2 – 150 °С; 3 – 160 °С; 4 – 170 °С

При этом наиболее заметное влияние ПДАДМАХ оказывает на индукционный период, который уменьшается практически вдвое (с 1,56 мин для НК-к до 0,6 мин для НК-п) (рис. 2). Во время этого периода происходит распределение компонентов резиновой смеси и

образование действительного агента вулканизации (ДАВ). Можно также предположить, что ПДАДМАХ участвует в формировании ДАВ. Это неизбежно скажется на кинетических характеристиках вулканизации.

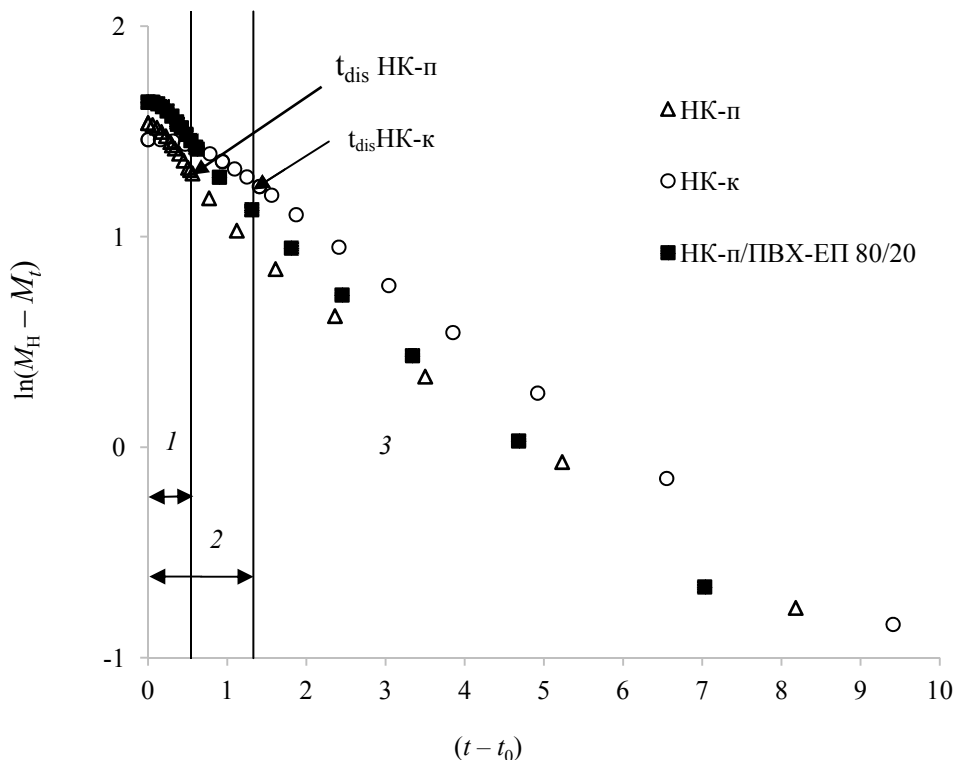


Рис. 2: Графическое решение уравнения скорости реакции вулканизации при 150 °C:
 1 – ИП для НК-п и НК-п/ПВХ-ЕП 80/20; 2 – ИП для НК-к; 3 – ОП для всех образцов

Из рис. 2 видно (участки 1 и 2), что ИП не описывается реакцией первого порядка, то есть модифицированный коэффициент α [4] не равен единице. Определение α осуществлялось методом подбора его значений в уравнении (1). Подбор производился до тех пор, пока зависимость $\ln(M_n - M_t)$ от $(t - t_0)^\alpha$ не была выражена графически в виде прямой линии (рис. 3). Зависимость $\ln(M_n - M_t)$ от $(t - t_0)$, согласно уравнению (2) для основного периода вулканизации показана на рис. 4.

По тангенсу угла наклона прямых на рис. 3 и 4 можно рассчитать константы кажущейся

скорости вулканизации индукционного $k_1^{1/\alpha}$ и основного периода k_2 , которые приведены в табл. 2 и 3. Обнаружено (табл. 2), что кажущиеся константы скорости вулканизации в индукционном периоде НК-п и НК-п/ПВХ-ЕП 80/20 более чем в 1,5 раза выше, по сравнению с НК-к, в то время как кажущиеся константы скорости вулканизации основного периода отличаются незначительно (табл. 3). Это связано с тем, что катионный полиэлектролит ПДАДМАХ, реагируя с серой и ускорителем вулканизирующей системы [7], принимает участие в формировании ДАВ.

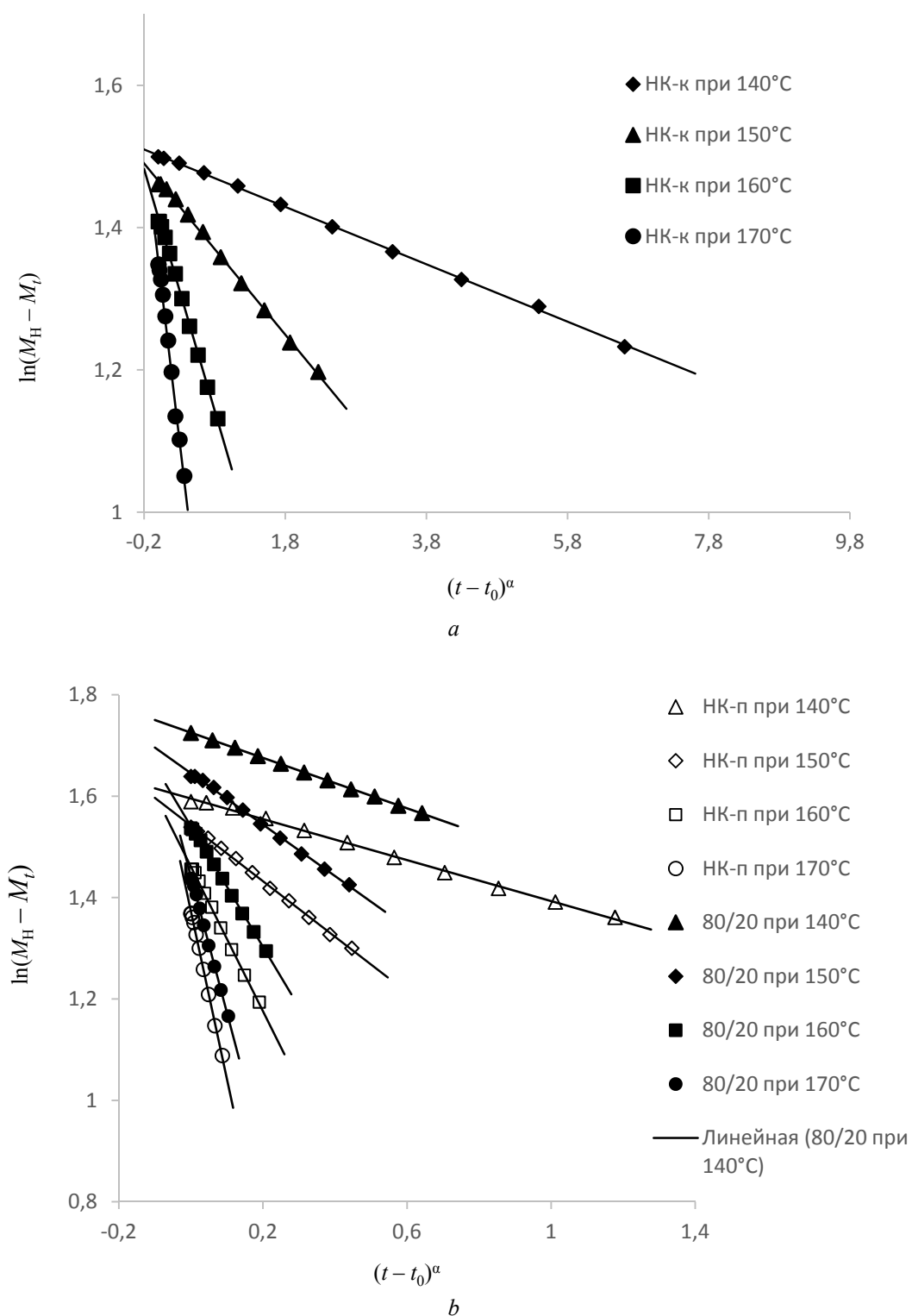


Рис. 3. Зависимость $\ln(M_H - M_t)$ от $(t - t_0)^\alpha$ индукционного периода вулканизации образцов НК-к (а), НК-п и НК-п/ПВХ-ЕП 80/20 (б)

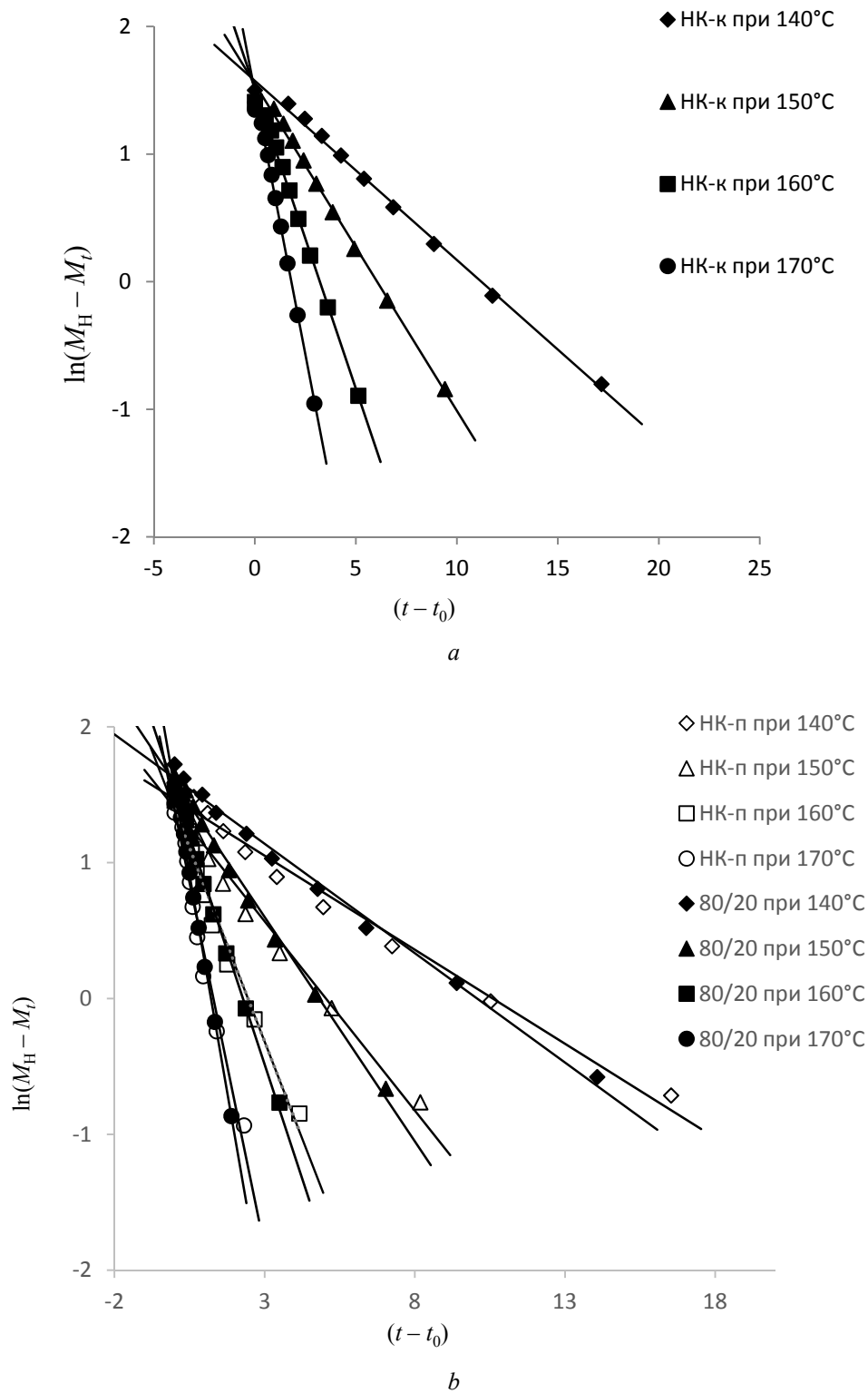


Рис. 4. Зависимость $\ln(M_H - M_t)$ от $(t - t_0)$ основного периода вулканизации образцов НК-к (a), НК-п и НК-п/ПВХ 80/20 (b)

В соответствии с уравнением (3) построены температурные зависимости констант скорости вулканизации для индукционного (рис. 5, a)

и основного периода (рис. 5, b) и рассчитаны их энергии активации E_1 и E_2 соответственно (табл. 2 и 3).

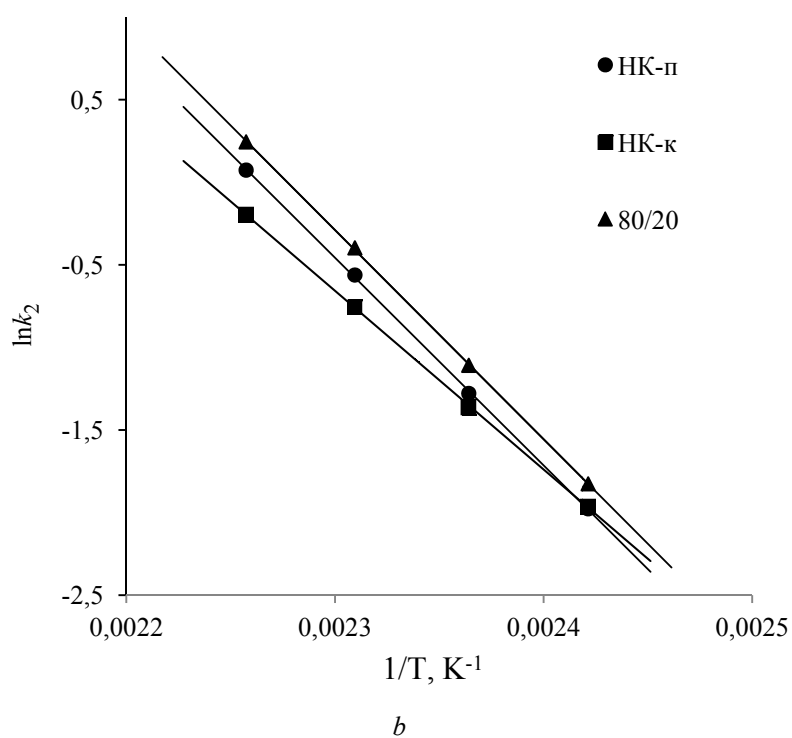
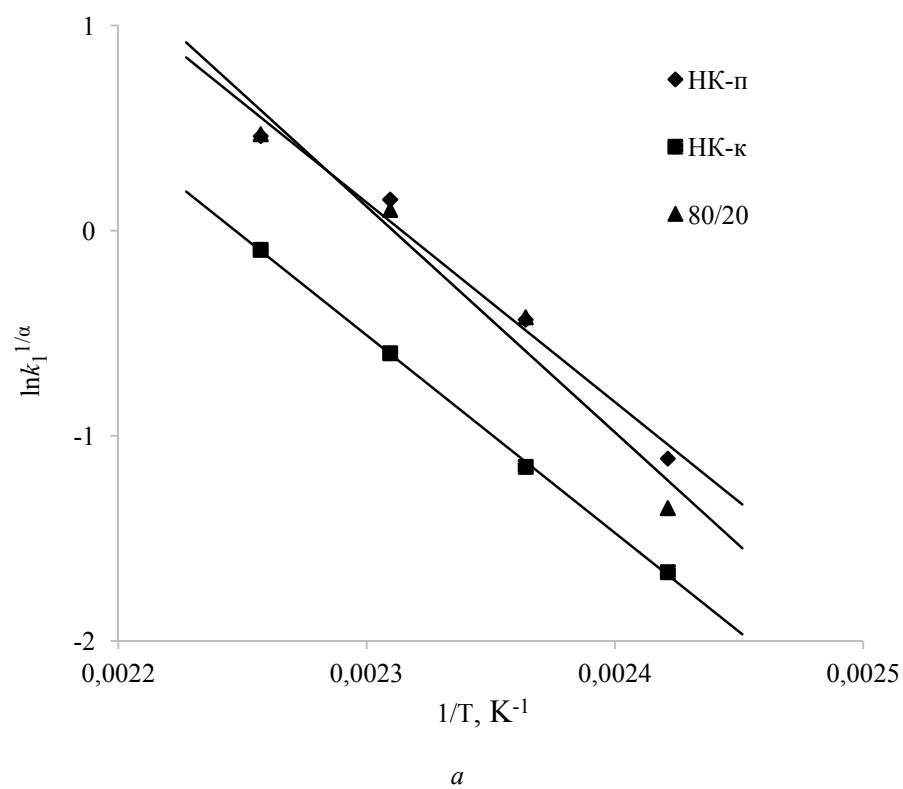


Рис. 5. Температурные зависимости констант скорости вулканизации ИП (a) и ОП (b)

Таблица 2

Кинетические параметры процесса вулканизации индукционного периода

Образцы	$T, ^\circ\text{C}$	t_{dis} (мин)	α	$k_1^{1/\alpha}$, мин ⁻¹	r_1	E_1 , кДж/моль	r_2
НК-п	140	1,12	1,44	0,33	0,9982	81,11	0,9812
	150	0,56	1,39	0,65	0,9991		
	160	0,49	2,33	1,16	0,9987		
	170	0,39	2,59	1,59	0,9996		
НК-к	140	2,66	1,93	0,19	0,9994	80,37	0,9994
	150	1,56	1,84	0,29	0,9987		
	160	0,91	1,81	0,51	0,9989		
	170	0,59	1,89	0,86	0,9960		
НК-п/ПВХ-ЕП 80/20	140	0,65	1,03	0,42	0,9998	91,77	0,9643
	150	0,60	1,61	0,76	0,9982		
	160	0,40	1,71	1,27	0,9993		
	170	0,34	2,10	1,79	0,9989		

Примечание: r_1 и r_2 – коэффициенты корреляции $k_1^{1/\alpha}$ и E_1 соответственно; t_{dis} – время окончания индукционного периода вулканизации

Таблица 3

Кинетические параметры процесса вулканизации основного периода

Образцы	$T, ^\circ\text{C}$	k_2 , мин ⁻¹	r_1	E_2 , кДж/моль	r_2
НК-п	140	0,1385	0,9848	104,83	0,9998
	150	0,2785	0,9819		
	160	0,5705	0,9781		
	170	1,0765	0,9680		
НК-к	140	0,1404	0,9967	90,20	0,9999
	150	0,2560	0,9967		
	160	0,4703	0,9963		
	170	0,8223	0,9943		
НК-п/ПВХ-ЕП 80/20	140	0,1611	0,9934	105,65	0,9999
	150	0,3303	0,9955		
	160	0,6724	0,9972		
	170	1,2775	0,9955		

Примечание: * r_1 и r_2 – коэффициенты корреляции k_2 и E_2 соответственно.

Для индукционного периода вулканизации энергии активации E_1 для НК-п и НК-к практически одинаковы (81,11 и 80,37 кДж/моль соответственно) (табл. 2). Однако введение ПВХ повышает энергию активации E_1 до 91,77 кДж/моль

за счет межмакромолекулярных взаимодействий между ПВХ и НК-п.

При этом энергии активация E_2 основного периода вулканизации для НК-п/ПВХ-ЕП80/20 (105,65 кДж/моль) и НК-п (104,83 кДж/моль),

как и ожидалось, отличается незначительно, однако она выше, чем у НК-к (90,20 кДж/моль). Предположительно это связано с присутствием ПДАДМАХ, который взаимодействует с ионами Zn^{2+} [8].

Таким образом, ПДАДМАХ ускоряет вулканизацию, за счет сокращения индукционного периода.

Выводы

Установлено, что поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорид участвует в образовании действительного агента вулканизации, поэтому практически втрое сокращается индукционный период вулканизации резиновых смесей (с 1,56 для НК-к до 0,56 для НК-п и 0,6 мин. для НК-п/ПВХ-ЕП 80/20).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Робертс, А. *Натуральный каучук*: в 2 ч. Ч. 1 - 2 / Под ред. А. Робертса; пер. с англ. З.З. Высоцкого. - Москва: Мир, 1990.
2. Фам Ким Дао. Коагуляция латекса натурального каучука поли-N, N'-диаллил-N, N'-диметиламмоний хлоридом / Ким Дао Фам, В. А. Навроцкий, А. Н. Гайдадин, Д. А. Горковенко // *Известия ВолгГТУ*: научный журнал № 3 (198) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 70–74.
3. Фам Ким Дао. Коагуляция латексов натурального каучука и поливинилхлорида / Фам Ким Дао, А. Н. Гайдадин, Д. А. Горковенко, В. А. Навроцкий // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91. – № 2. – С. 273–278.
4. Wang P.Y., Qian H.L., Yu H.P. Effect of 2-Mercaptobenzothiazole level on kinetics of natural rubber vulcanization // *Journal of applied polymer science*. 2004. V. 92. I. 5. P. 3260-3265.
5. Wang P.Y., Wang Y.Z., Zhang B.L., Huang H.H. Effect of non-rubber substance on vulcanization kinetics of natural rubber // *Journal of applied polymer science*. 2012. V. 126. I. 4. P. 1183-1187.

6. *Новаков, И. А.* Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций / И. А. Новаков, С. И. Вольфсон, О. М. Новопольцева. – Москва: Академкнига, 2006. – 332 с.

7. *Догадкин, Б. А.* Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнева. – М.: Химия, 1981. – 376 с.

8. Ismail H., Ahmad Z., Mohd Ishak Z.A. / Effect of a quaternary ammonium salt on the properties of carbon black filled natural rubber compounds// *Polymer International*. 2001. V. 50. - P. 612-618.

REFERENCES

1. Roberts A. *Naturalniy kauchuk*: v 2 ch. Ch. 1 - 2 / Pod red. A. Roberts; per. s angl. Z.Z. Vysotskogo. - Moskva.: Mir, 1990
2. Fam Kim Dao. Koagulyatsiya lateksa natural'nogo kauchuka poli-N, N'-diallil-N, N'-dimetilammoniy khloridom / Kim Dao Fam, V.A. Navrotskiy, A.N. Gaydadin, D.A. Gorkovenko // *Izvestiya VolgGTU. Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov*. - Volgograd, 2017. - № 3 (198). - С. 70-74.
3. Fam Kim Dao. Koagulyatsiya lateksov natural'nogo kauchuka i polivinilkhlorida / Fam Kim Dao, Gaydadin A.N., Gorkovenko D.A., Navrotskiy V.A. // *Zhurnal prikladnoy khimii*. - 2018. T. 91. № 2. - S. 273-278.
4. Wang P.Y., Qian H.L., Yu H.P. Effect of 2-Mercaptobenzothiazole level on kinetics of natural rubber vulcanization // *Journal of applied polymer science*. 2004. V. 92. I. 5. P. 3260-3265.
5. Wang P.Y., Wang Y.Z., Zhang B.L., Huang H.H. Effect of non-rubber substance on vulcanization kinetics of natural rubber // *Journal of applied polymer science*. 2012. V. 126. I. 4. P. 1183-1187.
6. Novakov I.A. Reologicheskiye i vulkanizatsionnyye svoystva elastomernykh kompozitsiy / I.A. Novakov, S.I. Vol'fson, O.M. Novopol'tseva. Moskva.: Akademkniga, 2006. – 332 s.
7. Dogadkin B.A. *Khimiya elastomerov* / B.A. Dogadkin, A.A. Dontsov, V.A. Shershnev. M.: Khimiya, 1981. – 376 s.
8. Ismail H., Ahmad Z., Mohd Ishak Z.A. / Effect of a quaternary ammonium salt on the properties of carbon black filled natural rubber compounds // *Polymer International*. 2001. V. 50. - P. 612-618.

Pham Kim Dao, D. A. Gorkovenko, A. N. Gaidadin, V. A. Navrotskiy

EFFECT OF POLY(DIALLYLDIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE) ON VULCANIZATION OF NATURAL RUBBER AND NATURAL RUBBER/ POLYVINYL CHLORIDE BLEND

Volgograd State Technical University

Abstract: The influence of poly(diallyldimethylammonium chloride) on vulcanization of natural rubber and its mixture with polyvinyl chloride was studied. It was found that the presence of polyelectrolyte in NR decreases the induction period of vulcanization.

Keywords: vulcanization kinetics, natural rubber, poly(diallyldimethylammonium chloride), polyvinyl chloride.

УДК 669.053 : 661.183.1

*К. Х. Хакимболатова, К. Т. Серикбаева, Е. Е. Ергожин, Т. К. Чалов, А. И. Никитина***СОРБЦИЯ ИОНОВ МОЛИБДЕНА (VI) АНИОНИТАМИ
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА****АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова»,****г. Алматы, Республика Казахстан**

E-mail: ics_kamila@mail.ru

К эффективным способам выделения и концентрирования молибдена из сточных вод относятся ионный обмен и сорбция. Поликонденсацией эпоксидных соединений и полиэтиленimina синтезированы макропористые слабоосновные аниониты, которые, благодаря наличию в их структуре атомов N и O с неподеленными парами электронов, обладают, наряду с анионообменными свойствами, комплексообразующей способностью. В качестве исходных веществ для синтеза анионитов использовали эпоксидированный виниловый эфир моноэтаноламина, аллилглицидиловый эфир и полиэтиленимин или глицидилпроизводное бензиламина, аллилглицидиловый эфир и полиэтиленимин. Данные электронной микроскопии показывают, что синтезированные аниониты имеют развитую складчатую поверхность, пронизанную множеством макропор, размеры которых колеблются в широких пределах, достигая максимальных значений 1,953–8,677 мкм.

В статических условиях изучена сорбция ионов молибдена (VI) новыми анионитами на основе эпоксидных соединений и полиэтиленimina. Исследовано влияние концентрации и pH модельных растворов молибдата натрия, а также времени их контакта с анионитами на их сорбционные характеристики. Установлено, что синтезированные аниониты обладают высокими кинетическими и сорбционными свойствами. Обменная емкость при извлечении молибдат-ионов из раствора Na_2MoO_4 , содержащего 1,728 г/л молибдена и имеющего pH 2,3, достигает 460,8–499,2 мг Мо/г, а равновесное состояние при этом устанавливается за 0,5–3,0 ч. Поглощающая способность синтезированных нами новых макропористых анионитов значительно выше, чем у известных и промышленных образцов анионообменников. Благодаря высоким сорбционным и кинетическим характеристикам они могут быть использованы для удаления ионов молибдена (VI) из сточных вод в гидрометаллургической промышленности.

Ключевые слова: сорбция, ионы молибдена (VI), анионит, сорбционная емкость.

Необходимость развития производства и непрерывного расширения методов получения молибдена обусловлена все возрастающей потребностью в этом металле с уникальными свойствами [1]. Его производство в основном осуществляется за счет переработки концентратов, полученных при фильтрации молибденовых руд. Растворы и пульпы электровыщелачивания некондиционных молибденсодержащих концентратов являются многокомпонентными системами [2]. Для извлечения молибдена из растворов и сбросных вод используют осаждение в виде его неорганических и органических соединений. Однако эти методы требуют большего расхода реагентов и связаны с большими потерями металла при фильтровании. Это приводит к многократному повторению операций и усложняет технологический процесс. Большие количества молибдена теряются при получении и обработке сплавов. Сжигание жидкого щелочного отхода производства оксида пропилен в ОАО «Нижнекамскнефтехим» исключает из материального оборота до 35 т/год дорогого и дефицитного молибдена и влечет образование значительных вредных выбросов [3]. Несмотря на то что в малых количествах он необходим для нормального развития растительных и животных организмов, в повышенных

концентрациях молибден токсичен и по степени опасности относится ко второму классу наряду с кобальтом, никелем, медью и хромом [4]. Соединения молибдена попадают в поверхностные воды в результате выщелачивания их из экзогенных минералов, содержащих молибден. Он попадает также в окружающую среду со сточными водами обогатительных фабрик и предприятий цветной металлургии.

К эффективным способам его выделения и концентрирования из сточных вод относятся ионный обмен и сорбция [5]. Ионный обмен нашел широкое применение в гидрометаллургии, например, при извлечении молибдена из растворов и пульп, образующихся в процессе разложения молибденитовых концентратов и промпродуктов азотной кислотой либо при содовом выщелачивании сырья [6]. В последние годы для извлечения молибдена из многокомпонентных систем применяются сорбционные методы с использованием различных марок ионитов [2]. При этом в качестве сорбента на большинстве предприятий использовался анионит ВП-1п, производство которого в настоящее время остановлено. В связи с этим актуальным является разработка новых доступных ионитов, приближающихся по своим свойствам к аниониту ВП-1п и способных заменить его в гидрометаллургии молибдена.

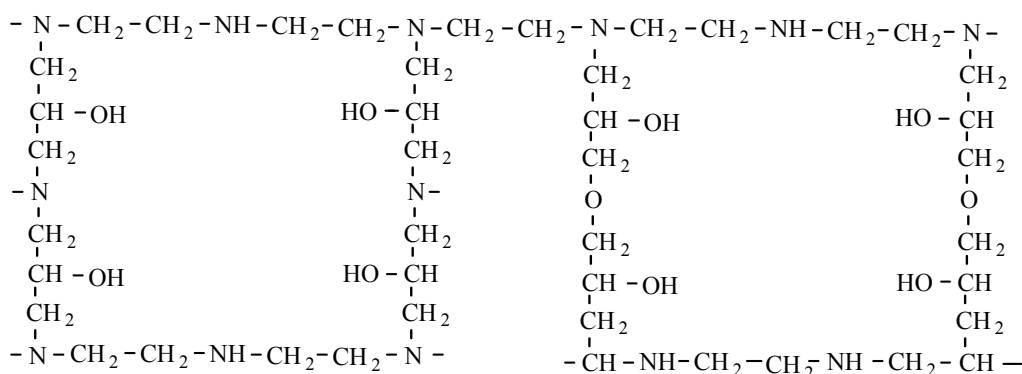
Поликонденсацией эпоксидных соединений и полиэтиленimina нами синтезированы макропористые слабоосновные аниониты, которые, благодаря наличию в их структуре атомов N и O с неподеленными парами электронов, обладают наряду с анионообменными свойствами комплексобразующей способностью.

Цель работы – изучение сорбции ионов молибдена (VI) из модельных растворов молибдата натрия новыми анионитами на основе эпоксидных соединений и полиэтиленimina.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

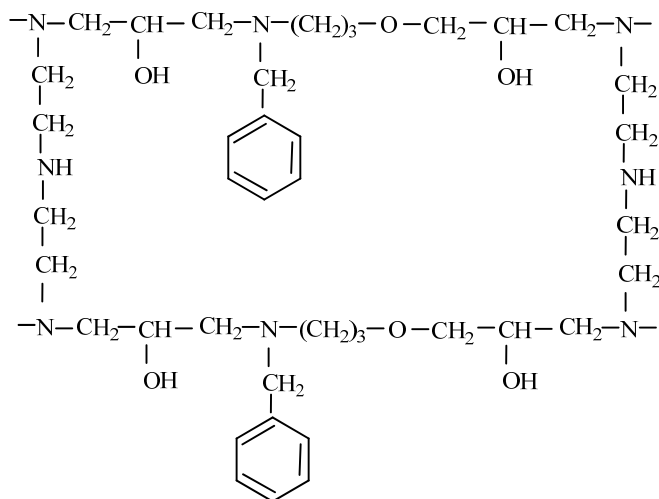
Анионит ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ синтезировали поликонденсацией оксидированного ви-

нилового эфира моноэтаноламина, аллилглицидилового эфира и полиэтиленimina при массовом соотношении ЭВЭМЭА : АГЭ : ПЭИ, равном 1 : 1 : 2,5, температуре 75 °С и продолжительности 2 ч, с последующим отверждением реакционной массы при температуре 110 °С в течение 48 ч [7]. Затем ее измельчали, просеивали и получали ионит с размерами частиц 0,5–1,0 мм. Методом потенциометрического титрования было установлено, что ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ в ОН-форме является слабоосновным анионитом и имеет статическую обменную емкость по 0,1 н раствору HCl 14,7 мг-экв/г. Его структуру можно представить следующем образом:



Анионит ГБА-АГЭ-ПЭИ синтезировали поликонденсацией глицидилпроизводного бензиламина (ГБА), аллилглицидилового эфира (АГЭ) и полиэтиленimina (ПЭИ) [8]. Сначала получали глицидилпроизводное бензиламина (ГБА) эпексидированием бензиламина (БА) эпихлоргидрином (ЭХГ) в присутствии едкого натра при температуре 50 °С в течение 6 ч. Содержание эпексидных групп в нем равняется 31,7 %. Затем проводили его конденсацию с АГЭ и ПЭИ в растворе диметилформаида при массовом соотношении ГБА:АГЭ:ПЭИ,

равном 1:1:2, температуре 65–70 °С и продолжительности 4–5 ч, после чего форконденсат отверждали при температуре 100–110 °С в течение 60 ч. Затем полимер измельчали и просеивали до размеров частиц 0,5–1,0 мм, переводили из Cl⁻ в ОН⁻ форму обработкой 5 %-ным раствором NaOH, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали в вакуум-сушильном шкафу. В результате был получен слабоосновный анионит ГБА-АГЭ-ПЭИ пространственной структуры



со статической обменной емкостью по 0,1 н раствору HCl 4,8 мг-экв/г.

Сорбцию ионов молибдена (VI) анионитами ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ и ГБА-АГЭ-ПЭИ в ОН-форме изучали в статических условиях при соотношении сорбент : раствор, равном 1 : 400, комнатной температуре 20 ± 2 °С, варьируя концентрацию ионов молибдена в растворах Na_2MoO_4 от 0,216 до 2,016 г/л и изменяя их кислотность в пределах рН от 1,0 до 8,3 добавлением 0,1н растворов H_2SO_4 или NaOH . Продолжительность контакта сорбента с растворами составляла от 0,5 ч до 7 сут. Для приготовления модельных растворов использовали соль Na_2MoO_4 квалификации «х.ч».

Сорбционную емкость (СЕ) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентраций растворов, которые определяли методом классической полярографии на фоне 0,5 н H_2SO_4 по волне восстановления Mo^{6+} ($E_{1/2} = -0,27$ В). Полярограммы снимали на универсальном полярографе ПУ-1 в термостатирован-

ной ячейке при температуре $25 \pm 0,5$ °С, используя ртутный капающий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 минут. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Структуру поверхности анионитов исследовали методом электронной микроскопии на сканирующем микроскопе JSM 6510LA фирмы JEOL (Япония) при разрешающей способности микроскопа $30 \text{ \AA} \cdot \text{см}^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сродство анионитов к ионам металлокомплексобразователей зависит от их пористости и электронодонорной способности функциональных групп [9]. На рис. 1, 2 изображена морфология поверхности анионитов ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ и ГБА-АГЭ-ПЭИ.

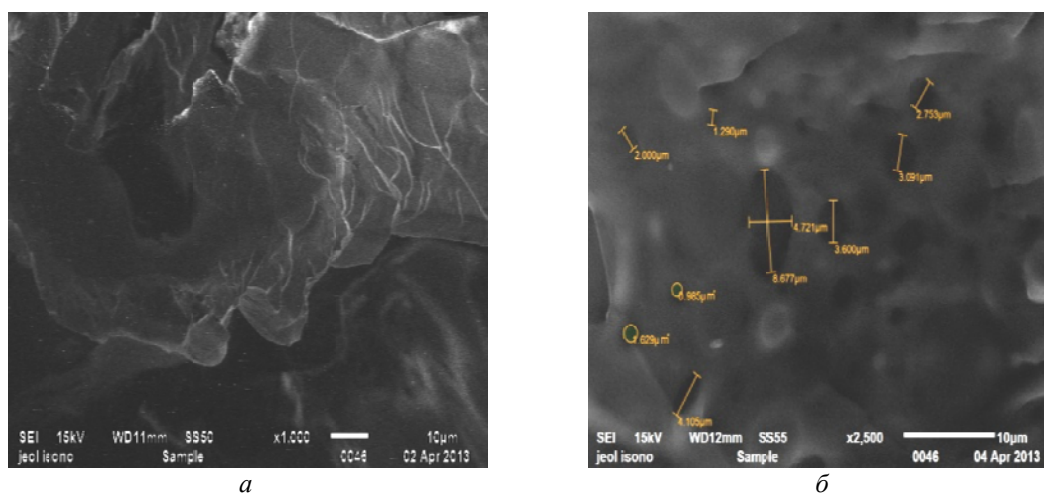


Рис. 1. Микроструктура поверхности анионита ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ

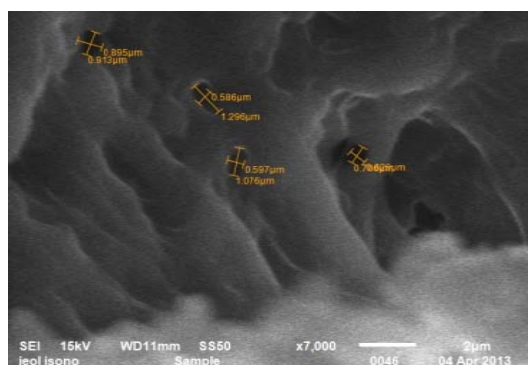


Рис. 2. Микроструктура поверхности анионита ГБА-АГЭ-ПЭИ

Данные электронной микроскопии показывают, что аниониты ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ

и ГБА-АГЭ-ПЭИ имеют развитую складчатую поверхность, пронизанную множеством макропор, размеры которых колеблются в широких пределах: для ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ от 0,985 до 8,677 мкм (рис. 1) и для ГБА-АГЭ-ПЭИ от 0,246 до 1,953 мкм (рис. 2). Следовательно, аниониты ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ и ГБА-АГЭ-ПЭИ являются макропористыми.

Сорбционные и кинетические свойства анионитов ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ и ГБА-АГЭ-ПЭИ исследовали в статических условиях (рис. 3–5). Было проведено изучение влияния концентрации модельных растворов Na_2MoO_4 на СЕ анионитов ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ и ГБА-АГЭ-ПЭИ и получены их изотермы сорбции (рис. 3).

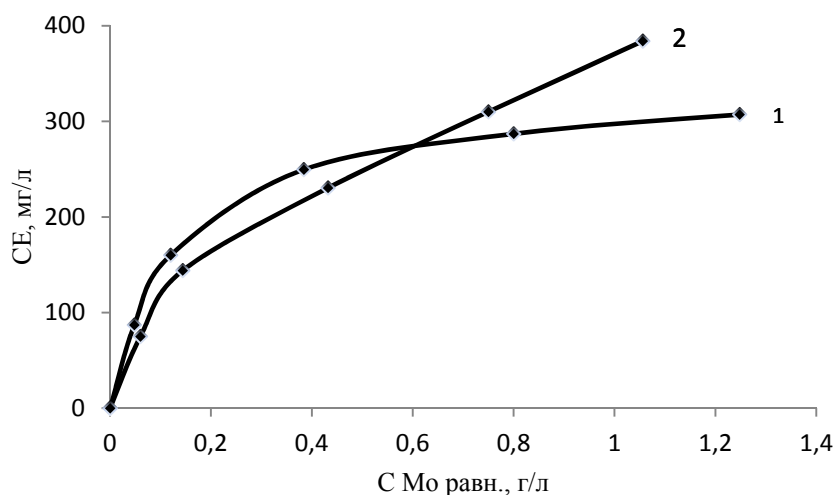


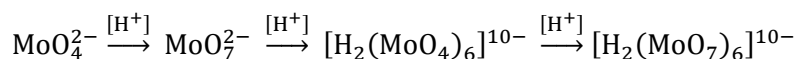
Рис. 3. Изотермы сорбции ионов Mo^{6+} анионитами ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ (1) и ГБА-АГЭ-ПЭИ (2). Продолжительность контакта 7 суток

С повышением содержания ионов молибдена в исходных растворах Na_2MoO_4 от 0,216 до 2,016 г/л СЕ анионита ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ возрастает с 67,2 до 307,2 мг Мо/г, а СЕ анионита ГБА-АГЭ-ПЭИ увеличивается с 62,4 до 384,0 мг Мо/г. Из рис. 3 видно, что при извлечении ионов молибдена из растворов Na_2MoO_4 , содержащих 0,216–1,008 г/л молибдена, поглощающая способность анионита ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ выше, чем у ГБА-АГЭ-ПЭИ. Однако из более концентрированных растворов последний извлекает ионы молибдена лучше, чем анионит ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ.

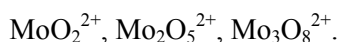
Характер взаимодействия комплексных ионов MoO_4^{2-} с подвижными группами каркаса ионитов зависит от их состояния в растворе в данных условиях проведения реакции [10]. Одним из определяющих факторов, влияющих на сорбцию ионов металлов, для ряда сор-

бентов является кислотно-основная характеристика растворов. Известно, что в зависимости от величины рН шестивалентный молибден может находиться в виде различных ионов. Например, молибден в солянокислых растворах образует соединения различного состава и заряда [2]. Установлено, что при концентрации HCl 0,3 моль образуются ионы MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_6\text{O}_{24}^{4-}$, $\text{Mo}_8\text{Cl}_{26}^{4-}$ и комплексы $[\text{MoO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, MoO_2Cl_3 , MoO_2Cl_5 . При рН 5 в основном образуется ион $\text{Mo}_7\text{O}_4^{6-}$ [1].

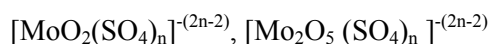
В водных растворах молибден склонен к полимеризации, степень которой определяется кислотностью раствора [11]. Процесс полимеризации при подкислении раствора происходит через ряд стадий, от простых ионов молибдата до высоко полимеризованных анионов полимолибденовых кислот и достигает максимального значения при рН 1,5:



Дальнейшее повышение кислотности раствора приводит к деполимеризации анионных комплексов и к образованию катионных форм молибдена:



В сернокислых средах имеет место образование полимеризованных анионных сульфатных комплексов вида:



Способность молибдена образовывать анионные комплексы в слабо- и сильноокислых сернокислотных средах обеспечивает хорошее извлечение его с помощью анионитов в широкой области концентрации H_2SO_4 (от рН 5 до концентрации серной кислоты, равной 1М).

Изучена зависимость СЕ анионитов ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ и ГБА-АГЭ-ПЭИ от кислотности модельных растворов Na_2MoO_4 (рис. 4).

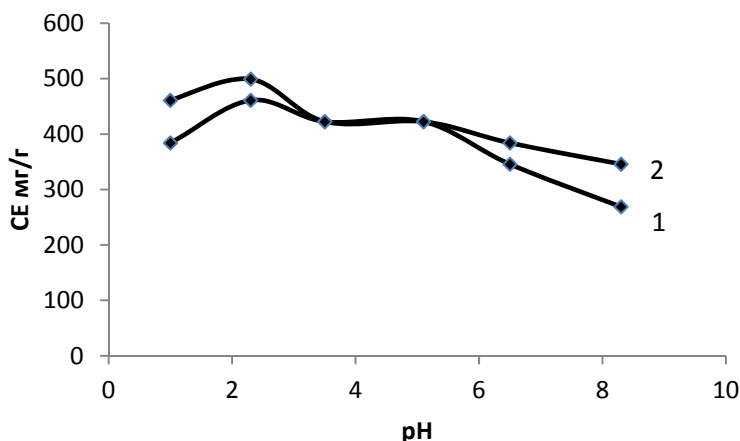
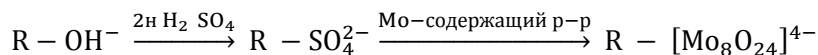


Рис. 4. Зависимость сорбции ионов Mo^{6+} анионитами ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ (1) и ГБА-АГЭ-ПЭИ (2) от pH растворов Na_2MoO_4 ($C_{\text{Mo}}=1,728$ г/л., продолжительность контакта 7 суток)

Как видно из рис. 4, с понижением кислотности растворов Na_2MoO_4 СЕ анионитов ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ и ГБА-АГЭ-ПЭИ уменьшается. Максимальные значения СЕ наблюдаются при pH 2,3 и составляют соответственно

460,8 и 499,2 мг Мо/г.

Процесс сорбции ионов молибдена (VI) на анионитах из сернокислотных молибден содержащих растворах можно выразить схемой ионного обмена [6]:



Из рис. 5, где представлена зависимость СЕ анионитов ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ и ГБА-АГЭ-ПЭИ от времени их контакта с раствором Na_2MoO_4 (pH 2,3, $C_{\text{Mo}}=1,728$ г/л), следует, что

равновесие устанавливается для ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ за 0,5 ч, для ГБА-АГЭ-ПЭИ за 3 ч. Следовательно, данные анионообменники обладают высокими кинетическими свойствами.

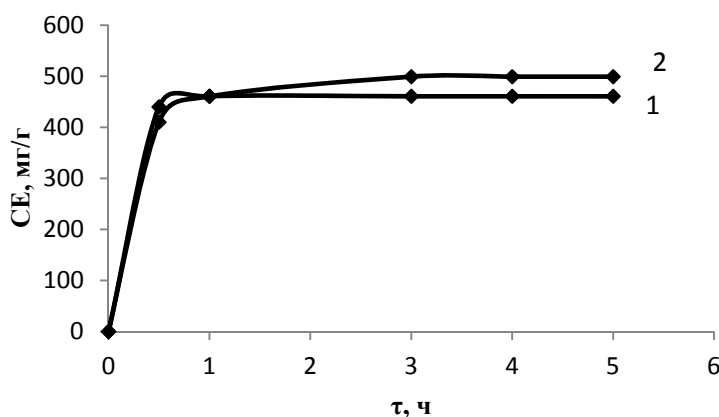


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции ионов Mo^{6+} анионитами ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ (1) и ГБА-АГЭ-ПЭИ (2) из раствора Na_2MoO_4 ($C_{\text{Mo}} = 1,728$ г/л, pH 2,3)

При изучении процесса извлечения ионов молибдена комплексобразующим анионитом, полученным из тиомочевины, эпихлоргидрина и меламина (Т-ЭХГ-М), установлено, что хотя он и превосходит по скорости сорбции про-

мышленный анионит АН-2Ф, кинетика сорбции молибдена имеет замедленный характер, а скорость ионного обмена лимитируется внутренней диффузией [12]. При этом статическая обменная емкость молибдат-иона за 0,5 суток на

анионите Т-ЭХГ-М составляет 275 мг/г, на анионите АН-2Ф – 262 мг/г. На синтезированных анионитах ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ и ГБА-АГЭ-ПЭИ за 0,5 ч она достигает соответственно 460,8 мг Мо/г (768,2 мг MoO_4^{2-} /г) и 422,4 мг Мо/г (704,2 мг MoO_4^{2-} /г). СЕ макропористого промышленного анионита АМ-2б при извлечении ионов молибдена (VI) из растворов Na_2MoO_4 , содержащих 257 мг/дм³ молибдена и имеющих рН 6–9, достигает 16,16–16,95 мг/г, а степень извлечения – 62,7–65,8 % [13]. Исследование сорбции ионов молибдена (VI) хелатообразующим сорбентом на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом, модифицированного п-фенилендиамином, из раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, содержащего $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л (0,576 г/л) ионов молибдена (VI), установлено, что его СЕ составляет 120 мг/г [14]. При извлечении ионов Mo^{6+} из раствора Na_2MoO_4 с их концентрацией 0,504 г/л СЕ анионитов ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ и ГБА-АГЭ-ПЭИ выше и равняется соответственно 153,6 и 144,0 мг/г.

Выводы

Установлено, что поглощающая способность синтезированных нами новых макропористых анионитов ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ и ГБА-АГЭ-ПЭИ значительно выше, чем у известных и промышленных образцов анионообменников. Благодаря высоким сорбционным и кинетическим характеристикам они могут быть использованы для удаления ионов молибдена (VI) из сточных вод в гидрометаллургической промышленности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Умаррахунов, М. Х. Сорбция молибдена (VI) из растворов минеральных солей / М. Х. Умаррахунов, У. А. Садыкова, Г. А. Ходжаева // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85. – № 2. – С. 391–393.
2. Умаррахунов, М. Х. Сорбция молибдена (VI) ионитами из растворов соляной кислоты / М. Х. Умаррахунов, У. А. Садыкова, Г. А. Ходжаева // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84. – № 5. – С. 991–992.
3. Самодуров, В. М. Эффективность многоступенчатого извлечения молибдена и хрома сильноосновными анионитами из отхода производства оксида пропилен / В. М. Самодуров, В. Н. Клушин // Успехи в химии и хим. технол. – 2014. – Т. 28. – № 5. – С. 62–65.
4. Мирзаева, Х. А. Тест-метод определения молибдена (VI) в объектах окружающей среды / Х. А. Мирзаева, У. Г. Бюрниева // Вестник Дагест. гос. ун-в. – 2015. – Т. 30. – Вып. 1. – С. 87–92.
5. Ергожин, Е. Е. Органоминеральные сорбенты и полифункциональные системы на основе природного алюмосиликатного и угольно-минерального сырья / Е. Е. Ергожин, А. М. Акимбаева // Алматы: 2007. – 373 с.
6. Богданова, Н. Ф. Сорбция молибдена анионитами из модельных и промышленных растворов / Н. Ф. Богданова, Д. А. Фролова // Вестник СПбГУ. – 2012. – Сер. 4. – Вып. 1. – С. 96–101.
7. Inn. pat. RK № 26902. МПК⁸ C02F 1/42; C07C 39/08. Анионит на основе винилового эфира моноэтанолamina, аллилглицидилового эфира и полиэтиленимина / Ергожин Е. Е., Чалов Т. К., Ковригина Т. В., ХакиMBOLATOVA К. Х., Серикбаева К. Т., Никитина А. И.; заявл. 19.11.12; опубл. 15.05.13, Бюл. № 5.
8. ХакиMBOLATOVA, К. Х. Синтез макропористого анионита на основе глицидилпроизводного бензиламина, аллилглицидилового эфира и полиэтиленимина / К. Х. ХакиMBOLATOVA, Е. Е. Ергожин, Т. К. Чалов, А. И. Никитина // Развитие науки и техники. – 2015. – № 4. – С. 68–71.
9. Салдадзе, К. М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова-Валова. – М.: Химия, 1980. – 336 с.
10. Умаррахунов, М. Х. Сорбция молибдена (VI) из растворов минеральных солей / М. Х. Умаррахунов, У. А. Садыкова, Г. А. Ходжаева // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85. – № 4. – С. 792–793.
11. Ласкорин, Б. Н. Извлечения молибдена и ванадия из серной кислоты растворов твердыми и жидкими анионитами и активированными углями / Б. Н. Ласкорин, А. Г. Маурина, Р. А. Свиридова // Ионные сорбенты в промышленности / Под ред. К. В. Чмутова. – М.: Изд-во АН ССР, 1963. – С. 124–131.
12. Эшкурбонов, Ф. Б. Изучение кинетики сорбции молибдена комплексообразующим анионитом / Ф. Б. Эшкурбонов, А. Т. Джалилов // Инновации в науке: сб. ст. по матер. XXVII междунар. науч.-практ. конф. – Новосибирск: СибАК, 2013. – № 11(24). – С. 41–46.
13. Воропанова, Л. А. Сорбция анионов рения (VII), молибдена (VI) и вольфрама (VI) из водных растворов на анионитах марок АМП и АМ-2б / Л. А. Воропанова, П. А. Гагиева // Вестник Владикавказского научного центра. – 2014. – Т. 14. – № 4. – С. 42–46.
14. Алиева, Р. А. Концентрирование и определение молибдена (VI) в морской воде / Р. А. Алиева, К. С. Абдуллаева, Ф. Н. Бахманова, С. З. Гамидов, Дж. И. Мирзаев, Ф. М. Чырагов // Экология и промышленность России. – 2015. – Т. 19. – № 11. – С. 61–63.

REFERENCES

1. Umarahunov M.H., Sadykova U.A., Hodzhaeva G.A. Sorbcija molibdena (VI) iz rastvorov mineral'nyh solej // Zhurn. fiz. himii. – 2011. – Т. 85. – № 2. – С. 391–393.
2. Umarahunov M.H., Sadykova U.A., Hodzhaeva G.A. Sorbcija molibdena (VI) ionitami iz rastvorov soljanoy kisloty // Zhurn. fiz. himii. – 2010. – Т. 84. – № 5. – С. 991–992.
3. Samodurov V.M., Klushin V.N. Jefferktivnost' mnogostupenchatogo izvlechenija molibdena i hroma sil'noosnovnymi anionitami iz othoda proizvodstva oksida propilena // Uspehi v himii i him. tehnol. – 2014. – Т. 28. – № 5. – С. 62–65.
4. Mirzaeva H. A., Bjurnieva U. G. Test-metod opredelenija molibdena (VI) v ob#ektah okruzhajushhej sredy // Vestnik Dagest. gos. univ. – 2015. – Т. 30. – Вып. 1. – С. 87–92.
5. Ergozhin E.E., Akimbaeva A.M. Organomineral'nye sorbenty i polifunkcional'nye sistemy na osnove prirodnoho aljumosilikatnogo i ugol'no-mineral'nogo syr'ja // Almaty: 2007. – 373 s.
6. Bogdanova N.F., Frolova D.A. Sorbcija molibdena anionitami iz model'nyh i promyshlennyh rastvorov // Vestnik SPbGU. – 2012. – Ser. 4. – Вып. 1. – С. 96–101.
7. Inn. pat. RK № 26902. МПК⁸ S02F 1/42; S07S 39/08. Anionit na osnove vinilovogo jefira monojetanolamina, allilglicidilovogo jefira i polijetilenimina / Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Hakimbatova K.H., Serikbaeva K.T., Nikitina A.I.; zajavl. 19.11.12; opubl. 15.05.13, Bjul. № 5.

8. Hakimbolatova K.H., Ergozhin E.E., Chalov T.K., Nikitina A.I. Sintez makroporistogo anionita na osnove glicidil-proizvodnogo benzilamina, allilglicidilovogo jefira i polijetilenimina // Razvitie nauki i tehniki. – 2015. – №4. – S. 68-71.

9. Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. Komplekso-brazujushhie ionity (kompleksity). M: Himija, 1980. – 336 s.

10. Umarahunov M.H., Sadykova U.A., Hodzhaeva G.A. Sorbcija molibdena (VI) iz rastvorov mineral'nyh solej // Zhurn. fiz. himii. – 2011. – T. 85. – № 4. – S.792-793.

11. Laskorin B.N., Maurina A.G., Sviridova R.A. Izvlechenija molibdena i vanadija iz sernoj ikslyh rastvorov tverdymi i zhidkimi anionitami i aktivirovannymi ugljami // Ionnye sorbenty v promyshlennosti / Pod red. K.V. Chmutova. – M: Izd-vo AN SSR, 1963. – S.124-131.

12. Jeshkurbonov F.B., Dzhililov A.T. Izuchenie kinetiki sorbcii molibdena kompleksobrazujushhim anionitom // Innovacii v nauke: sb. st. po mater. XXVII mezhdunar. nauch.-prakt. konf. – Novosibirsk: SibAK, 2013. – № 11(24). – S.41-46.

13. Voropanova L.A., Gagieva P.A., Sorbcija anionov renija (VII), molibdena (VI) i vol'frama (VI) iz vodnyh rastvorov na anionitah marok AMP iAM-2b // Vestnik Vladikavkazskogo nauchnogo centra. – 2014. – T. 14. – № 4. – S.42-46.

14. Alieva R.A., Abdullaeva K.S., Bahmanova F.N., Gamidov S.Z., Mirzai Dzh.I., Chyragov F.M. Koncentrirovanie i opredelenie molibdena (VI) v morskoy vode. // Jekologija i promyshlennost' Rossii. – 2015. – T. 19. – №11. – S.61-63.

K. K. Khakimbolatova*, K. T. Serikbaeva, E. E. Ergozhin, T. K. Chalov, A. I. Nikitina

SORPTION OF MOLYBDENUM (VI) IONS BY ANIONITES ON THE BASE OF EPOXY COMPOUNDS AND POLYETHYLENEIMINE

JSC «Institute of Chemical Sciences named by A.B. Bekturov», Almaty, The Republic of Kazakhstan

Abstract. The effective methods for isolating and concentrating molybdenum from waste water include ion exchange and sorption. Polycondensation of epoxy compounds and polyethyleneimine we synthesized macroporous weakly basic anion exchangers, which, due to the presence of N and O atoms in their structure with unshared electron pairs, possess, along with anion-exchange properties, a complexing ability. As the starting materials for the synthesis of anion exchangers, epoxidized vinyl ether monoethanolamine, allyl glycidyl ether and polyethyleneimine or glycidyl benzylamine derivative, allyl glycidyl ether and polyethyleneimine were used. Electron microscopy data show that the synthesized anion exchangers have a developed folded surface, permeated with a number of macropores, the dimensions of which vary widely, reaching the maximum values of 1.953-8.677 μm .

Under static conditions, the sorption of molybdenum (VI) ions by new anion exchangers based on an epoxy compound and polyethyleneimine has been studied. The influence of concentration and pH of model solutions of sodium molybdate, as well as the time of their contact with anion exchangers on their sorption characteristics, was studied. It was established that synthesized anion exchangers possess high kinetic and sorption properties. The exchange capacity for the recovery of molybdate ions from a solution of Na_2MoO_4 containing 1.728 g / l molybdenum and having a pH of 2.3 reaches 460.8–499.2 mg Mo / g, and the equilibrium state is then set to 0.5–3.0 h. The absorbing capacity of the new macroporous anion exchangers synthesized by us is much higher than in the known and industrial samples of anion exchangers. Due to their high sorption and kinetic characteristics, they can be used to remove molybdenum (VI) ions from wastewater in the hydrometallurgical industry.

Keywords: sorption, ions of molybdenum (VI), anion exchanger, sorption capacity.

УДК 541.64

Ф. С. Радченко¹, А. С. Озерин¹, О. А. Кротикова²

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ИОДИДА СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СЛАБЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ, К ПРОЦЕССУ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ

¹ Волгоградский государственный технический университет

² ООО «Интесмо» (г. Волгоград)

E-mail: radchenko@vstu.ru

Изучено строение адсорбционных слоев, образованных полиакриловой кислотой и полиэтиленимином на поверхности частиц AgI, а также влияние природы слабого полиэлектролита, адсорбированного на поверхности частиц, на устойчивость поверхностных атомов серебра к процессу фотовосстановления. Показано, что полиакриловая кислота и полиэтиленимин образуют на поверхности частиц AgI сплошные аморфные слои, препятствующие дальнейшему росту частиц. Установлено, что поверхностные атомы серебра частиц AgI, стабилизированных полиэтиленимином, не подвержены процессу фотовосстановления даже при длительном нахождении на свету, а при использовании в качестве стабилизатора полиакриловой кислоты происходит фотовосстановление поверхностных атомов серебра.

Ключевые слова: полиэтиленимин, полиакриловая кислота, частицы йодида серебра

Введение

В последнее десятилетие количество исследований, связанных с получением и использованием материалов и реагентов на основе дисперсий галогенидов серебра, неуклонно возрастает. Дисперсии наноразмерных частиц галогенидов серебра и материалы на их основе обладают уникальными свойствами и находят широкое применение в качестве высокоселективных катализаторов, мембран, сенсоров, материалов с нелинейно-оптическими, фотолюминесцентными и электрическими свойствами, а также материалов для медицины и биотехнологии [1–15]. Большинство уникальных свойств таких композитов определяются как размерными характеристиками, так и химическим составом частиц твердой фазы. Следует отметить, что дисперсии наноразмерных частиц галогенидов серебра, являясь лиофобными золями, агрегативно- и седиментационно неустойчивы и нуждаются в стабилизации. В качестве стабилизаторов широкое применение находят полимеры, способные адсорбироваться на поверхности частиц, образуя защитный полимерный экран. Помимо этого, существует и другая проблема, связанная с тем, что ионы серебра, рас-

положенные на поверхности частиц, подвержены реакции фотолиза, которая в свою очередь может катализироваться функциональными группами, входящими в состав макромолекул полимеров [16].

Поэтому поиск полимеров, являющихся хорошими стабилизаторами водных дисперсий галогенидов серебра, и при этом препятствующих протеканию процессов фотовосстановления, является актуальной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали линейный полиэтиленмин ($M_w = 25000$, Alfa Aesar, США), полиакриловую кислоту – 35 %-ный водный раствор ($M_w = 250000$, Aldrich, Германия), нитрат серебра ($AgNO_3$, 99,9995 %, Alfa Aesar, США), йодид калия (KI, 99,998 %, Alfa Aesar, США) без дополнительной очистки. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду.

Водные дисперсии наноразмерных частиц AgI стабилизированных ПАК и ПЭИ получали по методикам, описанным в работах [17, 18]. Итоговые концентрации и соотношения компонентов дисперсий представлены в таблице.

Концентрации и соотношения компонентов водных дисперсий иодида серебра

Полиэлектролит	Концентрация полиэлектролита, осново-моль/л	$[Ag^+]/[звено\ ПЭ]$	$[I^-]/[Ag^+]$
ПАК	0,005	0,8	0,6
ПЭИ	0,005	0,36	0,6

Полученные дисперсии выдерживались на свету (при естественном освещении) в течении одного месяца.

Просвечивающая растровая электронная микроскопия в светлом и темном поле с регистрацией высокоугловых рассеянных электронов (ПРЭМ, HAADF-метод), а также энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDXS) проводилась с использованием просвечивающего электронного микроскопа TITAN 80-300 TEM/STEM (FEI, США) с корректором сферической абберации зонда в режимах светлого (BF TEM) и темного (DF TEM) поля. При работе в режиме сканирования (STEM), для получения Z-контрастных изображений, использовался высокоугловой кольцевой детектор рассеянных электронов (HAADF). Ускоряющее напряжение – 300 кВ. Приготовление образцов осуществлялось путем нанесения водной дис-

персии AgI, на микродырчатую углеродную пленку (Lacey carbon), размещенную на стандартной медной подложке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микрофотографии частиц AgI, полученных методом псевдоматричного синтеза в присутствии ПАК и ПЭИ представлены на рис. 1.

На микрофотографиях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, хорошо видно наличие у частиц AgI кристаллической решетки (областей с параллельным расположением атомных плоскостей). Также вокруг частиц AgI можно наблюдать плотную аморфную полимерную оболочку, которая полностью экранирует поверхность частицы, препятствуя дальнейшему ее росту, как за счет химической конденсации, так и за счет агрегации.

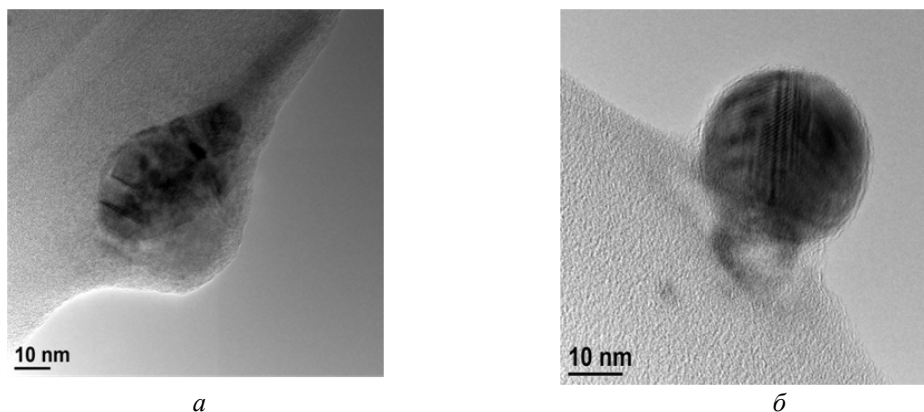


Рис. 1. Микрофотографии, полученные методом HR TEM:
a – в присутствии ПАК и *б* – в присутствии ПЭИ

Для определения устойчивости ионов серебра на поверхности частиц AgI к фотовосстановлению образцы частиц, стабилизированных ПАК и ПЭИ, выдерживали на свету в течение месяца, а затем исследовали методом темнопольной просвечивающей растровой электронной микроскопии с регистрацией высокоугловых рассеянных электронов (HAADF-метод), а также методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDXS).

органические частицы отображаются областями с более светлым контрастом.

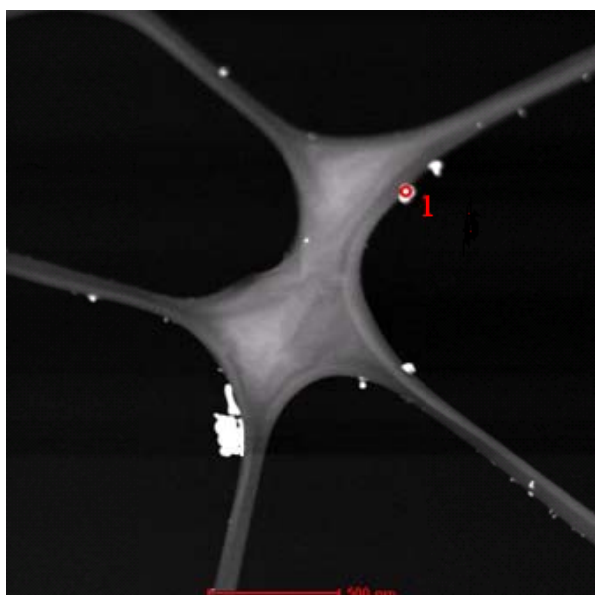


Рис. 2. Изображения частиц AgI, стабилизированных ПАК, полученные методом темнопольной просвечивающей растровой электронной микроскопии

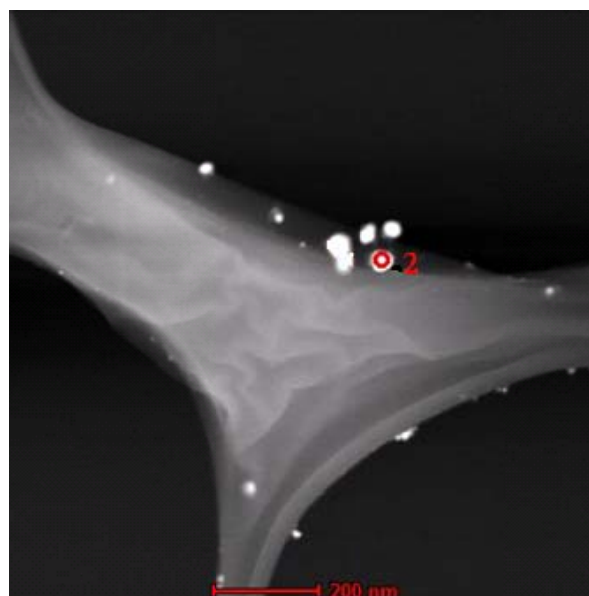


Рис. 3. Изображения частиц AgI, стабилизированных ПЭИ, полученные методом темнопольной просвечивающей растровой электронной микроскопии

Цифрами на рис. 2, 3 обозначены частицы, для которых методом EDXS были получены спектры, представленные на рис. 4 и 5.

Анализ данных EDXS-спектроскопии показал, что в анализируемых частицах содержатся атомы меди, серебра и йода. Присутствие в составе частиц меди обусловлено тем, что стандартная сетка для нанесения образца для ПЭМ сделана из этого материала.

На рис. 2 и 3 представлены микрофотографии в темном поле частиц AgI, полученных в присутствии ПАК и ПЭИ, соответственно. В отличие от обычных изображений, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, в темнопольной просвечивающей растровой электронной микроскопии неор-

Содержание йода в частицах AgI, полученных в присутствии ПЭИ, составляет 37 атомн. %, а серебра – 63 атомн. %, что соответствует мольному соотношению [I]/[Ag] в частице равному 0,58 и хорошо коррелирует с составом исходной смеси компонентов $Z=[I]/[Ag]=0,6$.

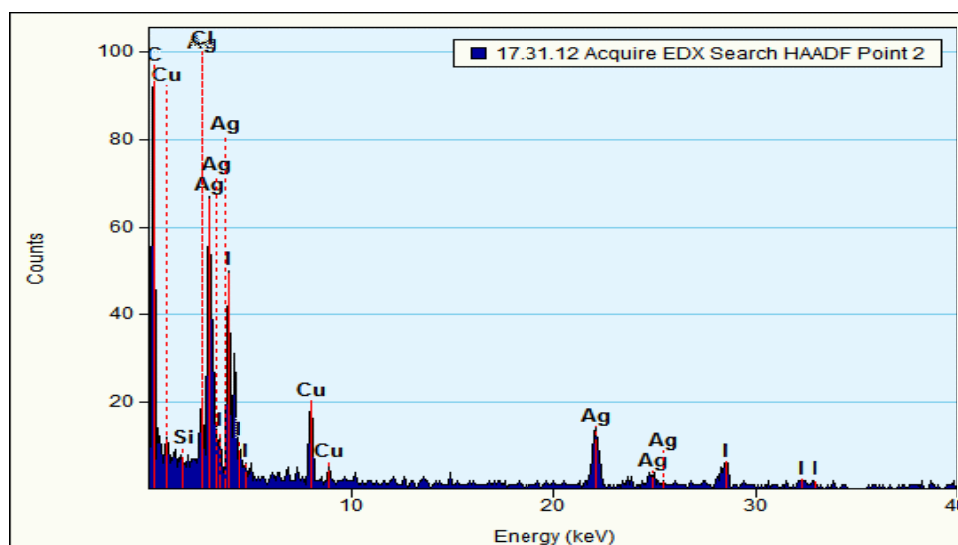


Рис. 4. EDX-спектр частицы AgI, стабилизированной ПАК

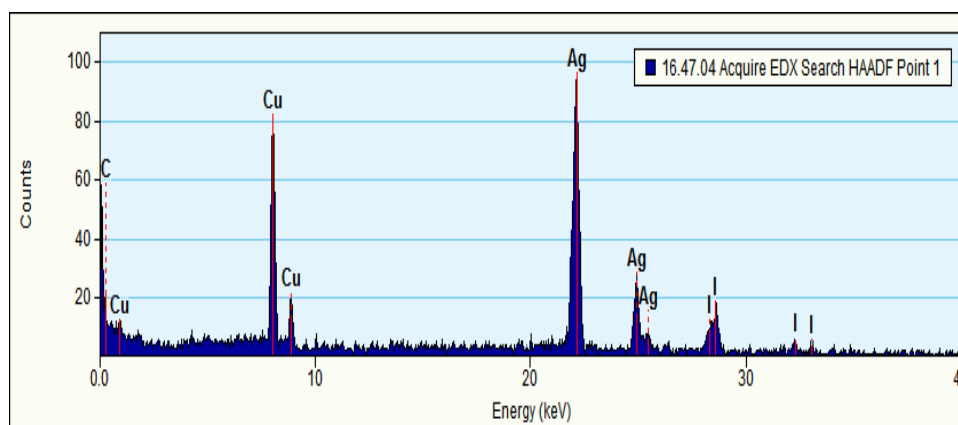


Рис. 5. EDX-спектр частицы AgI, стабилизированной ПЭИ

Содержание йода и серебра в частицах AgI, полученных в присутствии ПАК, составляет 23 атомн. % и 77 атомн. %, соответственно. Таким образом, молярное соотношение [I]/[Ag] в частице равно 0,3, что вдвое ниже исходного соотношению компонентов в смеси, а, следовательно, ионы серебра на поверхности частицы подвержены фотовосстановлению.

Выводы

1. В условиях псевдоматричного синтеза частиц AgI в присутствии ПАК или ПЭИ макромолекулы слабых полиэлектролитов, адсорбируясь на поверхности частиц, образуют плотную аморфную оболочку, которая полностью экранирует поверхность частицы, препятствуя дальнейшему ее росту.

2. Поверхностные атомы серебра частиц AgI, стабилизированных ПЭИ, не подвержены процессу фотовосстановления даже при длительном нахождении на свету.

3. В случае же стабилизации частиц AgI макромолекулами ПАК на свету поверхностные атомы серебра подвержены процессам фотовосстановления.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Mishra, M. Diabetic delayed wound healing and the role of silver nanoparticles/ M. Mishra, H. Kumar, K. Tripathi // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. –2008. – Vol. 3, №. 2. – P. 49–54.
2. Effect of silver on burn wound infection control and healing: review of the literature /B. S. Atiyeh [et al.] // Burns. – 2007. – Vol. 33, №. 2. –P. 139–148.
3. Intravesical nanocrystalline silver decreases experimental bladder inflammation / W. Boucher [et al.] // Journal of Urology. –2008. – Vol. 179, №. 4. – P. 1598–1602.
4. Кротикова, О. А. Композиты на основе полиэтиленimina и наноразмерных частиц иодида серебра с антибактериальными свойствами / О. А. Кротикова, А. С. Озерин, Ф. С. Радченко // Известия ВолГГУ : межвуз. сб. науч. ст. №3 (198) / ВолГГУ. – Волгоград, 2017. – С. 45–49.
5. Пат. US 6551609 B2, МПК А 01 N 25/08. Water treatment composition / King; Joseph A. – Заявл. 28.02.2002; опубл. 22.04.2003.

6. Пат. 2221641 РФ, МПК С 02 F 1/50. Бактерицидная добавка для сорбента и сорбент для очистки воды / А. В. Пименов, А. Г. Митилинос. – Заявл. 08.04.2002; опубл. 20.01.2004, Бюл. №2.

7. Function improvement of wool fabric based on surface assembly of silica and silver nanoparticles / Bin Tang [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2012. – Vol. 185–186. – P. 366–373.

8. Abbasi Amir Reza. Ultrasound-assisted coating of silk yarn with silver chloride nanoparticles/ Amir Reza Abbasi, Ali Morsali// Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2010. – Vol. 371, Is. 1–3. – P. 113–118.

9. Study on the synthesis of Ag/AgCl nanoparticles and their photocatalytic properties/ Yiqun Zhu [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2012. – Vol. 47, Is. 11. – P. 3452–3458.

10. Flexible Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells for space application/ Otte K. [et al.] // Thin Solid Films. – 2006. – № 511. – P. 613–622.

11. An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics / Kaltenbrunner M.[et al]// Nature. – 2013. – № 499. – P. 458–463.

12. Flexible active-matrix electronic ink display / Chen Y.[et al] // Nature. – 2013. – №423. – P.136.

13. Use of copper ink for fabricating conductive electrodes and RFID antenna tags by screen printing / Kim Y. [et al.] // Curr Appl Phys.- 2012. - №12. – P. 473–478.

14. Effects of dodecylamine and dodecanethiol on the conductive properties of nano-Ag films / Mo L. X. [et al.] // Appl Surf Sci. – 2011. - №257. – P. 5746–5753.

15. Ink-jet printing of Cu–Ag-based highly conductive tracks on a transparent substrate/ Woo K. [et al.] // Langmuir. – 2009. - №25. – P.429–433.

16. An C. Facile synthesis of sunlight-driven AgCl:Ag plasmonic nanophotocatalyst // C. An, S. Peng, Y. Sun // Adv. Mater. – 2010. –V. 22. – P. 2570-2574.

17. Aqueous phase synthesis of silver iodide nanoparticles from a polyacrylic acid–silver complex / O.A. Krotikova [et al.] // Colloid and Polymer Science. - 2017. - Vol. 295, №. 1. - P. 99-105.

18. Polyethylenimine complexes with silver ions in aqueous solutions as precursors for synthesis of monodisperse silver iodide particles / O.A. Krotikova [et al.] // Polymer Science – Series A. - 2017. - Vol. 59, №. 3. - P. 288-294.

3. Intravesical nanocrystalline silver decreases experimental bladder inflammation / W. Boucher [et al.] // Journal of Urology. – 2008. – Vol. 179, №. 4. – P. 1598–1602.

4. Krotikova O. A. Kompozitny na osnove polietilenimina i nanorazmernykh chastits iodida srebra s antibakterialnyimi svoystvami / O. A. Krotikova, A. S. Ozerin, F. S. Radchenko // Izvestiya VolgGTU : mezhvuz. sb. nauch. st. №3 (198) / VolgGTU. – Volgograd, 2017. – S. 45–49.

5. Pat. US 6551609 V2, MPK A 01 N 25/08. Water treatment composition / King, Joseph A. – Zayavl. 28.02.2002; opubl. 22.04.2003.

6. Пат. 2221641 RF, МПК С 02 F 1/50. Бактерицидная добавка для сорбента и сорбент для очистки воды / А. В. Пименов, А. Г. Митилинос. – Заявл. 08.04.2002; опубл. 20.01.2004, Бюл. №2.

7. Function improvement of wool fabric based on surface assembly of silica and silver nanoparticles / Bin Tang [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2012. – Vol. 185–186. – P. 366–373.

8. Abbasi Amir Reza. Ultrasound-assisted coating of silk yarn with silver chloride nanoparticles/ Amir Reza Abbasi, Ali Morsali// Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2010. – Vol. 371, Is. 1–3. – P. 113–118.

9. Study on the synthesis of Ag/AgCl nanoparticles and their photocatalytic properties/ Yiqun Zhu [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2012. – Vol. 47, Is. 11. – P. 3452–3458.

10. Flexible Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells for space application/ Otte K. [et al.] // Thin Solid Films. – 2006. – № 511. – P. 613–622.

11. An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics / Kaltenbrunner M.[et al]// Nature. – 2013. – № 499. – P. 458–463.

12. Flexible active-matrix electronic ink display / Chen Y.[et al] // Nature. – 2013. – №423. – P.136.

13. Use of copper ink for fabricating conductive electrodes and RFID antenna tags by screen printing / Kim Y. [et al.] // Curr Appl Phys.- 2012. - №12. – P. 473–478.

14. Effects of dodecylamine and dodecanethiol on the conductive properties of nano-Ag films / Mo L. X. [et al.] // Appl Surf Sci. – 2011. - №257. – P. 5746–5753.

15. Ink-jet printing of Cu–Ag-based highly conductive tracks on a transparent substrate/ Woo K. [et al.] // Langmuir. – 2009. - №25. – P.429–433.

16. An C. Facile synthesis of sunlight-driven AgCl:Ag plasmonic nanophotocatalyst // C. An, S. Peng, Y. Sun // Adv. Mater. – 2010. –V. 22. – P. 2570-2574.

17. Aqueous phase synthesis of silver iodide nanoparticles from a polyacrylic acid–silver complex / O.A. Krotikova [et al.] // Colloid and Polymer Science. - 2017. - Vol. 295, №. 1. - P. 99-105.

18. Polyethylenimine complexes with silver ions in aqueous solutions as precursors for synthesis of monodisperse silver iodide particles / O.A. Krotikova [et al.] // Polymer Science – Series A. - 2017. - Vol. 59, №. 3. - P. 288-294.

REFERENCES

1. Mishra, M. Diabetic delayed wound healing and the role of silver nanoparticles/ M. Mishra, H. Kumar, K. Tripathi // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2008. – Vol. 3, №. 2. – P. 49–54.

2. Effect of silver on burn wound infection control and healing: review of the literature /B. S. Atiyeh [et al.] // Burns. – 2007. – Vol. 33, №. 2. –P. 139–148.

Ph. S. Radchenko¹, A. S. Ozerin¹, O. A. Krotikova²

THE INVESTIGATION OF THE PHOTOREDUCTION STABILITY OF SILVER IODIDE NANOPARTICLES STABILIZED WITH WEAK POLYELECTROLYTES

¹Volgograd State Technical University

²LLC INTESMO (Russia, Volgograd)

Abstract. The composition of adsorbed layers, built with polyacrylic acid and polyethylenimine on the silver iodide nanoparticles surface, and the influence of the nature of weak polyelectrolyte, adsorbed on the particle surface, on the photoreduction stability of surface silver atoms were investigated. It was shown that polyacrylic acid and polyethylenimine make complete amorphous layers on the surface of silver iodide particles, preventing further grow. It was found that surface silver atoms of silver iodide particles stabilized with polyethylenimine are resistible to photoreduction even if stored in day light for a long time. If polyacrylic acid was used as a stabilizer, photoreduction of surface silver atoms occurs.

Keywords: polyethylenimine, polyacrylic acid, silver iodide particles.

УДК 541.64

*Ф. С. Радченко¹, А. С. Озерин¹, О. А. Кротикова²***ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ СЛАБЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА**¹ Волгоградский государственный технический университет² ООО «Интесмо» (г. Волгоград)

E-mail: radchenko@vstu.ru

Исследованы закономерности адсорбции полиэтиленimina и полиакриловой кислоты на твердой поверхности хлорида, бромида и йодида серебра. Установлено, что полиакриловая кислота катализирует процессы фотовосстановления ионов серебра на поверхности твердой фазы хлорида и бромида серебра, и поэтому не пригодна в качестве стабилизатора водных дисперсий данных галогенидов. Показано, что полиэтиленimin может быть использован в качестве стабилизатора водных дисперсий галогенидов серебра. Причем для AgCl и AgBr полиэтиленimin является не только стабилизатором, но и способен разрушать более крупные агрегаты твердой фазы. Выявлено, что полиакриловая кислота и полиэтиленimin могут быть использованы не только в качестве стабилизаторов водной дисперсии AgI, но и в качестве агентов, позволяющих контролировать размер частиц AgI, получаемых в условиях псевдоматричного синтеза.

Ключевые слова: полиэтиленimin, полиакриловая кислота, адсорбция, галогениды серебра.

Введение

В последнее десятилетие количество исследований, связанных с получением и использованием нанокomпозитов на основе частиц галогенидов серебра, неуклонно возрастает.

Одной из основных областей применения нанокomпозитов с серебросодержащими частицами является медицина, что обусловлено выраженными бактерицидными свойствами серебросодержащих частиц. Такие композиты стали альтернативой традиционным антимикробным агентам в лечении ран [1], ожогов [2], заражения крови [3] и других заболеваний [данная статья].

Полимерные композиты с частицами галогенидов серебра также находят применение в качестве дезинфектантов при обработке питьевой воды [5, 6].

Перспективными являются методы модификации натуральных тканей наночастицами серебра и его галогенидов для придания им антибактериальных свойств [7, 8].

Композиты, содержащие частицы галогенидов серебра (в частности, хлорид серебра), используются в качестве катализаторов, разрушающих опасные органические соединения, что находит применение в очистке сточных вод от токсичных отходов [9].

Еще одной перспективной областью применения гибридных материалов, содержащих наночастицы серебра и его галогенидов, является электроника, а именно, получение проводящих чернил для печати. Проводящие чернила в последнее время привлекают большое внимание исследователей из-за расширения областей их

применения: например, электроды для солнечных фотоэлементов [10], печатная электроника, такая как «умная» маркировка [110], гибкие дисплеи [02,13], определители частоты радиосигнала [04, 150].

Следует отметить, что в подавляющем большинстве случаев, частицы твердой фазы галогенидов серебра получают химической конденсацией в водных растворах. Образующиеся частицы, являясь лиофобными зольми, агрегативно- и седиментационно неустойчивы и нуждаются в стабилизации. В качестве стабилизаторов лиофобных дисперсных систем широкое применение находят полимеры, которые, адсорбируясь на поверхности твердых частиц, образуют защитный полимерный экран, препятствующий коагуляции частиц. Поэтому изучение закономерностей адсорбции полимеров на твердой поверхности имеет важное значение при разработке способов стабилизации твердой дисперсной фазы высокомолекулярными соединениями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осадки галогенидов серебра для измерения адсорбции полиэлектролитов готовили следующим образом. Навеску AgNO₃ массой 0,8495 г растворяли в 25 мл дистиллированной воды. Навески KCl, KBr и KI равные 0,3725; 0,5945 и 0,8295 г, соответственно, растворяли в 25 мл дистиллированной воды. Растворы сливали при постоянном перемешивании. Таким образом получили осадки AgCl, AgBr и AgI с соотношением $[Ag]^+ / [\text{галоген анион}]^- = 1$.

К полученным осадкам добавляли определенные объемы (табл. 1, 2) растворов полиакриловой кислоты (ПАК) с концентрацией 0,5 осново-моль/л или полиэтиленimina (ПЭИ) с концентрацией 0,5 осново-моль/л и доводили объем смеси до 100 мл дистиллированной водой, Расчетная концентрация полиэлектролита в дисперсии соответствовала значениям, указанным в табл. 1 и табл. 2.

Таблица 1

Объемы добавленной ПАК и ее концентрации до адсорбции

№ опыта	V _{ПАК} , мл	C ⁰ _{ПАК} , моль/л
1	7	0,035
2	8	0,04
3	9	0,045
4	10	0,05
5	11	0,055
6	12	0,06
7	13	0,065
8	14	0,07
9	15	0,075
10	16	0,08

Таблица 2

Объемы добавленного ПЭИ и его концентрации до адсорбции

№ опыта	V _{ПЭИ} , мл	C ⁰ _{ПЭИ} , моль/л
1	1,6	0,008
2	2	0,01
3	4	0,02
4	8	0,04
5	12	0,06
6	16	0,08
7	20	0,1

Адсорбцию проводили при постоянном интенсивном перемешивании в течение суток. Надосадочную жидкость декантировали и центрифугировали на центрифуге «Hermle Z200A» (Германия) в течение 30 мин при скорости вращения ротора 6000 об/мин. Затем отбирали 25 мл надосадочной жидкости и проводили измерение остаточной концентрации полиэлектролита.

Концентрацию ПАК в надосадочной жидкости после адсорбции определяли кондукто-

метрическим титрованием трех параллельных проб раствором NaOH.

Определение концентрации ПЭИ в надосадочной жидкости проводили спекрофотометрическим способом на спекрофотометре «СФ-2000» при $\lambda=6350$ А, используя кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см по методике, предложенной в статье [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеры, способные стабилизировать водные дисперсии галогенидов серебра, должны обладать сродством к поверхности твердой фазы. Из литературных источников известно, что ионы серебра, входящие в состав наноразмерных частиц галогенидов серебра, имеют незаполненную *d*-орбиталь [17–19] и способны образовывать комплексы с веществами, имеющими атомы с неподеленной парой электронов, например, с атомами азота в макромолекулах ПЭИ или атомами кислорода в макромолекулах ПАК. Кроме того, полиэтиленimin и полиакриловая кислота являются широко известными, недорогими и доступными полимерами.

Изучение адсорбции ПАК на поверхности галогенидов серебра

При введении полиакриловой кислоты (ПАК) в водные растворы, содержащие осадки AgCl, AgBr и AgI, наблюдали изменение окраски растворов и осадков (рис. 1), связанное с фотолизом кристаллов галогенидов серебра, находящихся в контакте с водной средой.

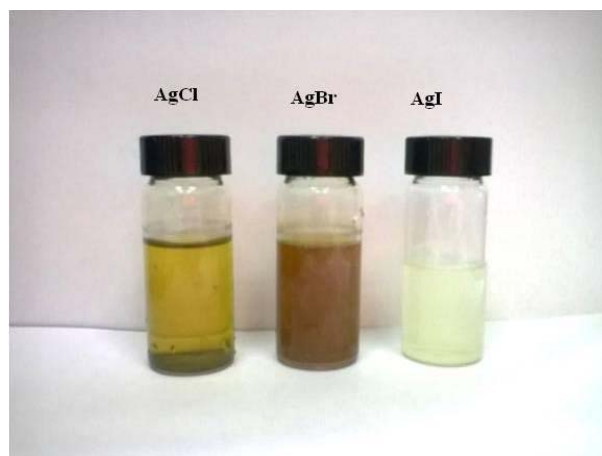


Рис. 1. Водные растворы ПАК содержащие осадки AgCl, AgBr и AgI

Этот процесс протекает с участием гидратированных поверхностных ионов Ag⁺ и ионов, перешедших в раствор. Фотолиз катализируется органическими веществами, к которым от-

носятся и ПАК. При этом раствор и осадок AgCl начинал темнеть в присутствии ПАК через 5–15 мин после добавления ПЭ (в зависимости от концентрации ПЭ), AgBr – через несколько часов, а AgI не изменял окраску в течение десяти суток. Увеличение устойчивости к фотовосстановлению в ряду AgCl – AgBr – AgI связано с тем, что в этом ряду уменьшается подвижность галоген-аниона, о чем свидетельствует снижение в указанном ряду величины произведения растворимости.

При исследовании закономерностей адсорбции макромолекул полимера на твердой поверхности галогенидов серебра необходимо, чтобы состав и структура поверхности оставались неизменными в процессе эксперимента. С учетом того, что для наступления равновесия распределения макромолекул ПАК между твердой поверхностью и раствором требуется несколько часов, дальнейшие исследования адсорбции ПАК проводили на поверхности осадка AgI.

Изотерма адсорбции ПАК на поверхности осадка йодида серебра представлена на рис. 2. Из рисунка видно, что график зависимости $A = f(C_{\text{ПАК}})$ имеет классический вид изотермы адсорбции Ленгмюра.

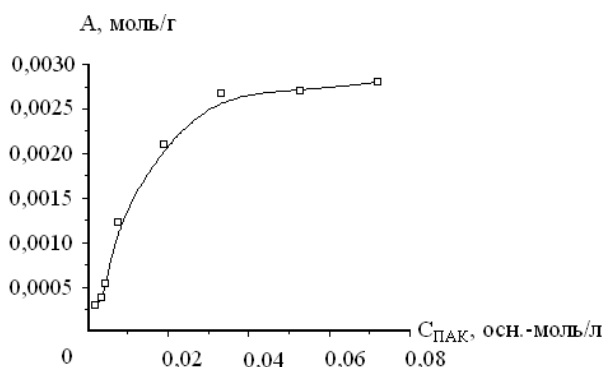


Рис. 2. Изотерма адсорбции ПАК на поверхности AgI

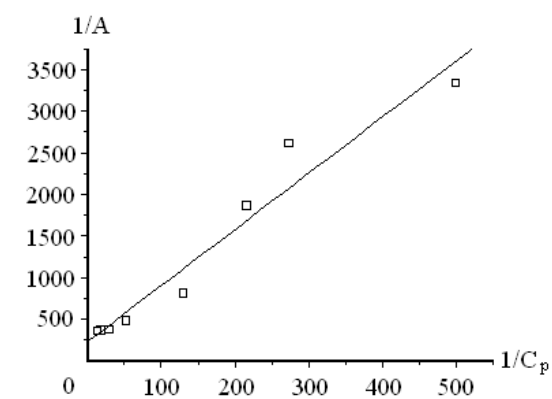


Рис. 3. Изотерма адсорбции ПАК на поверхности AgI в координатах $1/A = f(1/C_p)$

Для расчета константы адсорбции ПАК на поверхности AgI использовали линеаризованную форму уравнения Ленгмюра:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\max}} + \frac{1}{A_{\max} \cdot K_{\text{ад}}} \cdot \frac{1}{C_p}, \quad (1)$$

графически представленную на рис. 3. Рассчитанное по уравнению (1) значение константы адсорбции составило $K_{\text{ад}}=34,45$.

Изучение адсорбции ПЭИ на поверхности галогенидов серебра

При изучении адсорбции ПЭИ на поверхности AgCl и AgBr не удалось получить зависимость количества адсорбированного ПЭИ от его концентрации в растворе, так как при добавлении раствора ПЭИ к дисперсии осадков AgCl и AgBr наблюдалась пептизация осадков. На рис. 4 представлены зависимости оптической плотности дисперсий AgCl и AgBr от концентрации добавленного ПЭИ.

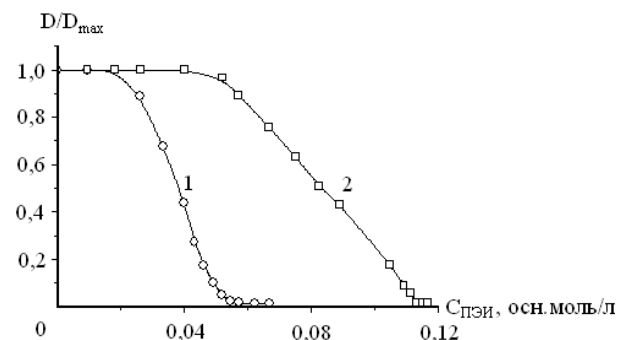


Рис. 4. Зависимость приведенной оптической плотности дисперсий AgCl (1) и AgBr (2) от концентрации добавленного ПЭИ. Концентрация AgCl и AgBr 0,01 моль/л, V=20 мл

Из рис. 4 видно, что для пептизации осадка AgBr необходима существенно большая концентрация ПЭИ, чем для пептизации осадка AgCl. Следует отметить, что пептизация осадка AgI не происходит даже при достижении концентрации ПЭИ, близкой к концентрации кроссовера. Это, по-видимому, связано с различной плотностью ионной решетки указанных галогенидов серебра, что следует из значений их произведений растворимости ($ПР(\text{AgI}) = 1,1 \cdot 10^{-16} \ll ПР(\text{AgBr}) = 6 \cdot 10^{-13} \ll ПР(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$).

На рис. 5 и 6 представлены микрофотографии частиц AgCl и AgBr, образовавшихся в результате пептизации соответствующих осадков раствором ПЭИ, полученные методом ПЭМ, а на рис. 7 и 8 представлены гистограммы численного распределения частиц по размерам.

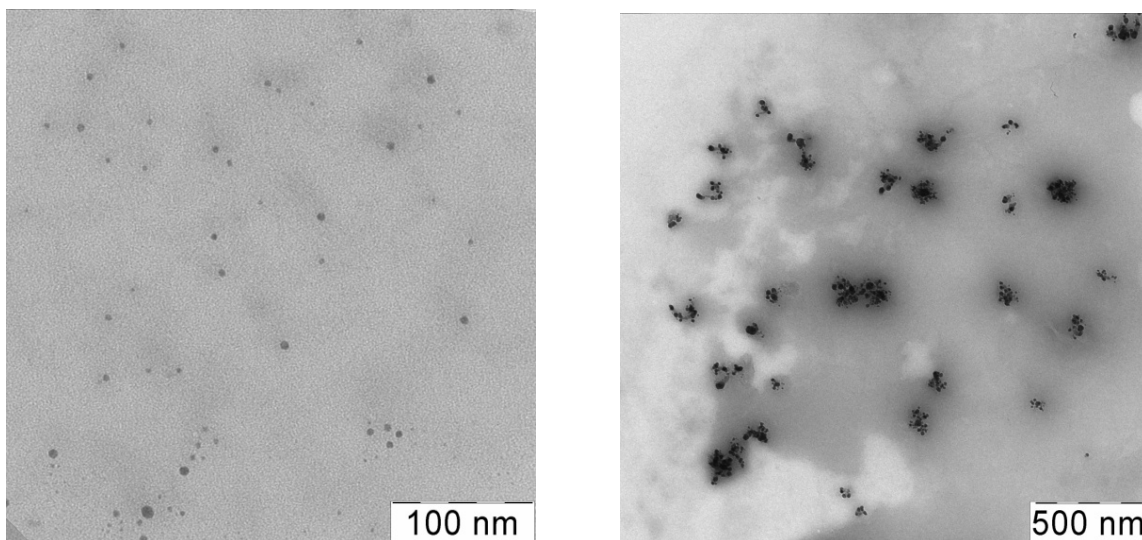


Рис. 5. Микрофотографии частиц AgCl, полученных методом пептизации осадка раствором ПЭИ

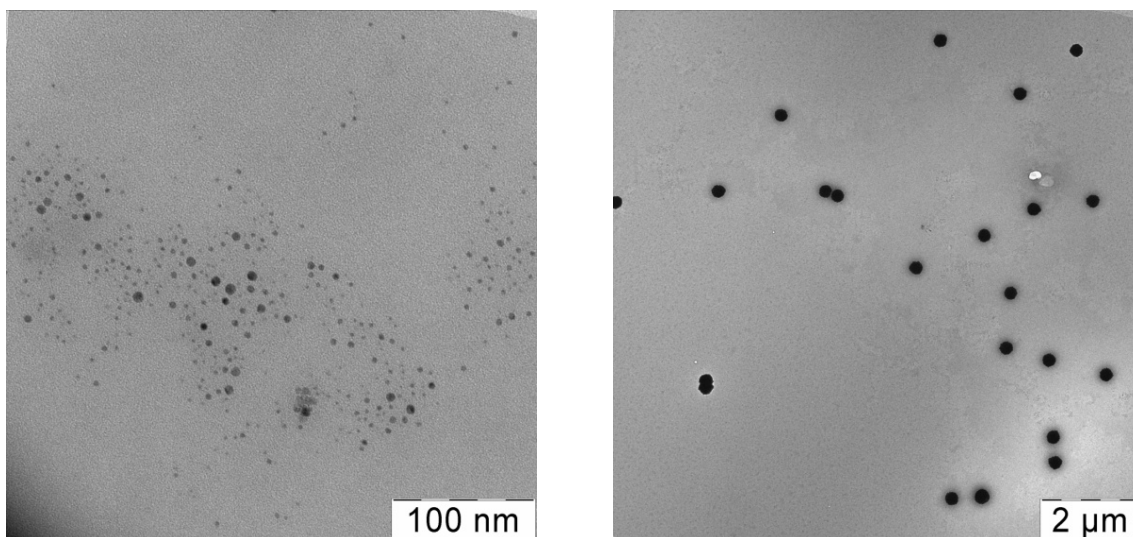


Рис. 6. Микрофотографии частиц AgBr, полученных методом пептизации осадка раствором ПЭИ

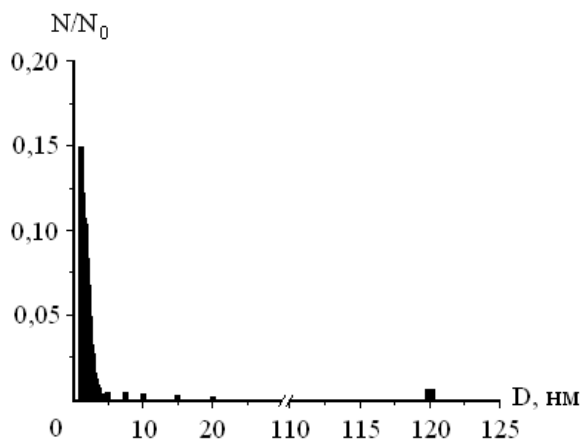


Рис. 7. Численное распределение по размерам частиц AgCl, полученных методом пептизации осадка раствором ПЭИ

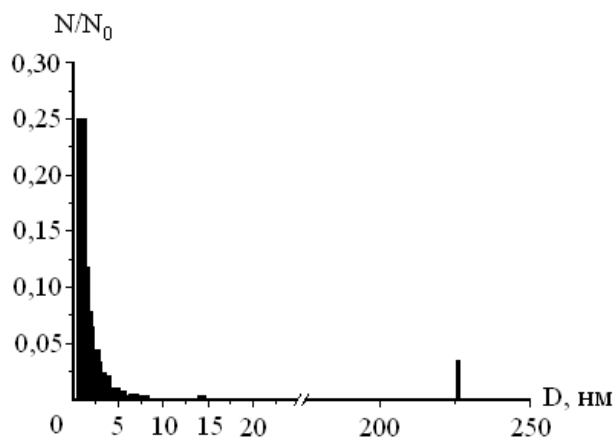


Рис. 8. Численное распределение по размерам частиц AgBr, полученных методом пептизации осадка раствором ПЭИ

Полученные результаты показывают, что в результате пептизации осадков AgCl и AgBr образуются частицы, сильно отличающиеся по размерам.

Как было сказано ранее, при добавлении раствора ПЭИ к дисперсии осадка AgI пептизации не наблюдалась, поэтому исследование закономерностей адсорбции ПЭИ на твердой поверхности галогенидов серебра проводили только с осадком AgI.

На рис. 9 представлена изотерма адсорбции ПЭИ на поверхности AgI.

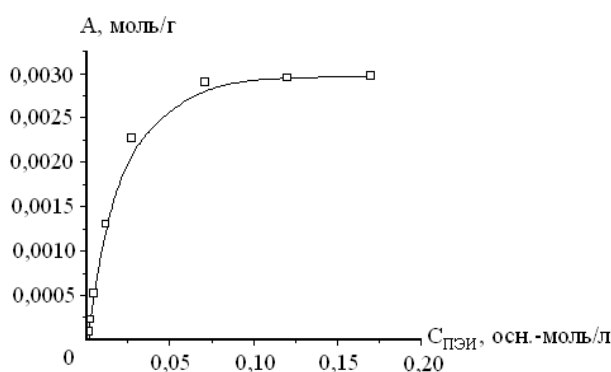


Рис. 9. Изотерма адсорбции ПЭИ на поверхности AgI

Из рис. 9 видно, что график зависимости $A = f(C_p)$ для ПЭИ также имеет классический вид изотермы адсорбции Ленгмюра.

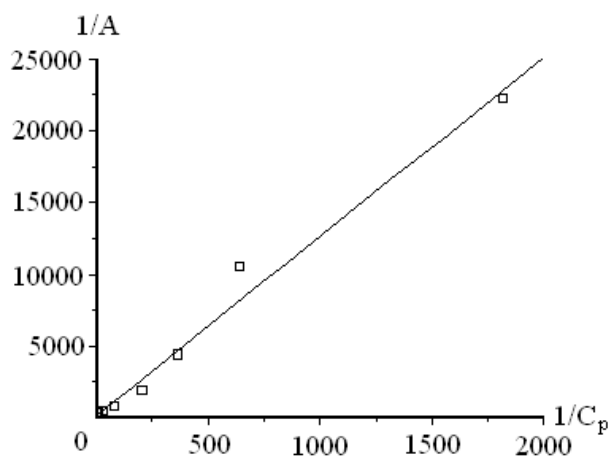


Рис. 10. Изотерма адсорбции ПЭИ на поверхности AgI в координатах $1/A = f(1/C_p)$

Расчет константы адсорбции ПЭИ на поверхности AgI проводили, используя линеаризованную форму уравнения Ленгмюра (2.6), графически представленную на рис. 10. Рассчитанное по уравнению (1) значение константы адсорбции для ПЭИ составило $K_{ад}=13,22$.

Выводы

1. ПЭИ может быть использован в качестве стабилизатора водных дисперсий галогенидов серебра. Причем для AgCl и AgBr ПЭИ является не только стабилизатором, но и способен разрушать более крупные агрегаты твердой фазы.

2. ПАК не подходит в качестве стабилизатора водных дисперсий AgCl и AgBr, так как она катализирует процессы фотовосстановления как поверхностных, так и находящихся в растворе ионов серебра.

3. Ленгмюровский характер кривых адсорбции ПАК и ПЭИ на поверхности AgI показывает, что данные слабые полиэлектролиты могут быть использованы не только в качестве стабилизаторов водной дисперсии AgI, но в качестве агентов, позволяющих контролировать размер частиц AgI, получаемых в условиях псевдоматричного синтеза.

4. Более низкая константа адсорбции для ПЭИ по сравнению с ПАК может быть связана не столько с разницей в энергии единичного взаимодействия элементарного звена макромолекулы с твердой поверхностью, сколько с разницей в степенях полимеризации ПАК и ПЭИ, поскольку при адсорбции более коротких макромолекул из разбавленного раствора выигрыш энтропии системы «поверхность-полимер-растворитель» меньше, чем при адсорбции длинных макромолекул.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Mishra, M. Diabetic delayed wound healing and the role of silver nanoparticles/ M. Mishra, H. Kumar, K. Tripathi // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. –2008. – Vol. 3, №. 2. – P. 49–54.
- Effect of silver on burn wound infection control and healing: review of the literature /B. S. Atiyeh [et al.] // Burns. – 2007. – Vol. 33, №. 2. –P. 139–148.
- Intravesical nanocrystalline silver decreases experimental bladder inflammation / W. Boucher [et al.] // Journal of Urology. –2008. – Vol. 179, №. 4. –P. 1598–1602.
- Кротикова, О. А. Композиты на основе полиэтиленimina и наноразмерных частиц иодида серебра с антибактериальными свойствами / О. А. Кротикова, А. С. Озерин, Ф. С. Радченко // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 3 (198) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – С. 45–49.
- Пат. US 6551609 B2, МПК А 01 N 25/08. Water treatment composition / King; Joseph A. ; заявл. 28.02.2002; опубл. 22.04.2003.
- Пат. 2221641 РФ, МПК С 02 F 1/50. Бактерицидная добавка для сорбента и сорбент для очистки воды / Пименов А. В., Митилинеос А. Г. ; заявл. 08.04.2002; опубл. 20.01.2004, Бюл. №2.
- Function improvement of wool fabric based on surface assembly of silica and silver nanoparticles / Bin Tang [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2012. – Vol. 185–186. – P. 366–373.
- Abbasi Amir Reza. Ultrasound-assisted coating of silk yarn with silver chloride nanoparticles/ Amir Reza Abbasi, Ali

Morsali// Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2010. – Vol. 371, Is. 1–3. – P. 113–118.

9. Study on the synthesis of Ag/AgCl nanoparticles and their photocatalytic properties/ Yiqun Zhu [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2012. – Vol. 47, Is. 11. – P. 3452–3458.

10. Flexible Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells for space application/ Otte K. [et al.] // Thin Solid Films. – 2006. – № 511. – P. 613–622.

11. An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics / Kaltenbrunner M.[et al]// Nature. – 2013. - № 499. – P. 458–463.

12. Flexible active-matrix electronic ink display / Chen Y.[et al] // Nature. – 2013. - №423. – P.136.

13. Use of copper ink for fabricating conductive electrodes and RFID antenna tags by screen printing / Kim Y. [et al.] // Curr Appl Phys.- 2012. - №12. – P. 473–478.

14. Effects of dodecylamine and dodecanethiol on the conductive properties of nano-Ag films / Mo L. X. [et al.] // Appl Surf Sci. – 2011. - №257. – P. 5746–5753.

15. Ink-jet printing of Cu–Ag-based highly conductive tracks on a transparent substrate/ Woo K. [et al.] // Langmuir. – 2009. - №25. – P.429–433.

16. Perrine, T. D. Analysis of Polyethylenimine by Spectrophotometry of Its Copper Chelate / T. D. Perrine, W. R. Landis // Journal of polymer science: part A-1. – 1967. – Vol. 5. – P. 1993-2003

17. Strauss U. P. Cooperative Silver Ion Binding by Synthetic Polycarboxylic Acids / U. P. Strauss, A. J. Begala // ACS Symp. Ser. 1980. 187. P. 327-336.

18. Ershov B. G. Reduction of Ag⁺ on Polyacrylate Chains in Aqueous Solution / Ershov B. G., Henglein A. // J. Phys. Chem. B 1998. 102.P. 10663-10666.

19. Фотохимическое восстановление ионов серебра в полиэлектролитной матрице / М. В. Кирюхин, Б. М. Сергеев, А. Н. Прусов, В. Г. Сергеев // Высокомолек. Соед. Серия Б. – 2000. 42. – С. 1069–1074.

REFERENCES

1. Mishra, M. Diabetic delayed wound healing and the role of silver nanoparticles/ M. Mishra, H. Kumar, K. Tripathi // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. –2008. – Vol. 3, № 2. – P. 49–54.

2. Effect of silver on burn wound infection control and healing: review of the literature /B. S. Atiyeh [et al.] // Burns. – 2007. – Vol. 33, № 2. –P. 139–148.

3. Intravesical nanocrystalline silver decreases experimental bladder inflammation / W. Boucher [et al.] // Journal of Urology. –2008. – Vol. 179, № 4. –P. 1598–1602.

4. Krotikova O. A. Kompozitsiyi na osnove polietilenimina i nanorazmernykh chastits iodida serebra s antibakterialnyimi svoystvami / O. A. Krotikova, A. S. Ozerin, F. S. Radchenko //

Izvestiya VolgGTU : mezhvuz. sb. nauch. st. №3 (198) / VolgGTU. – Volgograd, 2017. – S. 45–49.

5. Pat. US 6551609 V2, MPK A 01 N 25/08. Water treatment composition / King; Joseph A. – Zayavl. 28.02.2002; opubl. 22.04.2003.

6. Pat. 2221641 RF, MPK C 02 F 1/50. Bakteritsidnaya dobavka dlya sorbenta i sorbent dlya ochistki vodyi / A. V. Pimenov, A. G. Mitilineos. – Zayavl. 08.04.2002; opubl. 20.01.2004, Byul. №2.

7. Function improvement of wool fabric based on surface assembly of silica and silver nanoparticles / Bin Tang [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2012. – Vol. 185–186. – P. 366–373.

8. Abbasi Amir Reza. Ultrasound-assisted coating of silk yarn with silver chloride nanoparticles/ Amir Reza Abbasi, Ali Morsali// Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2010. – Vol. 371, Is. 1–3. – P. 113–118.

9. Study on the synthesis of Ag/AgCl nanoparticles and their photocatalytic properties/ Yiqun Zhu [et al.] // Materials Research Bulletin. –2012. – Vol. 47, Is. 11. – P. 3452–3458.

10. Flexible Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells for space application/ Otte K. [et al.] // Thin Solid Films. – 2006. – № 511. – P. 613–622.

11. An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics / Kaltenbrunner M.[et al]// Nature. – 2013. - № 499. – P. 458–463.

12. Flexible active-matrix electronic ink display / Chen Y.[et al] // Nature. – 2013. - №423. – P.136.

13. Use of copper ink for fabricating conductive electrodes and RFID antenna tags by screen printing / Kim Y. [et al.] // Curr Appl Phys.- 2012. - №12. – P. 473–478.

14. Effects of dodecylamine and dodecanethiol on the conductive properties of nano-Ag films / Mo L. X. [et al.] // Appl Surf Sci. – 2011. - №257. – P. 5746–5753.

15. Ink-jet printing of Cu–Ag-based highly conductive tracks on a transparent substrate/ Woo K. [et al.] // Langmuir. – 2009. - №25. – P.429–433.

16. Perrine, T. D. Analysis of Polyethylenimine by Spectrophotometry of Its Copper Chelate / T. D. Perrine, W. R. Landis // Journal of polymer science: part A-1. – 1967. – Vol. 5. – P. 1993-2003

17. Strauss U. P. Cooperative Silver Ion Binding by Synthetic Polycarboxylic Acids / U. P. Strauss, A. J. Begala // ACS Symp. Ser. 1980. 187. P. 327-336.

18. Ershov B. G. Reduction of Ag⁺ on Polyacrylate Chains in Aqueous Solution / Ershov B. G., Henglein A. // J. Phys. Chem. B 1998. 102.P. 10663-10666.

19. Fotohimicheskoe vosstanovlenie ionov serebra v polielektrolitnoy matritse / Kiryuhin M. V., Sergeev B. M., Prusov A. N., Sergeev V. G. // Vvisokomolek. Soed. Seriya B. 2000. 42. S. 1069-1074.

Ph. S. Radchenko¹, A. S. Ozerin¹, O. A. Krotikova²

THE REGULARITIES OF WEAK POLYELECTROLYTE ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON SILVER HALIDE SOLID SURFACE

¹Volgograd State Technical University

²LLC INTESMO (Russia, Volgograd)

Abstract. The regularities of adsorption of polyethyleneimine and polyacrylic acid on solid surface of silver chloride, bromide and iodide. It was found that polyacrylic acid catalyzes the process of photoreduction on the solid surface of silver chloride and bromide, so it cannot be used as a stabilizer of aqueous dispersions of these halides. It was shown that polyethyleneimine can be used as a stabilizer of aqueous dispersions of silver halides. Furthermore, as for AgCl and AgBr polyethyleneimine not only stabilize the dispersions but brakes up bigger aggregates of solid phase. It was found that polyacrylic acid and polyethyleneimine can be used not only as stabilizers of aqueous dispersions of AgI but also as agents that allow to control the size of AgI particles obtained in pseudomatrix synthesis.

Keywords: polyethyleneimine, polyacrylic acid, adsorption, silver halides.

УДК. 541.14.547.443.446:678.026.678.043.42

*В. В. Чапуркин, В. П. Медведев, С. В. Чапуркин***ВЛИЯНИЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА
НА СТРУКТУРИРОВАНИЕ ФТОРКАУЧУКА СКФ-32****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: chapurkin@vstu.ru

Исследовано влияние фотосенсибилизатора на структурирование фторкаучука СКФ-32, при этом установлено повышение эффективности данного процесса, приводящее к существенному улучшению физико-механических свойств полученных фторпленок.

Ключевые слова: фотосенсибилизаторы, фторкаучук, фторпероксиды, вулканизаты, фторпленки, дибензальацетон.

Одним из перспективных способов вулканизации и модификации свойств фторполимеров является фотосшивание, позволяющее повысить такие важные свойства, как механическая прочность, термоокислительная и термическая стойкость, погодостойкость и снизить растворимость полимеров. Эффективность процессов фотопревращений фторполимеров повышается в присутствии активных добавок, которые обычно поглощают фотохимически активный для полимеров свет эффективнее, чем фторполимеры и/или при поглощении неабсорбируемого полимерами света превращают его в фотохимически активный, тем самым, расширяя чувствительность полимера к свету в длинноволновой области.

По характеру действия добавки такого рода делятся на две группы: фотоинициаторы – распадающиеся при фотовозбуждении на свободные радикалы и инициирующие таким образом темновые радикальные реакции; и фотосенсибилизаторы – передающие при поглощении кванта света электронную энергию макромолекулам полимера или молекулярному кислороду, который превращается в синглетный. Часто

в зависимости от условий добавленные вещества являются или фотоинициаторами, или фотосенсибилизаторами, или тем и другим. Поэтому между ними часто не делают различия и называют вообще «сенсибилизаторами», а ускорение фотопревращений полимеров под их действием – «сенсибилизацией».

Требования к сенсибилизаторам – совместимость с полимерами, технологичный способ введения в полимер, по возможности многофункциональность действия, термическая и фотостабильность, низкая токсичность, синтетическая доступность и невысокая стоимость [1–3].

Целью работы являлось исследование влияния фотосенсибилизаторов на свойства полимерных композиций на основе фторкаучука СКФ-32. В качестве фотосенсибилизатора был использован дибензальацетон. Стабилизированные образцы были получены смешением в ацетоне рассчитанных количеств стабилизатора и каучука. Раствор после тщательного перемешивания оставляли при комнатной температуре для удаления растворителя. Полученные образцы пленок облучались ртутной лампой ДРЛ-400.

Таблица 1

Влияние количества фотосенсибилизатора на степень сшивки вулканизатов

Пероксид	Содержание дибензальацетона, %	*1/(2Mc) · 10 ⁻⁶ моль/м ³					
		Время обработки УФ, мин					
		10	20	30	40	50	60
C ₆ H ₅ CH[OOC(CH ₃) ₃] ₂	0	6.40	6.46	6.55	6.56	6.57	6.58
	0,5	9.38	9.45	9.56	9.69	9.70	9.81
	1	10.20	10.37	11.04	11.27	11.32	11.34
	0	6.31	6.36	6.48	6.52	6.71	6.86
	0,5	9.28	9.32	9.56	10.05	10.36	10.54
	1	11.03	11.12	11.45	11.56	11.58	11.67

Примечание. *Результаты определения числа поперечных связей в полимерном покрытии при набухании в толуоле в течение 8 суток при температуре 25 °С.

Было изучено влияние количества фотосенсибилизатора на свойства полученных вулканизатов. Структурирование фторпленок проводили при использовании различных пероксидных инициаторов. На 100 масс. ч. фторкаучука вводили 4 масс. ч. пероксида. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что введение дибензальацетона позволяет увеличить степень сшивки фторполимера. Это можно объяснить увеличением количества радикалов.

Повышение степени сшивания фотооблученных пленок приводит к существенному возрастанию прочностных свойств фторполимеров.

Таблица 2

Физико-механические свойства вулканизатов на основе СКФ-32 и дибензальацетона в количестве 0.5 масс. ч.

Пероксид	Режим вулканизации		Условная прочность, 10 ⁶ Па	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Твердость по Шору, усл. ед.	Эластичность по отскоку, %
	t, °C	τ, мин					
ПБ	45	10	1,7	480	6	57–60	20–22
	55	20	1,8	460	5	57–60	22–24
C ₆ H ₅ CH[OOC(CH ₃) ₃] ₂	45	10	2,4	660	8	50–55	18–20
	55	20	2,7	600	5	54–58	22–24
	45	10	3,5	600	8	50–55	20–22
	55	20	3,8	580	6	56–59	23–26

Из приведенных данных (табл. 2, 3) видно, что при введении фотосенсибилизатора в количестве 0.5 и 1 масс. ч увеличивается сопротивление разрыву, уменьшается относительное удлинение, увеличивается твердость вулканизатов.

Фотосенсибилизированные превращения полимеров протекают в виде конкурентных процессов разрыва и сшивания главных цепей. Ранее было отмечено, что именно они оказы-

вают основное влияние на изменение свойств полимеров и конечный результат определяется относительной эффективностью этих двух процессов. Отсутствие данных по механизму фотосенсибилизированных превращений полимеров и многофункциональность ряда сенсбилизаторов обуславливает необходимость рассмотрения действия этих веществ, основываясь на их химической природе.

Таблица 3

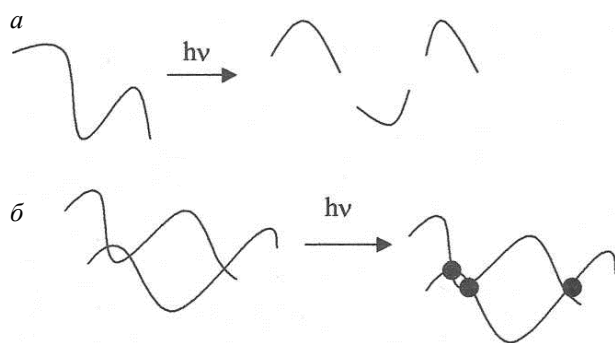
Физико-механические свойства вулканизатов на основе СКФ-32 и дибензальацетона в количестве 1 масс. ч.

Пероксид	Режим вулканизации		Условная прочность, 10 ⁶ Па	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Твердость по Шору, усл. ед.	Эластичность по отскоку, %
	t, °C	τ, мин.					
ПБ	*45	10	1.6	380	10	55–60	18–20
	45	10	1.9 -	440	5	60–65	20–22
	55	20	2.3	420	4	60–65	22–24
C ₆ H ₅ CH[OOC(CH ₃) ₃] ₂	*45	10	2.2	580	10	50–55	18–20
	45	10	2,5	600	6	55–60	23–25
	55	20	2,9	580	4	55–60	22–24
	*45	10	2.5	620	9	50–55	20–22
	45	10	3,8	580	6	61–66	24–26
	55	20	4,5	560	4	68–72	26–28

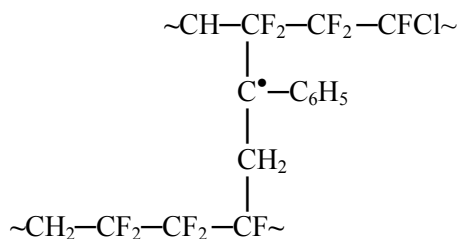
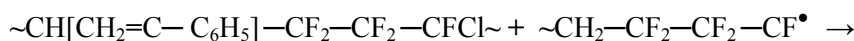
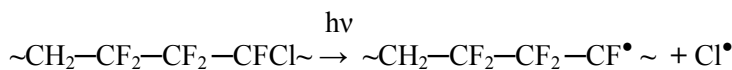
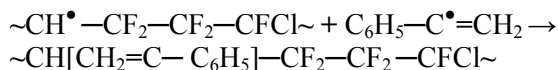
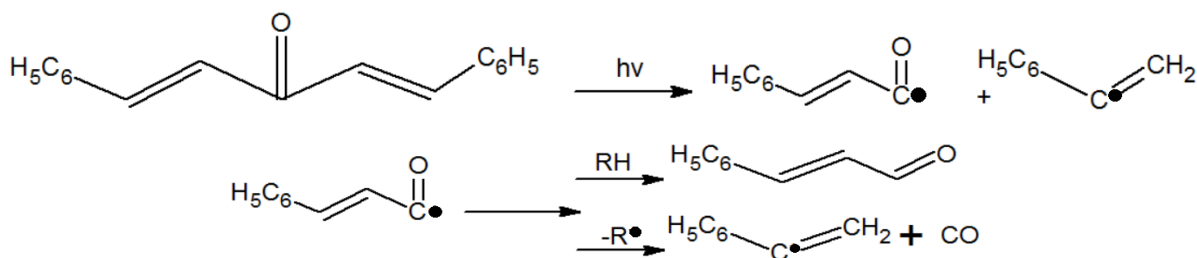
Примечание. *Без фотосенсибилизатора.

Иницируемые светом превращения полимеров можно разделить на три типа. Два главных – это разрыв и сшивание основных цепей макромолекул (см. рисунок). Реакции разрыва идут как первичные фотохимические процессы расщепления макромолекул, фотореакции первичных продуктов фотолиза и как вторичные темновые процессы. Сшивание полимеров происходит путем рекомбинации макрорадикалов или присоединения макрорадикала к кратной связи другой макромолекулы.

К третьему типу относятся реакции, приводящие к образованию низкомолекулярных продуктов [1].



Разрыв (а) и сшивание (б) макромолекул полимера



Соотношение процессов разрыва и сшивания во многом определяется структурой и свойствами исходных полимеров и возникающих при их облучении макрорадикалов.

Разрыв и сшивание изменяют форму и размер основных цепей (рис. 1, а), влияя таким образом на их молекулярную массу. Максимальная скорость и глубина таких превращений всегда наблюдаются в поверхностных слоях полимеров. Это вызвано обычно большим содержанием там хромофоров (например, гидроксид-, перекисных и карбонильных групп в полиолефинах), контактом с активными реагентами окружающей среды (например, синглетным и атомарным кислородом), сравнительно медленно диффундирующим в объеме, а также тем, что именно в этих областях в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера поглощается наибольшая доля фотохимически активного света. В объеме полимера химические превращения, инициированные светом, происходят постепенно. На основании литературных данных о превращениях в процессах фотолиза [4–5], а также результатов, полученных нами при изучении ИК-спектров соответствующих пленок, можно предположить следующий механизм структурирования под действием УФ-излучения с участием дибензальацетона:

На основании проведенных исследований, а также данных в ранее представленных нами работах [6–9] и литературных источников, основное влияние фотосенсибилизатора проявляется в его участии в дополнительной сшивке макромолекул фторполимера. Фотосенсибилизатор позволяет значительно повысить эффективность процессов структурирования фторполимера, что приводит к существенному улучшению физико-механических свойств полученных фторпластиков.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Нудельман, З. Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение / З. Н. Нудельман. – М.: ООО «ПИФ РИАС», 2007. – 384с.
2. Пестов, А. В. Модифицирование адгезивных материалов на основе эпоксидных олигомеров фторсодержащими органическими соединениями / А. В. Пестов, И. С. Пузырев, А. В. Мехаев и др. // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – № 4. – С. 482–487.
3. Нудельман, З. Н. Пероксидная вулканизация фторэластомеров / З. Н. Нудельман, Л. Н. Лаврова, А. А. Донцов // Каучук и резина. – 1984. – № 4. – С. 41–45.
4. Карпучин, О. Н. Кинетика фотоокисления полиолефинов / О. Н. Карпучин, Е. М. Слободецкая // Успехи химии. – 1973. – Т. 13. – Вып. 3. – С. 391–422.
5. Шутова, Т. Г. Фотолиз растворов 3-метил-3-трет-бутилперокси-1-бутина / Т. Г. Шутова, Е. Д. Скаковский, Е. Е. Агабеков, В. Л. Мурашко, Е. А. Дикусар // ЖОХ. – 2001. – Т. 71. – Вып. 4. – С. 672–677.
6. Чапуркин, В. В. Особенности сшивки фторкаучука СКФ-32 под воздействием излучения лазера / В. В. Чапуркин, С. Е. Тескер, Е. И. Тескер и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А и серия Б. – 2003. – Т. 45. – № 2. – С. 253–257.
7. Тескер, Е. И. Особенности воздействия лазерного излучения на фторэластомеры при формировании новых антифрикционных и защитных покрытий / Е. И. Тескер, А. О. Литинский, В. В. Чапуркин и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – N 3. – С. 28–33.
8. Кокорина, С. В. Использование лазерной технологии для создания полимерных материалов на основе фторкаучуков / С. В. Кокорина, В. В. Чапуркин, С. Е. Тескер // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов : сб. науч. тр. ; ВолгГТУ. – Волгоград, 2002. – С. 170–175.
9. Пат. 2232780 РФ, МПК 7 C 08 J 7/12, 7/18, C 08 L 27/16. Способ получения покрытий на основе фторкаучука / Чапуркин В. В., Кокорина С. В. ; заявл. 09.07.2002; опубл. 20.07.2004. Бюлл. № 28.

REFERENCES

1. Nudelman Z.N. Fluoroelastomer: Fundamentals, Processing and application-M.: ООО «PIF RIAS», 2007. -384 p.
2. Pestov, A.V. Modifying adhesives based on epoxy oligomers fluorinated organic compounds / Pestov A.V., Puzryev L.S., Mekhaev F.V. et al. // Russ.J.Appl.Chem. -2014.-v.87.-N 4.-P.474-479.
3. Nudelman Z.N. Peroxide vulcanization of fluoroelastomers / Z.N. Nudelman, L.N.Lavrova, A.A.Donzov // Kauchuk and rubber. -1984. -N 4. -P.41-45.
4. Karpuchin O.N. Kinetica fotookislenia poliolefinov/ O.N. Karpuchin., E.M. Slobodezkay // Uspechi Chem. -1973.-v.13.-N 3.-P.391-422.
5. Schutova T.G. Fotoliz rastvorov 3-metyl-3-tret-bytilperoxi-1-bytina/ T.G. Schutova, E.D.Skacovsky, E.E.Agabecov, V.L.Muraschko, E.A.Dicusar // Russian Journal of General Chemistry. - 2001. - Vol. 71, N 3. - C. 672-677.
6. Chapurkin, V.V. Features crosslinking fluororubber GFR-32 under the influence of laser radiation/ V.V.Chapurkin, S.E.Tesker, E.I.Tesker et al.//Polymer Science. Series B.2003. V. 45. N 1-2. P.37-40.
7. Tesker E.I. Features of laser irradiation on the fluoroelastomers in the formation of new anti-friction coatings, and / E.I.Tesker, A.O.Litinskij, V.V.Chapurkin // Fizika i chimija obrabotci materialov.-2001.-N 3. -P.28-33.
8. Kokorina, S.V. The use of laser technology to create polymeric materials based fluoroelastomers / S.V. Kokorina, V.V.Chapurkin, S.E.Tesker //Sb.nauch.st/ VolgGTU.- Volgograd, 2002.- Serija «Himija i tehnologija jelementoorganichescich monomerov i polimernyh materialov». -P.170-175.
9. Pat. 2232780 RF, MPK 7 C 08 J 7/12, 7/18, C 08 L 27/16. A method for producing a fluororubber based coating / V.V.Chapurkin, S.V.Kokorina. - Zajavl. 09.07.2002; opubl. 20.07.2004. Bjul. № 28.(in Russian).

V. V. Chapurkin, V. P. Medvedev, S. V. Chapurkin

INFLUENCE OF FOTOSENSITIZER ON THE STRUCTURING OF FLUORINE RUBBER SKF-32

Volgograd State Technical University

Abstract. The effect of the photosensitizer upon the structuring of the fluorine rubber SKF-32 was investigated, and an increase of the efficiency in this process was found, that leads to significant improvement in the physical mechanical properties of the resulting fluorine films.

Keywords: photosensitizers, fluororubber, fluoroperoxides, vulcanizates, fluorine films, dibenzalacetone

УДК 678.644:678.027

*А. А. Захарченко, М. А. Ваниев, А. Б. Кочнов, Д. В. Шокова, С. В. Борисов, И. А. Новаков***ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИОЛА*****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: aliona.ryzhkina@mail.ru

Работа посвящена исследованию свойств пенополиуретанов (ППУ) пониженной горючести, полученных с использованием фосфорсодержащего полиола в качестве антипирирующего компонента. Установлена возможность создания пенополиуретановых материалов, характеризующихся плотностью 170–250 кг/м³, прочностью при 10 % сжатии до 1,1 МПа и кислородным индексом, равным 27,5 об. %. Исследование термодеструкции ППУ позволило установить, что благодаря наличию в фосполиоле атомов фосфора в количестве до 11 % температура начала процесса деструкции находится в области 260 °С, что примерно на 60 °С выше по сравнению с ППУ на основе олигоэфирных полиолов.

Ключевые слова: пенополиуретан, фосполиол, пониженная горючесть, кислородный индекс, термоокислительная деструкция

Согласно правилам ЕЭК ООН № 118 – «Единые предписания, касающиеся характеристик горения и/или бензо- или маслооталкивающих свойств материалов, используемых в конструкции механических транспортных средств определенных категорий» [1], требования к термощумоизоляционным материалам существенно ужесточаются по теплофизическим свойствам и противопожарным характеристикам. Большинство синтетических пенопластов не соответствуют требованиям по горючести. В этой связи актуальной является задача получения вспененных материалов пониженной горючести с использованием доступной технологии.

Известно, что введение атомов фосфора в структуру полимерных материалов приводит к снижению их горючести [2]. Исходя из этого для получения ППУ пониженной горючести в качестве гидроксилсодержащего компонента

уретанообразующей композиции нами использовался продукт марки Фосполиол II (ФП II), характеризующийся наличием 10–15 % гидроксильных групп и содержанием фосфора ≥ 10 % масс. [3].

На основании анализа литературных данных [4–7] и проведенной серии предварительных экспериментов было установлено, что ППУ, полученный с использованием ФП II в качестве единственного гидроксилсодержащего компонента в рецептуре, характеризуется повышенной хрупкостью. Кроме того, следует отметить и его высокую стоимость, что в определенной степени может лимитировать практическое применение пенополиуретанообразующих композиций такого типа. В этой связи использовали комбинацию ФП II с трехфункциональными гидроксилсодержащими простыми олигоэфирами (лапролами) различной молекулярной массы. Рецептуры композиций приведены в табл. 1.

Таблица 1

Рецептуры композиций для ППУ пониженной горючести

Компонент	Шифр образца и содержание компонентов, масс. ч.								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Фосполиол II	0	30	60	90	120	150	190	240	100
Смесь лапролов	120	120	120	120	120	120	120	120	40
ПИЦ ¹	34	87,5	107,5	126,5	134	166,5	192,5	225,5	69,5
Катализатор ²	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1
Вода	1	1	1	1	1	1	1	1	1,5
ИТОГО	155,5	239	289	338	375	438	504	587	212

Примечание. ¹ полиизоцианат (DESMODUR 44V20L); ² 10 %-ный раствор дибутилдилаурата олова в уайт-спирите

© Захарченко А. А., Ваниев М. А., Кочнов А. Б., Шокова Д. В., Борисов С. В., Новаков И. А., 2018.

* Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ № 4.3230.2017/4.6.

Установлено, что получаемые ППУ характеризуются достаточно высоким коэффициентом вспенивания, микроячейистой структурой и плотностью материала в пределах 170–250 кг/м³. Прочностные свойства ППУ находятся в прямой зависимости от содержания ФП II. Так, например, при увеличении содержания фосполиола II от 30 до 240 масс. частей (образцы 2–8, табл. 1) стандартизованный показатель

(ГОСТ 17177-94) «прочность при 10 % сжатии» возрастает от 0,6 до 1,1 МПа.

К одной из ключевых характеристик ППУ пониженной горючести относится огнестойкость, мерой которой является значение кислородного индекса (КИ). В этой связи были определены значения КИ в соответствии с ГОСТ 12.1.044–89. Полученные результаты представлены на рис. 1.

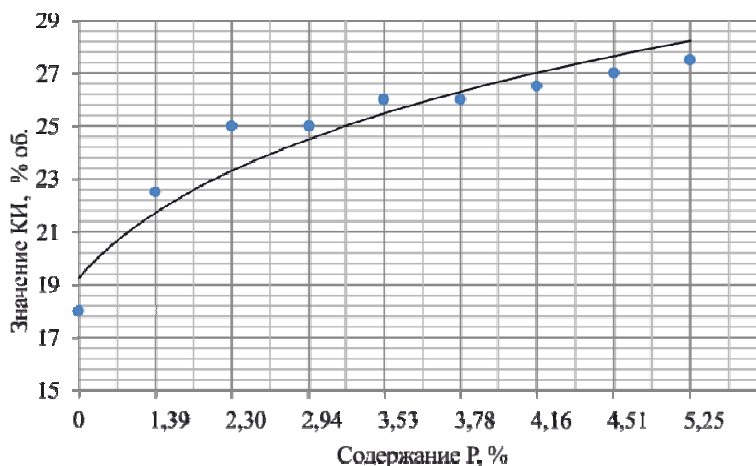


Рис. 1. Зависимость значений КИ от содержания фосфора в композиции

Из данных рис. 1 следует, что с повышением содержания фосфора до ~ 5,2 % масс. значения КИ для пенополиуретанов достигают 26,0–27,5 % об. Такой уровень показателей КИ позволяет отнести получаемые ППУ к материалам пониженной горючести.

Термоокислительную деструкцию ППУ в среде воздуха исследовали дериватографическим методом. В табл. 2 приведены данные обработки дериватографических кривых, которые свидетельствуют о том, что для образцов ППУ, содержащих фосполиол, имеет место смещение температуры начала потери массы в более вы-

сокотемпературную область. Одновременно фиксируется образование значительного количества коксового остатка, величина которого закономерно растет с увеличением содержания фосфора. Это согласуется с данными рис. 1 и объяснением механизма антипирлирующего действия фосфора, приведенного в монографии [2]. Кроме того, из данных табл. 2 можно видеть, что температура начала процесса деструкции материала под шифром 9 находится в области 260 °С, что на 60 °С выше по сравнению с образцом ППУ на основе олигоэфирных полиолов.

Таблица 2

Температура начала потери массы и величина коксового остатка в зависимости от содержания фосфора в ППУ (среда – воздух, скорость подъема температуры 10 °С/мин)

Шифр образца	Содержание фосфора, % масс.	$T_{\text{нач. потери массы}}$, °С	Коксовый остаток при 800 °С, % масс.
1	0	200	0,5
4	2,94	220	3,2
9	5,25	260	9,1

Для дополнительной оценки влияния фосфора на продукты деструкции, выделяющиеся при термоокислении изучаемых ППУ, исполь-

зовался метод синхронного термического анализа, совмещенного с анализом продуктов термодеструкции методом ИК-Фурье спектроско-

пии. Исследования проводились в аргонно-кислородной среде при содержании кислорода

21 % об. Полученные результаты представлены на рис. 2, 3 и в табл. 3.

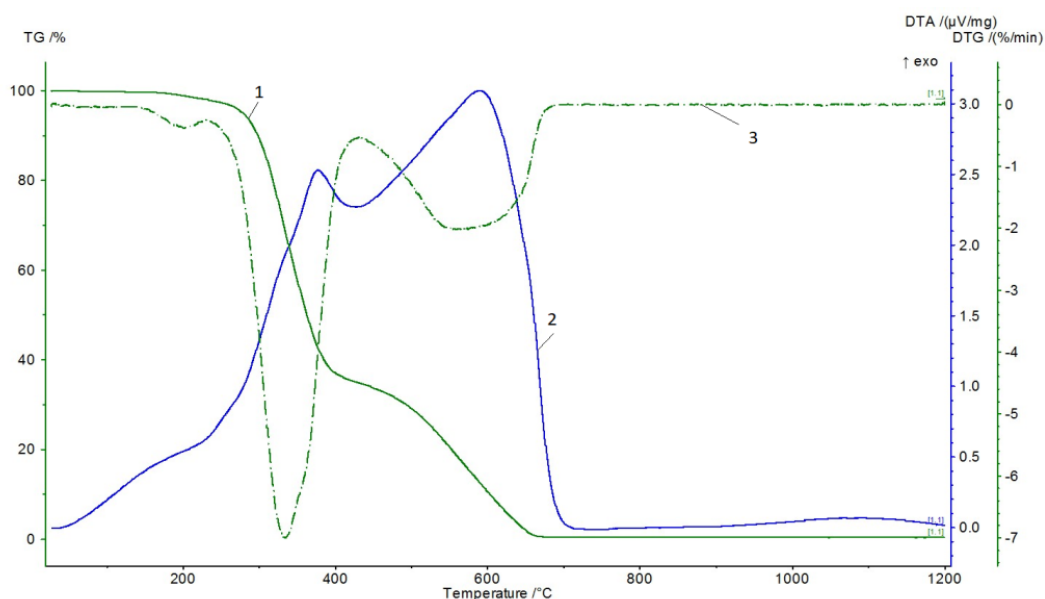


Рис. 2. Результаты термогравиметрического (TG, DTG) и дифференциально-термического (DTA) анализа образца ППУ под шифром 1, не содержащего фосполиол; скорость нагрева 10 °С/мин, аргонно-кислородная среда: 1 – потеря массы образца (TG), %; 2 – скорость потери массы (DTG), %/мин; 3 – тепловыделение (DTA), мВ/мг

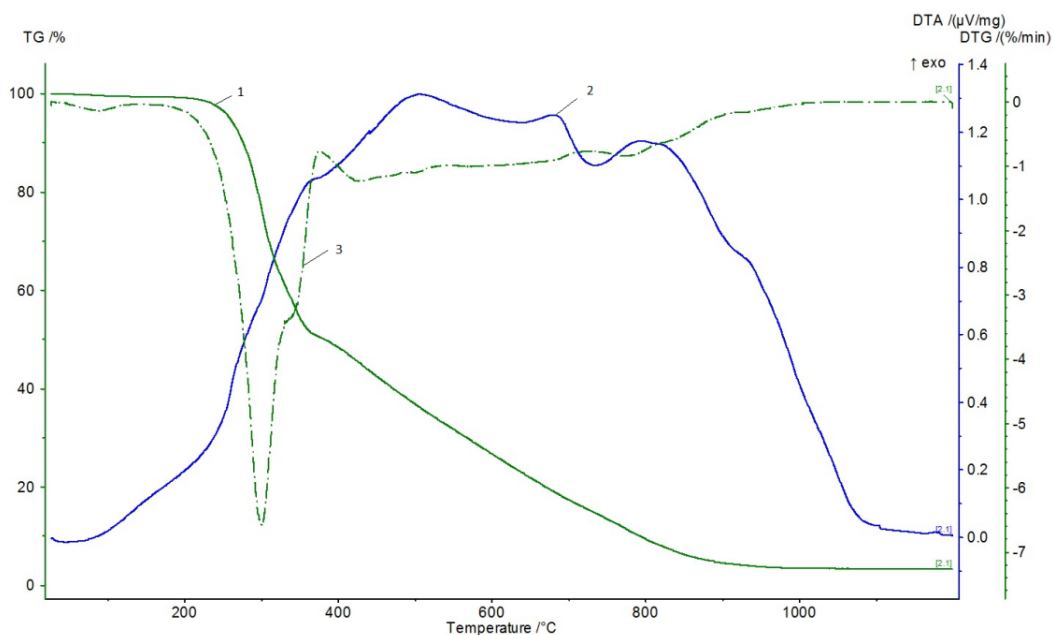


Рис. 3. Результаты термогравиметрического (TG, DTG) и дифференциально-термического (DTA) анализа образца ППУ под шифром 4 с содержанием фосфора 2,94 %; скорость нагрева 10 °С/мин, аргонно-кислородная среда: 1 – потеря массы образца (TG), %; 2 – скорость потери массы (DTG), %/мин; 3 – тепловыделение (DTA), мВ/мг

Из зависимостей рис. 2 и 3 следует, что температуры начала потери массы образцов ППУ на основе смеси лапролов без фосполиола и такого же материала, полученного с добавкой ФП II, близки. При этом процесс термодест-

рукции, характеризуемый по результатам синхронного термического анализа, может быть представлен в виде следующих трех температурных участков. Для ППУ без фосполиола первый участок находится в области 180–400 °С,

второй 400–500 °С; третий 500–660 °С, а для фосфорсодержащего ППУ это области 220–350; 350–400 и 400–950 °С, соответственно.

Проведенный согласно методике [8] анализ ИК-спектров и волновых чисел, представленных в табл. 3, свидетельствует об образовании на первом участке низших алканов (2980–2800 см⁻¹), простых эфиров (1108 см⁻¹), карбонильных соединений (1800–1750 см⁻¹), СО₂ (2358 см⁻¹), а также фиксируется выделение па-

ров Н₂О (3700 см⁻¹). При этом, начиная с температуры ~250 °С, в спектрах поглощения появляются полосы, соответствующие оксиду углерода (2150 см⁻¹), цианидам (2200–2000 см⁻¹) и изоцианатам (2240–2275 см⁻¹). По мере повышения температуры наблюдается исчезновение спектров полос поглощения алканов, эфирных и карбонильных соединений и нарастает интенсивность полос, соответствующих СО₂ и Н₂О.

Таблица 3

Полосы поглощения, зафиксированные в ИК-спектрах продуктов термоокисления образцов ППУ

№ п/п	Группировка	Волновое число, см ⁻¹
1	P-O-C	1050–990
2	C-O-C	1108
3	P = O	1232, 1058
4	Ароматические азотсодержащие соединения (нитро-, нитрозо-, нитроамины и др.)	1550–1500
5	C=O	1800–1750
6	CO	~ 2150
7	-C≡N	2200–2000
8	-N=C=O (изоцианаты)	2275–2240
9	CO ₂	2358
10	-CH ₃ и -CH ₂ - (алканы)	2980 – 2800
11	амиды -CO-NH ₂	3540–3300
12	H ₂ O (газ.)	3700

Для образца ППУ, полученного на основе фосполиола в комбинации с лапролами, характер спектра в целом идентичен. Однако на первом участке фиксируются полосы поглощения эфиров кислот фосфора (1050–990, 1232 и 1058 см⁻¹) [9]. Кроме того, в температурном интервале 220–350 °С в спектрах отсутствуют полосы поглощения, характерные для оксида углерода, цианидов и изоцианатов. Они идентифицируются позже – в интервале температур 350–400 °С.

Для образца на основе смеси лапролов (без ФП II) на втором участке обнаружено снижение скорости термораспада с преимущественным выделением СО, цианидов, изоцианатов, производных амидов, СО₂ и Н₂О. Далее, на третьем участке с ростом температуры до 660 °С и выше, происходит образование незначительного карбонизированного остатка, о чем свидетельствует прекращение изменения массы образца.

Материал ППУ, содержащий фосполиол, характеризуется снижением скорости потери массы и резким уменьшением выделения СО₂, что, видимо, обусловлено интенсивной карбонизацией, завершающейся до ~ 950–1000 °С. При этом количество образующегося кокса заметно больше.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при синтезе ППУ на основе фосфорсодержащего полиола в комбинации с лапролами возможно получение материалов, которые наряду с высокой прочностью при 10 % сжатии (до 1,1 МПа) обладают кажущейся плотностью 170–250 кг/м³ и значениями кислородного индекса в пределах 26–28 % об. Выявлено, что термоокислительная деструкция фосфорсодержащего ППУ начинается при более высоких температурах и происходит в более широком интервале температур из-за снижения скорости термоокисления.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

REFERENCES

1. Правила ЕЭК ООН N 118 Единообразные предписания, касающиеся характеристик горения материалов, используемых в конструкции внутренних элементов механических транспортных средств определенных категорий [Электронный ресурс]. – Правила ЕЭК ООН от 06.04.2004 №118. – Режим доступа : <http://docs.cntd.ru/document/1200106694>
2. Alexander B. Morgan, Charles A. Wilkie // The Non-halogenated Flame Retardant Handbook / ISBN-10 : 1118686241 / 2014 - 400 p
3. «Волгоградпромпроект» [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://volgpp.ru/produkcija/antipireny/fospoliol-ii>
4. Пат 1162824 А1 Российская Федерация : МПК C08G 18/14 / – 3305519/23 / Есипов Ю. Л., Мурашов Е. Ф., Попов В. Г., Якин В. П. Композиции для получения жесткого пенополиуретана ; заявл. 15.05.1981 ; опубл. 23.06.1985. Бюл. № 23
5. Пат 2013 147 165: Российская Федерация МПК C08G / Цию Д., Сянян Т. // Фосфорсодержащие огнезащитные материалы для пенополиуретанов ; Заявитель : Дау Глобал Технол. – 2013147165/04; заявл. 23.03.2011; публ. 27.04.2015. Бюл. № 12.
6. Ушков, В. А. Пожарная опасность резольных пенофенопластов и жестких пенополиуретанов / В. А. Ушков, Е. В. Сокорева, А. М. Славин // Факультет ПГС-строителям, Промышленное и гражданское строительство. – 2014. – № 5. – 60–68 с.
7. Sachchida N. Singh, Joseph S. Costa, Rachel E. Berrier, Hydrocarbon blown rigid polyurethane foams having improved flammability performance // US 6,319,962 B1, Filed:13.05.1999, Date of Patent 20.10.2001.
8. Тарасевич, Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б. Н. Тарасевич. – М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2012. – 54 с.
9. Xiu Liu, Smoke and toxicity suppression by zinc salts in flame-retardant polyurethane-polyisocyanurate foams filled with phosphonate and chlorinated phosphate / Xiu Liu, You Zhou, Jianwei Hao, Jianxin Du // Journal of Applied Polymer Science. – 2015, DOI: 10.1002/APP.41846
1. UNECE Regulations No. 118 Uniform provisions concerning the burning characteristics of materials used in the construction of internal components of motor vehicles of certain categories [Electronic resource] - UNECE Regulation No. 114 of 6 April 2004 - access point- <http://docs.cntd.ru/document/1200106694>.
2. Alexander B. Morgan, Charles A. Wilkie // The Non-halogenated Flame Retardant Handbook / ISBN-10 : 1118686241 / 2014 - 400 p
3. "Volgogradpromproekt" – [Electronic resource] - access point - <http://volgpp.ru/produkcija/antipireny/fospoliol-ii>.
4. Esipov Yu.L., Murashov EF, Popov VG, Yakin V.P. Compositions for the production of rigid polyurethane foam // Pat 1162824 A1 Russian Federation: IPC C08G 18/14 / - 3305519/23; claimed. 05/15/1981; publ. 06/23/1985 Bul. No. 23
5. Tsiyu D., Syanjan T., Phosphorus-containing fire-retardant materials for polyurethane foams // Pat 2013 147 165: Russian Federation IPC C08G /; Applicant: Dow Global Technology. - 2013147165/04; claimed. 23.03.2011; pub. 04/07/2015 Bul. No. 12
6. Ushkov V.A., Sokoreva E.V., Slavin A.M., / Fire hazard of resolving foam plastics and rigid polyurethane foams // Faculty of Civil Engineers-builders, Industrial and Civil Engineering No. 5 2014-60-68 P.
7. Sachchida N. Singh, Joseph S. Costa, Rachel E. Berrier, Hydrocarbon blown rigid polyurethane foams having improved flammability performance // US 6,319,962 B1, Filed:13.05.1999, Date of Patent 20.10.2001.
8. Tarasevich B.N., IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials / B.N. Tarasevich. - Moscow: Moscow State University. M.V. Lomonosov Moscow State University, 2012. - 54 p.
9. Xiu Liu / Smoke and toxicity suppression by zinc salts in flame-retardant polyurethane-polyisocyanurate foams filled with phosphonate and chlorinated phosphate / Xiu Liu, You Zhou, Jianwei Hao, Jianxin Du// Journal of Applied Polymer Science. - 2015, DOI: 10.1002/APP.41846

*A. A. Zakharchenko, M. A. Vaniev, A. B. Kochnov, D. V. Shockova,
S. V. Borisov, I. A. Novakov*

**INVESTIGATION ON POLYURETHANE MATERIALS
PROPERTIES BASED ON PHOSPHORUS-CONTAINING POLYOL**

Volgograd State Technical University

Abstract: The work is aimed at the study of foamed polyurethane properties obtained with the use of phosphorus-containing polyol added as antipyrène. The possibility of creation of foamed polyurethane materials with decreased flammability is determined. A density of 170-250 kg/m³, 10% compressive strength up to 1.1 MPa and oxygen index equaling to 27.5 vol. % feature it. The study of foamed polyurethane thermal decomposition allowed estimating that due to the presence of phosphorus atoms in the amount of 11 % the temperature of decomposition process initiation is in the area of 260°C that is about 60 °C higher than this of polyether polyols-based foamed polyurethane.

Keywords: polyurethane foam, phosphopolyol, low combustibility, oxygen index, thermooxidative destruction.

УДК 544.142.4.06:678.664

М. В. Садманова, Т. П. Алейникова, Е. С. Немченкова, В. А. Навроцкий

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИУРЕТАНОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: aleynikova_tp@vstu.ru

Методами квантовой химии рассчитаны параметры водородных межмолекулярных комплексов модельных молекул полиуретана на основе 2,4-толуилنديизоцианата, 2,6-толуилنديизоцианата, 4,4-метилендифенилдиизоцианата, 1,6-гексаметилендиизоцианата и бутандиола-1,4. Показано влияние энергии и длины образующихся водородных связей на микроструктуру полиуретанов.

Ключевые слова: полиуретан, микроструктура, 2,4-толуилنديизоцианат, 2,6-толуилنديизоцианат, 4,4-метилендифенилдиизоцианат, 1,6-гексаметилендиизоцианат, водородные связи, квантово-химический анализ.

Строение цепей и наличие функциональных групп определяют широкие возможности для образования в полиуретанах (ПУ) межмолекулярных взаимодействий, определяющих соотношение жесткой и мягкой фаз. Вероятность образования этих фаз зависит от химического строения ПУ и от количественного соотношения функциональных групп, участвующих в образовании межмолекулярных связей. Многие свойства ПУ объясняются различием в степени водородного связывания макромолекул друг с другом [1]. Суммируясь по всей длине макромолекул, межмолекулярные связи в ПУ, в том числе водородные, могут оказаться прочнее химических связей и привести к микрофазному разделению жестких и мягких сегментов. Поэтому ПУ обладают повышенными физико-механическими свойствами по сравнению с другими гетероцепными полимерами [2, 3].

Водородные связи изучают различными физическими методами, основные из которых – спектроскопия, хроматография, изучение температурных зависимостей вириальных коэффициентов, коэффициентов вязкости, диффузии, теплопроводности и других [4]. Однако эти методы дают лишь приближенную информацию о наличии водородной связи и ее интенсивности.

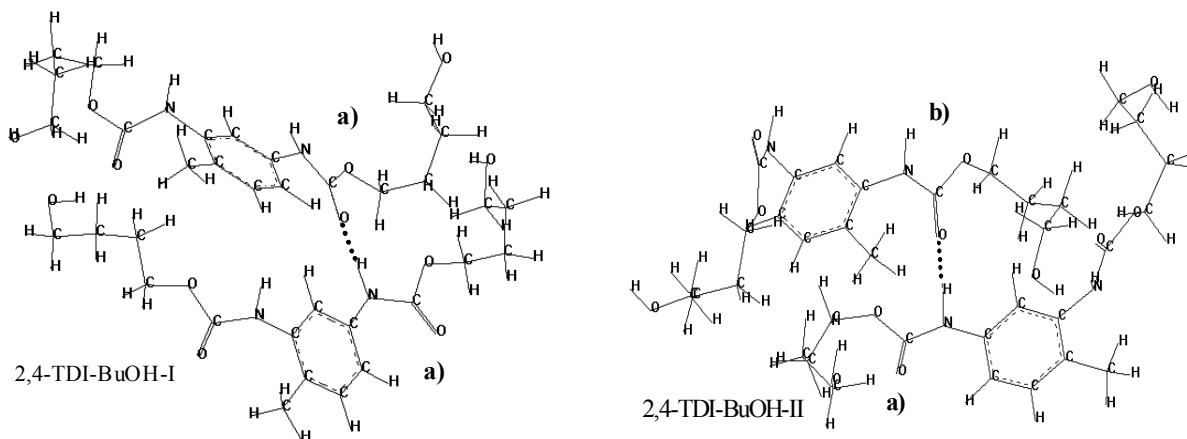
Количественную оценку водородных связей позволяют провести современные методы квантово-химического анализа [5].

Целью данной работы является определение влияния параметров межмолекулярных взаимодействий на микроструктуру ПУ.

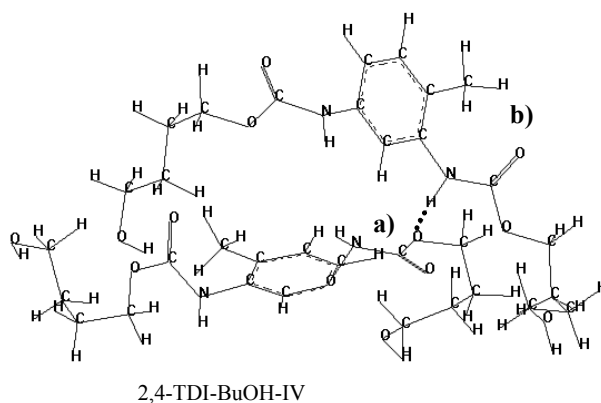
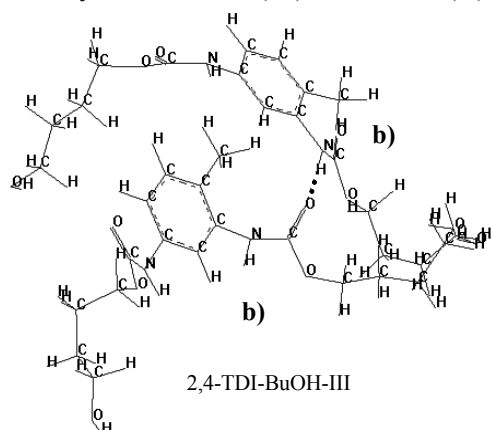
В качестве объектов были исследованы модели ПУ на основе: 2,4-толуилنديизоцианата и бутандиола-1,4 (2,4-TDI-BuOH); 2,6-толуилنديизоцианата и бутандиола-1,4 (2,6-TDI-BuOH); 4,4-метилендифенилдиизоцианата и бутандиола-1,4 (4,4-MDI-BuOH) и 1,6-гексаметилендиизоцианата и бутандиола-1,4 (1,6-HDI-BuOH) и их межмолекулярные комплексы.

Донорами протонов в ПУ служат NH-группы, а акцепторами – карбонильный кислород уретановой и сложноэфирной групп или кислород карбоксильной группы. Для оценки параметров водородных связей в ПУ были проведены расчеты с оптимизацией геометрических, энергетических и термодинамических параметров моделей ПУ, состоящих из разных жестких сегментов полумпирическим методом PM3.

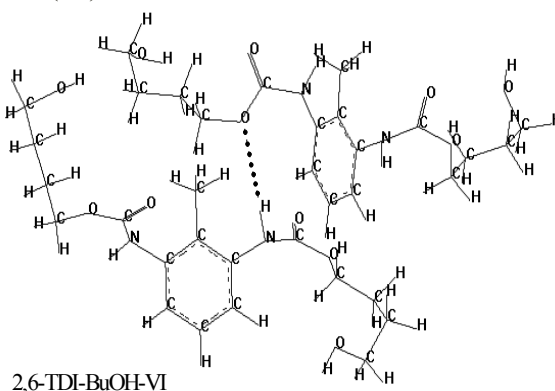
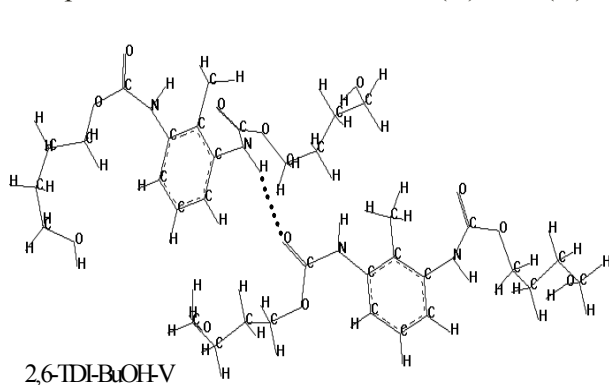
Водородные связи типа $>C=O \cdots H-N<$ могут быть образованы в комплексах 2,4-TDI-BuOH среди частей «a» (I) или между частями «a» и «b» (II):



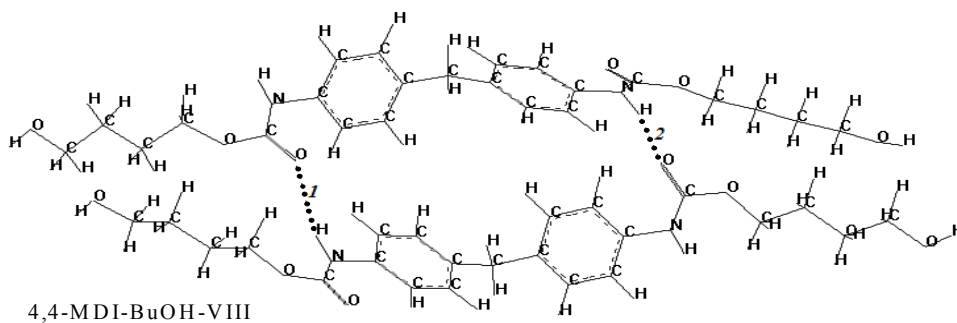
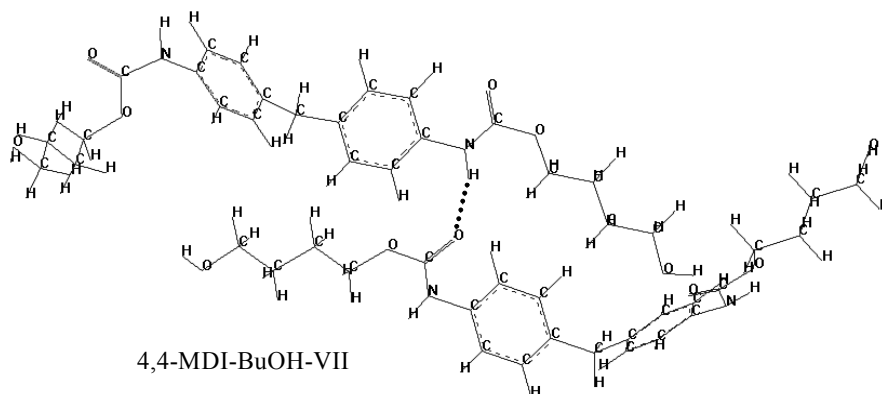
или между частями «b» (III); а связь $>C(O)O \cdots H-N<$ может быть образована частями «a» и «b» (IV):



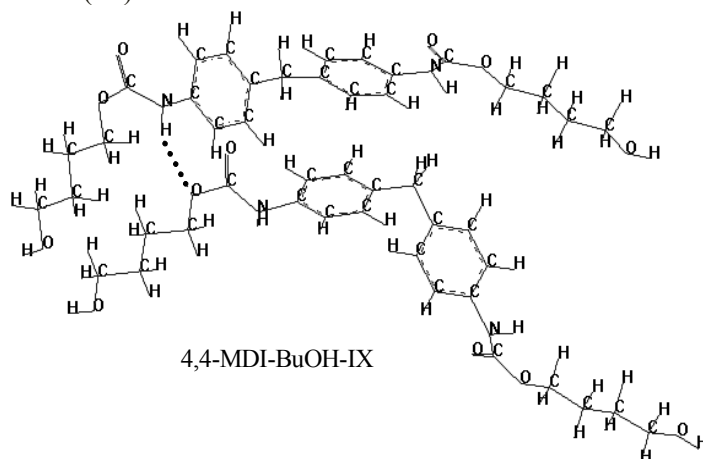
Для 2,6-TDI-BuOH из-за его симметричной структуры были обнаружены только два комплекса с водородной связью: $>C=O \cdots H-N<$ (V) и $>C(O)O \cdots H-N<$ (VI):



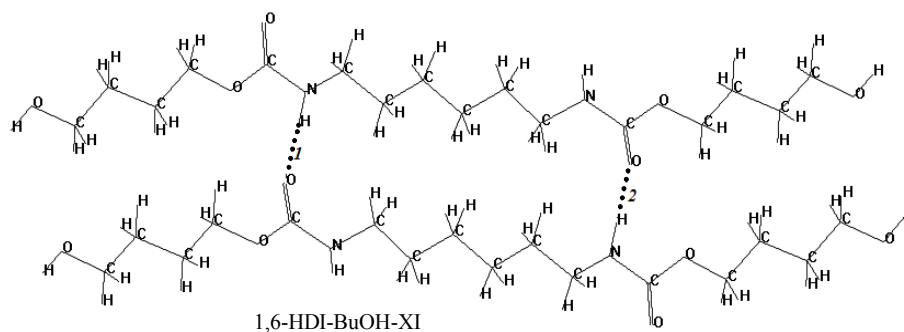
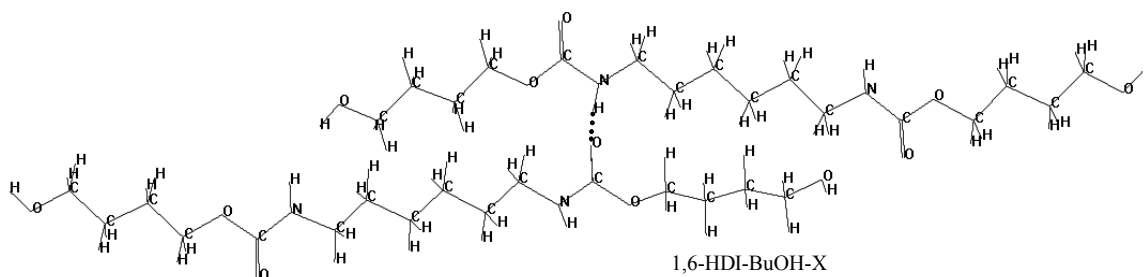
Для 4,4-MDI-BuOH получены три комплекса с одной (VII) и с двумя (VIII) водородными связями типа $>C=O \cdots H-N<$:



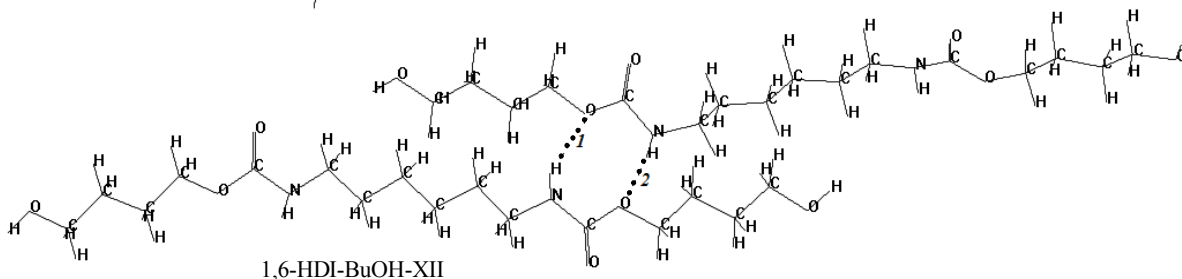
и один типа $>C(O)O \cdots H-N<$ (IX):



Для 1,6-HDI-BuOH обнаружены два комплекса с одной (X) и двумя (XI) водородными связями типа $>C=O \cdots H-N<$:



и один (XII) типа $>C(O)O \cdots H-N<$:



В табл. 1–4 приведены рассчитанные длины связей функциональных групп ПУ, участвующих в образовании межмолекулярных водородных комплексов (I–XII), и заряды Малликена на атомах этих групп.

Для межмолекулярных комплексов 2,4-TDI-BuOH длины водородной связи типа $>C=O \cdots H-N<$ составляют $2,853 \div 2,868 \text{ \AA}$, а углы – $163,97 \div 171,84^\circ$. Длина водородной связи типа

$>C(O)-O \cdots H-N<$ – $3,157 \text{ \AA}$, угол $142,76^\circ$. При этом удлинение связей и изменение зарядов на атомах функциональных групп, образующих водородные связи, в части «а» больше, чем в «b». Вероятно это связано с влиянием и положением метильной группы в бензольном кольце, которая намного ближе к части «b» [1] и стерически затрудняет образование межмолекулярных связей в комплексах 2,4-TDI-BuOH (табл. 1).

Таблица 1

Параметры оптимизированной молекулы 2,4-TDI-BuOH и ее межмолекулярных комплексов (I-IV)

Тип водородной связи	Длины связей, Å		Δ, %	Заряды				Δq	
				H	N	O _o	O _{c-o}		
-	C=O ^{a)}	1,218	-	0,078 ^{a)}	0,086 ^{a)}	-0,282 ^{a)}	-0,392 ^{a)}	-	
	N-H ^{a)}	0,999	-						
	-O- ^{a)}	2,792	-						
	C=O ^{b)}	1,210	-	0,072 ^{b)}	0,084 ^{b)}	-0,324 ^{b)}			
	N-H ^{b)}	0,998	-						
	-O- ^{b)}	2,821	-						
>C=O...H-N<	I	C=O ^{a)}	1,218	0,66	0,131 ^{a)}	0,057 ^{a)}	-	-0,438 ^{a)}	0,053 ^H /-0,029 ^N /-0,046 ^O
		N-H ^{a)}	1,014	1,50					
	II	C=O ^{b)}	1,219	0,74	0,132 ^{a)}	0,056 ^{a)}	-	-0,412 ^{b)}	
		N-H ^{a)}	1,013	1,40					
	III	C=O ^{b)}	1,224	0,49	0,124 ^{b)}	0,069 ^{b)}	-	-0,404 ^{b)}	
		N-H ^{b)}	1,011	1,30					
-C(O)-O...H-N<	IV	-O- ^{a)}	2,794	0,16	0,101 ^{b)}	0,063 ^{b)}	-0,292 ^{a)}	-	0,029 ^H /-0,021 ^N /-0,010 ^O
		N-H ^{b)}	1,008	1,00					

Таблица 2

Параметры оптимизированной молекулы 2,6-TDI-BuOH и ее межмолекулярных комплексов (V-VI)

Тип водородной связи	Длины связей, Å		Δ, %	Заряды				Δq	
				H	N	O _o	O _{c-o}		
-	C=O	1,221	-	0,089	0,054	-0,248	-0,412	-	
	N-H	1,003	-						
	-O-	2,787	-						
>C=O...H-N<	V	C=O	1,226	0,41	0,090	0,061	-	-0,453	0,001 ^H /0,007 ^N / -0,041 ^O
		N-H	0,999	0,40					
-C(O)-O...H-N<	VI	-O-	2,814	0,97	0,097	0,087	-0,270	-	0,008 ^H /0,033 ^N / 0,022 ^O
		N-H	1,016	1,30					

Углы водородной связи в комплексах 2,6-TDI-BuOH находятся в диапазоне 161,21÷171,1°. Длина связи >C(O)-O...H-N< составляет 3,149 Å, длина связи >C=O...H-N< - 3,003 Å. Из табл. 2 видно, что изменение заряда на кислороде карбонильной группы, участвующего в образовании комплексов 2,6-TDI-BuOH-V, значительно больше, чем на кислороде карбоксильной группы, образующего водородную связь в 2,6-TDI-MeOH-VI и, по-видимому, обусловлено неодинаковой степенью вращения C=O и C-O связанных функциональных групп

Длины водородных связей в изомерных комплексах TDI-BuOH (I-VI) различны, при этом водородная связь с карбонильным кислородом в 2,4-TDI-BuOH (I-III) и карбоксильным в 2,4-TDI-BuOH (IV) короче, чем в 2,6-TDI-

BuOH (V) и (VI) соответственно, что обусловлено неэквивалентным расположением уретановых групп к арильному радикалу.

В табл. 3 представлены параметры оптимизированной молекулы 4,4-MDI-BuOH и ее межмолекулярных комплексов (VII-IX). Длины водородной связи >C=O...H-N< составляют 3,017÷3,025 Å, а углы 159,5÷165,0°. Длина водородной связи >C(O)-O...H-N< - 3,107 Å, угол 160,0°. Длины водородной связи в комплексе (VIII 1-2), образованные с двумя карбонильными группами намного короче, чем в (VII). Изменение зарядов на атомах кислорода в комплексах 4,4-MDI-BuOH (VII) и (VIII) больше, чем в комплексе >C(O)-O...H-N< (IX).

Таблица 3

Параметры оптимизированной молекулы 4,4-MDI-BuOH и ее межмолекулярных комплексов (VII-IX)

Тип водородной связи		Длины связей, Å		Δ, %	Заряды				Δq
					H	N	O _o	O _{c-o}	
-		C=O	1,214	-	0,068	0,050	-0,228	-0,354	-
		N-H	0,999	-					
		-O-	2,789	-					
>C=O...H-N<	VII	C=O	1,223	0,74	0,129	0,062	-	-0,410	0,061 ^H /0,012 ^N / -0,056 ^O
		N-H	1,014	1,50					
	VIII 1	C=O	1,222	0,66	0,101	0,044	-	-0,402	0,033 ^H /0,006 ^N / -0,048 ^O
		N-H	1,005	0,60					
	VIII 2	C=O	1,222	0,66	0,101	0,044	-	-0,402	0,033 ^H /0,006 ^N / -0,048 ^O
		N-H	1,005	0,60					
-C(O)-O...H-N<	IX	-O-	2,793	0,14	0,084	0,062	-0,241	-	0,016 ^H /0,012 ^N / -0,013 ^O
		N-H	1,001	0,20					

Таким образом, длины водородных связей >C=O...H-N< в ПУ на основе ароматических диизоцианатов увеличиваются в ряду: 2,4-TDI-BuOH < 2,6-TDI-BuOH < 4,4-MDI-BuOH, а дли-

ны водородных связей >C(O)-O...H-N< уменьшаются в ряду: 2,4-TDI-BuOH > 2,6-TDI-BuOH > 4,4-MDI-BuOH, что приводит к определенным различиям в микроструктуре ПУ.

Таблица 4

Параметры оптимизированной молекулы 1,6-HDI-BuOH и ее межмолекулярных комплексов (X-XII)

Тип водородной связи		Длины связей, Å		Δ, %	Заряды				Δq
					H	N	O _o	O _{c-o}	
-		C=O	1,221	-	0,079	0,010	-0,271	-0,408	-
		N-H	1,003	-					
		-O-	2,787	-					
>C=O...H-N<	X	C=O	1,224	0,25	0,101	0,047	-	-0,421	0,032 ^H /0,037 ^N / -0,013 ^O
		N-H	1,013	1,00					
	XI 1	C=O	1,225	0,33	0,130	0,054	-	-0,437	0,051 ^H /0,044 ^N / -0,029 ^O
		N-H	1,013	1,00					
	XI 2	C=O	1,225	0,33	0,130	0,054	-	-0,437	0,051 ^H /0,044 ^N / -0,029 ^O
		N-H	1,013	1,00					
-C(O)-O...H-N<	XII	-O-	2,813	0,93	0,085	0,056	-0,266	-	0,006 ^H /0,046 ^N / -0,029 ^O
		N-H	1,016	1,30					

Длины водородной связи >C=O...H-N< находятся в диапазоне от 2,825÷2,832 Å, а углы – 171,3÷175,9 °. Длина водородной связи >C(O)-O...H-N< в комплексе (XII) 3,068 Å, угол 177,6°. Для комплекса 1,6-HDI-BuOH (XI 1-2) с двумя водородными связями, изменение зарядов на атомах O, H и N больше, чем для комплекса (X) с одной водородной связью (табл. 4). Таким образом, комплексы ПУ, содержа-

щие бензольные кольца, имеют более длинные водородные связи из-за стерических препятствий заместителей, чем алифатический ПУ. Связи N-H, C=O, -O-, образующие водородную связь в исследованных ПУ, удлиняются в пределах 0,20–1,5 %; 0,25–0,74 % и 0,14–0,97 % соответственно.

Рассчитанные энергии водородных связей в моделях ПУ (I–XII) представлены в табл. 5.

Таблица 5

Энергии молекул ПУ и водородных комплексов

Комплексы	Число водородных связей	E_i , кДж/моль	$E_{i \dots o}$, кДж/моль
2,4-TDI-BuOH	–	–	-21293,0
	I	1	-42677,6
	II	1	-42668,9
	III	1	-42641,6
	IV	1	-42615,7
2,6-TDI-BuOH	–	–	-21309,1
	V	1	-42655,3
	VI	1	-42591,7
4,4-MDI-BuOH	–	–	-26344,6
	VII	1	-52712,5
	VIII	2	-52727,9
	IX	1	-52678,0
1,6-HDI-BuOH	–	–	-22109,9
	X	1	-44261,2
	XI	2	-44265,8
	XII	1	-44240,4

Из табл. 5 видно, что между молекулами 2,4-TDI-BuOH возникает более сильная водородная связь (55,6-91,6 кДж/моль), 1,6-HDI-BuOH имеют водородные связи средней силы (41,3-46,0 кДж/моль), а 2,6-TDI-BuOH и 4,4-MDI-BuOH – более слабые водородные связи (37,1 кДж/моль и 23,3-38,7 кДж/моль соответственно). Причем, водородные связи, образованные карбонильным кислородом уретановой и сложноэфирной групп, более сильные, чем кислородом карбоксильной группы.

Таким образом, предложены вероятные модели расположения водородных связей в ПУ, рассчитаны их геометрические и энергетические параметры. Это позволило оценить, какой из типов водородной связи в макромолекулах ПУ реализуется в большей степени. Энергия и длина водородных связей определяют структуру диизоцианатных блоков ПУ, регулирует степень фазового разделения жестких и мягких сегментов и влияет на температуру переработки ПУ [2,3].

M. V. Sadmanova, T. P. Aleinikova, E. S. Nemchenkova, V. A. Navrotskii
PECULIARITIES OF MICROSTRUCTURE OF POLYURETHANES

Volgograd State Technical University

Abstract: Parameters of hydrogen intermolecular complexes of polyurethane model molecules based on 2,4-toluylene diisocyanate, 2,6-toluylene diisocyanate, 4,4-methylenediphenyl diisocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate and butanediol-1,4 are calculated by quantum chemistry methods. The influence of energy and the length of hydrogen bonds formed on the microstructure of polyurethanes is shown.

Keywords: polyurethane, microstructure, 2,4-toluylene diisocyanate, 2,6-toluylene diisocyanate, 4,4-methylene-diphenyl diisocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate, hydrogen bonds, quantum chemical analysis.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Sabu, T.* Polyurethane Polymers: Composites and Nanocomposites 1st Edition / T. Sabu et al. – California: Elsevier, 2017. – p. 634.
2. *Иржак, В. И.* Межмолекулярные взаимодействия в полимерах и модель физической сетки / В. И. Иржак, Г. В. Королев, М. Е. Соловьев. – Успехи химии, Т. 66. – 1997. – 179–200 С.
3. Композиционные материалы на основе полиуретанов / Под ред. Дж. М. Бюиста. – Москва: Химия, 1982. – 240 с.
4. *Аверко-Антонович, И. Ю.* Методы исследования структуры и свойств полимеров / И. Ю. Аверко-Антонович. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.
5. *Кларк, Т.* Компьютерная химия / Т. Кларк ; пер. с англ. – Москва: Химия, 1990. – 383 с.

REFERENCES

1. *Sabu, T.* Polyurethane Polymers: Composites and Nanocomposites 1st Edition / T. Sabu et al. – California: Elsevier, 2017. – p. 634.
2. *Irzhak, V. I.* Intermolecular interactions in polymers and a model of a physical grid / V. I. Irzhak, G. V. Korolev, M. E. Solov'ev. – The success of chemistry, T. 66. – 1997. – 179-200 S.
3. Composite materials based on polyurethanes / Ed. J. M. Bui-sta. – Moscow: Chemistry, 1982. – 240 p.
4. *Averko-Antonovich, I. Yu.* Methods for Investigating the Structure and Properties of Polymers / I. Yu. Averko-Antonovich. – Kazan: KSTU, 2002. – 604 p.
5. *Clark, T.* Computer Chemistry / T. Clark. – trans. with English. – Moscow: Chemistry, 1990. – 383 p.

УДК 620.194.22/ 620.169.1/ 620.199

О. О. Тужиков, Е. С. Бочкарев, Б. А. Бураков, Н. В. Сычев, С. В. Медников

ОЦЕНКА АКТИВНОСТИ СТАБИЛИЗАТОРА
ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТОДОМ «ТОМ»

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tuzhikovoleg@mail.ru

В работе представлены результаты исследования влияния аддукта п-фенилендиамина и эпоксидного олигомера ЭД-20 на физико-механические и термоокислительные свойства и характеристические параметры озоностойкости при различных величинах начального нагружения вулканизатов по методу «ТОМ».

Ключевые слова: вулканизаты, структура, свойства, ТОМ, озоностойкость

Одними из способов защиты резин от воздействия окружающей среды и внешних факторов (температуры, окислители и др.) является введение специальных добавок-стабилизаторов: антиоксидантов, антиозонантов, обеспечивающих надежную работу и целостность эластомерного изделия. Основными ингредиентами указанного класса, находящими широкое применение в промышленности, являются IPPD, BPPD, Диафен ФП, 8ПФДА, АцетонанилР [1].

В связи с ограниченностью ассортимента выпускаемых отечественных противостарителей требуемого уровня, возросло потребление импортируемых продуктов, которые обеспечивают комплекс свойств, предъявляемых к резинотехническим изделиям при эксплуатации, однако, учитывая сложившуюся политическую и экономическую обстановку, требующих замены [1]. Поэтому в последнее время возрос интерес к поиску новых стабилизаторов, обладающих хорошей совместимостью и удержанием в матрице эластомера, обеспечивающих длительную защиту изделия, в том числе при эксплуатации в критических условиях и, желательно, не сложного метода получения.

В связи с вышесказанным, целью данной работы являлось определить эффективность продукта взаимодействия п-фенилендиамина и эпоксидного олигомера ЭД-20 как стабилизатора и антиозонанта для вулканизатов на основе каучуков общего назначения. Оценку антиозонантных свойств исследуемого продукта в составах эластомерных композиций проводили при различных величинах начального нагружения с использованием методики ТОМ (*Техническая Озоностойкость Материалов*) [2], а стабилизирующих характеристик – по изменению свойств эластомера после теплового старения.

Учитывая, что разрушение эластомера под действием озона не меняет механизма деструк-

ции полимера, происходящего в других условиях (температура, разрушение в условиях статического или динамического, в том числе знакопеременного, нагружения и др.), характеристика озоностойкости, полученная по методу ТОМ, может быть использована при оценке долговечности материала, что является одним из важнейших параметров при конструировании конечных изделий [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование влияния начального нагружения на время до начала разрушения по методу ТОМ проводили на вулканизатах, полученных из резиновой смеси на основе каучука БНСК-40 АМН с различным содержанием аддукта, синтезированного в расплаве п-фенилендиамина и эпоксидного олигомера ЭД-20 (табл. 1).

Резиновую смесь готовили смешением ингредиентов на вальцах ЛБ 320/150/150 последовательным введением ингредиентов.

Таблица 1

Состав резиновой смеси

Ингредиент	Количество стабилизатора, масс.ч.			
	0	1	2	3
Резиновая смесь	Смесь на основе БНСК-40 АМН			
Аддукт	–	1,0	2,0	4,0

Влияние количества исследуемого стабилизатора на вулканизационные характеристики определяли на приборе MonTech MDR 3000 Professional по ГОСТ Р 54547-2011 (см. рис. 1 и табл. 2).

Влияние температурного воздействия на свойства вулканизатов определяли по ГОСТ 9.024-74 (см. табл. 3).

Оценку озоностойкости проводили на усовершенствованном автоматизированном комплексе ТОМ-1000 (см. рис. 2, 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты испытаний, позволяющих оценить влияние количества введенного аддукта на вулканизационные характеристики смеси, проводили методом безроторной вулкаметрии (рис. 1). Из представленных кривых видно, что введение аддукта влияет на динамику форми-

рования структуры вулканизата, изменяются значения крутящего момента, характеризующего структурные изменения формирующегося вулканизата, и характеристики скорости процесса вулканизации. Численные значения характеристик представлены в табл. 2.

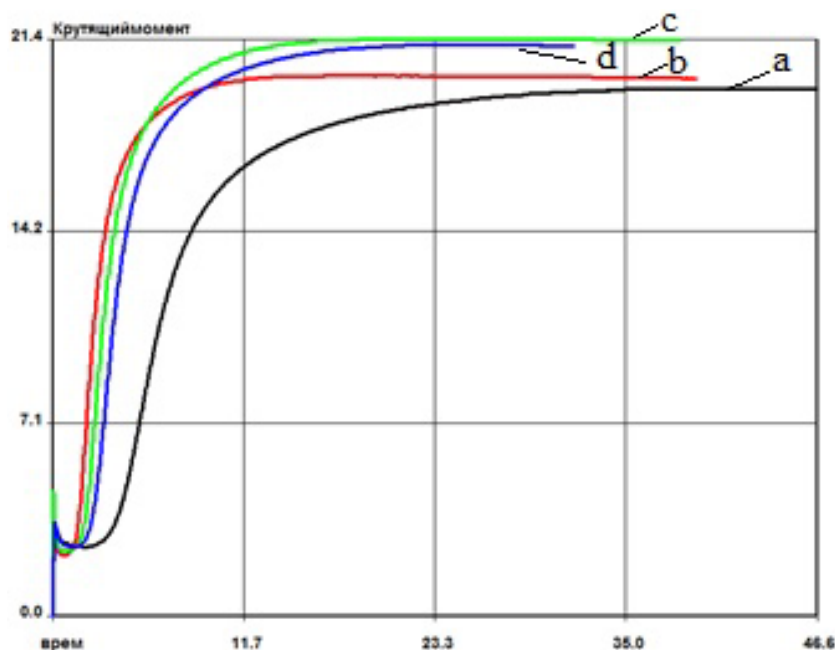


Рис. 1. Вулканизационная кривая резиновых смесей на основе БНКС-40 АМН:
a – 0 м. ч. аддукта, b – 4 м. ч. аддукта, c – 2 м. ч. аддукта, d – 1 м. ч. аддукта

Таблица 2

Влияние аддукта на технологические характеристики резиновой смеси 54-22

Параметр	Смесь			
	0	1	2	3
Минимальный крутящий момент, S'_{\min} , dNm	2,54	2,53	2,40	2,25
Максимальный крутящий момент, S'_{\max} , dNm	19,55	21,16	21,37	20,03
Время достижения 90 % от полной вулканизации TC 90, мин	15,26	8,63	7,31	5,75
Скорость вулканизации в основном периоде, $v_{осн}$, 1/сек	0.0015	0.0028	0.0032	0.0041

Аддукт, введенный в количествах от 1 до 4 массовых частей, снижает вязкостные характеристики резиновых смесей на начальных этапах вулканизации, что определяется снижением значения минимального крутящего момента. Исследуемое соединение может характеризоваться как соагент вулканизации, о чем свидетельствует увеличение скорости изменения крутящего момента в основном периоде, а увеличение его максимального значения может свидетельствовать об изменении структуры и/или количества формирующихся сшивок,

в дальнейшем оказывающее влияние на физико-механические свойства материала (табл. 3).

Дополнительно необходимо отметить, что время достижения оптимума вулканизации сокращается в 2 (смесь 1) и 3 раза (смесь 3).

Вулканизаты, содержащие модифицирующую добавку, характеризуются увеличением прочностных показателей, которые сопровождаются незначительным снижением относительного удлинения. Такой эффект обычно оказывают соускорители вулканизирующих систем.

Таблица 3

Физико-механические характеристики вулканизатов резиновой смеси

Исследуемый показатель	Смесь			
	0	1	2	3
Условная прочность f_p , МПа	9.14	9.27	9.33	9.23
Относительное удлинение при разрыве ϵ_p , %	231	209	211	211
Остаточное удлинение ϵ , %	0	0	0	0
Сопротивление раздиру T_s , кН/м	23	25	25	22
Термоокислительное старение ($T=125\text{ }^\circ\text{C}$, 24 ч.)				
Условная прочность f_p , МПа	13.5	13.2	13.3	13.3
Относительное удлинение при разрыве ϵ_p , %	96	100	109	111
Остаточное удлинение ϵ , %	0	0	0	0
Коэффициент сопротивления тепловому старению				
$K\sigma$	1.48	1.42	1.43	1.44
$K\epsilon$	0.42	0.48	0.52	0.53
Сопротивление раздиру T_s , кН/м	21	19	21	24

Сопротивление раздиру вулканизатов до старения остается на уровне.

Исследование влияния модификатора как термостабилизатора при сопоставлении физико-механических свойств после теплового воздействия в жестких условиях (при 125 °С в течение 24 часов) свидетельствует о его эффективности как термостабилизатора.

На рис. 2–3 показаны результаты влияния величины начального нагружения на характеристические показатели озоностойкости: время до начала разрушения и скорость разрушения вулканизата. Для сопоставления представлены результаты исследования для базового образца сравнения и образца с содержанием 4 массовых частей аддукта.

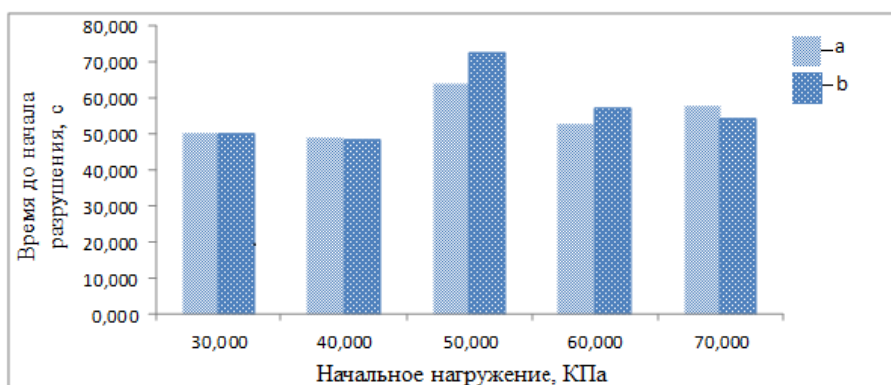


Рис. 2. Зависимость показателя «Время до начала разрушения» от величины начального нагружения: a – 0 м.ч. аддукта, b – 4 м.ч. аддукта

Из представленных данных наблюдается общая тенденция поведения эластомерного материала по исследуемым параметрам озоностойкости в зависимости от величины начального нагружения – оба показателя имеют экстремумы при начальном испытательном давлении нагружения 50 кПа.

При этом время до начала разрушения принимает максимальное значение, а скорость разрушения в основном периоде – минималь-

ное. Однако введение 4 массовых частей аддукта в резиновую смесь увеличивает стойкость материала к действию озона – увеличивается время до начала разрушения и снижает скорость разрушения в основном периоде при сравнении с базовым образцом. Полученный факт свидетельствует о проявлении антиозонантных свойствах аддукта при использовании его в составах резин на основе бутадиен-нитрильного каучука.



Рис. 3. Зависимость скорости разрушения от начального нагружения:
 а – 0 м.ч. аддукта, б – 4 м.ч. аддукта

Выраженные экстремумы при значениях давлений нагружения 50 кПа свидетельствует о существовании критической величины нагружения, выше которого вулканизат использовать не рекомендуется, так как возникающие внутренние напряжения в образце могут привести к непредсказуемому разрушению, о чем ранее было описано авторами в работах [4–6].

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований показана применимость используемого метода при оценке эффективности аддукта – продукта конденсации п-фенилендиамин и эпоксиолигомера ЭД-20, как антиозонанта для эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука. При исследовании физико-механических свойств полученных резин установлено, что аддукт проявляет свойства комплексного модификатора: влияет на процессы структурообразования и способен термостабилизировать вулканизаты, что необходимо учитывать при составлении рецептур смесей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ярулина, Г. Р. Сравнительный анализ физико-механических свойств вулканизатов, содержащих п-(1,3-диметилбутил)-п'-фенил-п-фенилендиамин и п,п'-диоксипропилированный анилин / Г. Р. Ярулина, Д. Н. Земский // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 17. – С. 77–79.
2. Тужиков, О. О. Метод «ТОМ» при оценке влияния структуры вулканизата на его озоностойкость / О. О. Тужиков, Е. С. Бочкарев, Б. А. Буравов, Н. В. Сычев, С. В. Медников // Известия ВолГТУ : научный журнал № 11 (206) / ВолГТУ. – Волгоград, 2017. – С. 96–102.

3. Медников, С. В. Химическая коррозия эластомерных материалов в условиях плоского напряженного состояния как фазовый переход / С. В. Медников, О. О. Тужиков, О. В. Ольшанский // Известия ВолГТУ : научный журнал № 4 (199) / ВолГТУ. – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 65–70.

4. Тужиков, О. О. Автоматизированный комплекс ТОМ-3000. Определение озоностойкости резин в плосконапряженном состоянии / О. О. Тужиков, О. В. Ольшанский, С. В. Медников // Каучук и резина – 2010 : тез. докл. II всерос. науч.-техн. конф. (19–22 апр. 2010 г.) / ООО «НИИ эластомерных материалов и изделий» [и др.]. – М., 2010. – С. 114–115.

5. Тужиков, О. О. Озоностойкость промышленных вулканизатов в условиях плоского напряженного состояния / О. О. Тужиков, С. В. Медников, О. В. Ольшанский // Высокие технологии и фундаментальные исследования. Т. 2 : сб. тр. десятой междунар. науч.-практ. конф.: Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности (Санкт-Петербург, 09–11.12.2010) / СПбГПУ [и др.]. – СПб., 2010. – С. 342–348.

6. Модификация поверхности структурированных полимеров : монография / О. О. Тужиков, Т. В. Хохлова, В. Ф. Желтобрюхов, О. И. Тужиков ; ВолГТУ. – Волгоград, 2015. – 223 с.

REFERENCES

1. Yarulina G.R. Sravnitel'nyjanalizfiziko-mekhanicheskikhsvojstv vulkanizatorov, soderzhashchih n-(1,3-dimetilbutil)-n'-fenil-n-fenilendiamini n,n'-dioksiropilirovannyjanilin / Yarulina G.R., Zemskij D.N. // VestnikKazanskogotekhnologicheskogouniversiteta. 2012. T. 15. № 17. S. 77-79.
2. Tuzhikov O.O. Metod «ТОМ» pri ocenke vliyaniyas-trukturyvulkanizatana ego ozonostojkost' / Tuzhikov O.O., Bochkarev E.S., Buravov B.A., Sychev N.V., Mednikov S.V. // IzvestiyaVolgogradskogogosudarstvennogoekhnicheskogouniversiteta. 2017. № 11 (206). S. 96-102.
3. Mednikov, S.V. Himicheskayakorroziyahlastomernyhmaterialov v usloviyahplogokonapryazhyonnogosostoyaniyakakfazovyyjperedkhod / S.V. Mednikov, O.O. Tuzhikov,

O.V. Ol'shanskij // Izvestiya VolgGTU. Ser. HimiyaitekhnologiyahlementoorganicheskikhmonomeroVIPolimernyhmaterialo v. - Volgograd, 2017. - № 4 (199). - С. 65-70.

4. Tuzhikov, O.O. Avtomatizirovannyj kompleks TOM-3000. Opredelenie ozonostojkostirezina v ploskonapryazhyonnomsostoyanii / O.O. Tuzhikov, O.V. Ol'shanskij, S.V. Mednikov // Kauchukirezina - 2010 : tez. dokl. II vseros.nauch.-tekh. konf. (19-22 apr. 2010 g.) / OOO "NPI ehlastomernyh-materialoviizdelij" [i dr.]. - M., 2010. - С. 114-115.

5. Tuzhikov, O.O. Ozonostojkost' promyshlennyh vulkanizatorov v usloviyah ploskogonapryazhyonnogosostoyaniya / O.O. Tuzhikov, S.V. Mednikov, O.V. Ol'shanskij // Vysokietekhnologiiifundamental'nyeissledovaniya. T. 2 : sb. tr. desyatoymezhdunar. nauch.-prakt. konf.: Issledovanie, razrabotkai primeneniye vysokih tekhnologij v promyshlennosti (Sankt-Peterburg, 09-11.12.2010) / SPbGPU [i dr.]. - SPb., 2010. - С. 342-348.

6. Modifikaciya poverhnostistrukturovannyh polimerov: monografiya / O.O. Tuzhikov, T.V. Hohlova, V.F. Zheltobryuhov, O.I. Tuzhikov; VolgGTU. - Volgograd, 2015. - 223 s.

O. O. Tuzhikov, E. S. Bochkarev, B. A. Buravov, N. V. Sychev, S. V. Mednikov

RESEARCH ON THE ANTIDEGRADANTS ACTIVITY OF ELASTOMER COMPOUNDS BY THE «TOM» METHOD

Volgograd State Technical University

Abstract. There are results of research on the influence by adduct of p-phenylenediamine und epoxy resin ED-20 on the stress-strain properties, heat ageing resistance and ozone resistance for different of initial loading by the «TOM» method in this paper.

Keywords: rubber, structure, properties, TOM, ozone resistance

УДК 678.019.31; 620.178.74

**О. О. Тузиков, Б. А. Буравов, Р. Б. Гаджиев, Д. О. Гусев,
Е. С. Бочкарев, Н. Джерайом, О. И. Тузиков**

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА СВОЙСТВА ОЛИГОМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tuzhikovoleg@mail.ru

Проведены исследования свойств композиционных материалов на основе смолы ЭД-20, модифицированных растворенными в ней поливинилхлоридом (ПВХ), сополимером винилацетата и поливинилхлорида (А-15-О) и промышленным бутадиен-нитрильного каучука (БНК-28).

Ключевые слова: олигомер-полимерные системы, ударная вязкость, огнестойкость.

Композиты на основе эпоксидных олигомеров широко применяются при разработке агрессивостойких, электроизоляционных материалов. Оптимальные свойства таких композиций обеспечиваются введением наполнителей и веществ, влияющих на структуру образующегося материала (отвердители, пластификаторы). Основные свойства получаемых материалов определяются в значительной степени молекулярной структурой самих олигомеров. Однако в ряде случаев, их прямое применение без модифицирующих добавок ограничено из-за повышенной хрупкости, низкого значения температуры стеклования и незначительного сопротивления горючести [1].

Одним из способов модификации эпоксидных смол является создание олигомер-полимерных систем, обладающих комплексом повышенных эксплуатационных характеристик, что делает их в ряде случаев незаменимыми.

В связи с этим, несмотря на полученный ранее положительный опыт, работы в направлении повышения свойств готовых изделий продолжают, о чем свидетельствуют публикуемые различными авторами статьи [2–4]. Широкое применение находит и модификация эластомерами, при этом авторами выявлено, что для достижения наибольшего модифицирующего эффекта добавки, необходимо сильное адгезионное взаимодействие между эпоксидной матрицей и вводимым полимерным модификатором. Показано, что наиболее прочным межфазное взаимодействие формируется при образовании химических связей между фазами, то есть модификатор должен иметь в своем составе функциональные группы, способные реагировать с одним из компонентов отверждающейся системы [5]. Исследованиям в этой области посвящены также работы авторов [6–9].

Введение в полимерные композиции соединений, содержащих полярные группы, исходя из принципов аддитивности, должно влиять на свойства конечных материалов благодаря формированию дополнительного диполь-дипольного взаимодействия [10]. Однако в этом случае сформированные связи легко распадаются при действии тепловых нагрузок, в ряде случаев не достигая необходимых температур стеклования, тем самым снижая эксплуатационные диапазоны применения материалов.

Еще одним эффективным методом модификации является обработка СВЧ излучением (СВЧ).

Энергия СВЧ позволяет не только производить равномерный нагрев диэлектрика по всему его объему, но также получать более равномерное распределение температур. При СВЧ нагреве появляются возможности во много раз ускорить некоторые технологические процессы, например, растворение.

Модификация СВЧ излучением, позволяет не только провести нетепловую обработку, но и имеет ряд преимуществ [11–14]:

- объемное проникновение электромагнитной волны в структуру материала позволяет интенсифицировать процесс нетеплового воздействия;

- очень высока скорость проникающего воздействия;

- не загрязняет изделие в процессе воздействия;

- возможность точного регулирования подводимой мощности СВЧ излучения.

Учитывая вышесказанное, нами исследовались полимерные композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20 модифицированной поли-

винилхлоридом (ПВХ), сополимером винилацетата и винилхлорида А-15-О, промышленным бутадиен-нитрильным каучуком, которые предварительно растворяли в эпоксидном олигомере под действием СВЧ излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали:

- смолу эпоксидную ЭД-20 в соответствии с ГОСТ 10587-84;

- порошок ПВХ-С-58,68 ПЖ ($K_{\phi} = 57,6$) – ГОСТ 14332-78;

- сополимер А-15-О – ГОСТ 12099-75;

- бутадиен-нитрильный каучук – БНКС-28АМН (ТУ 38.30313-2006);

- ПЭПА – ТУ 2413-646-11131395-2007;

Смешение исходных соединений проводилось под действием микроволнового излучения, растворением полимерной части (ПВХ, А-15, БНКС-28АМН) в смеси пластификатора (дибутилфталата) и эпоксидного олигомера ЭД-20. Полимеры были выбраны по причине удовлетворительного совмещения со смолой ЭД-20. В качестве наполнителей использовались гидроксосолилаты [15, 16], оксид магния промышленного производства.

Растворение полимеров под действием СВЧ проводили в термостойком стакане при перемешивании и периодическом воздействии СВЧ излучения. Растворение проводили до получения гомогенной массы с отсутствием сгустков и агломератов. Температуру разогрева раствора не допускали выше 100 °С.

Отверждение получаемого композита проводили с использованием полиэтиленполиамиона (ПЭПА). Соотношение ингредиентов представлено в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Состав смесей, содержащих минеральный наполнитель

Шифр Вещества	База	MgO	П5MgO	П1Mg1.1	Mg 2.2	П1Mg 2.2	П3Mg 2.2	П5 Mg 2.2
ЭД-20	100							
ДБФ	10							
ПЭПА	10							
ПВХ	–	–	5	1	–	1	3	5
MgO	–	33	33	–	–	–	–	–
Mg 2.2	–	–	–	–	33	33	33	33
Mg 1.1	–	–	–	33	–	–	–	–

Mg 1.1 – Гидроксосоликат магния, полученный при температуре 25 °С;

Mg 2.2 – Гидроксосоликат магния, полученный при температуре 80 °С;

П1, П2, П3, П4 и П5 – образцы, содержащие соответственно 1, 2, 3, 4 и 5 м.ч. ПВХ.

Таблица 2

Состав смесей, содержащих полимерный модификатор

Шифр Вещества	П1	П3	П5	П7	А1	А3	А5	ПЗА3	П1А1	ПЗА1	Б1
ЭД-20	100										
ДБФ	10										
ПЭПА	10										
ПВХ	1	3	5	7	–	–	–	3	1	3	–
А-15	–	–	–	–	1	3	5	3	1	1	–
БНК-28 АМН	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1

А1, А3, А5 – образцы, содержащие сополимер А-15 в количестве 1, 3 и 5 м.ч.

Б1 – образцы, содержащие БНК-28 АМН в количестве 1 м.ч.

Образцы для испытаний готовили отвержением приготовленных смесей в силиконовых формах в течение 24 часов при комнатной температуре и последующим термостатированием при 80 °С в течение 2 часов, либо при 120 °С в течение 2 часов.

Полученные образцы исследовали на предмет сопротивления ударным нагрузкам по Изо-

ду (ГОСТ19109-84), а также на предмет огнестойкости по ОСТ 190094-79.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты определения ударной вязкости отвержденных образцов композитов, содержащих полимеры различной природы, и немодифицированной эпоксидной смолы представлены на рис. 1.

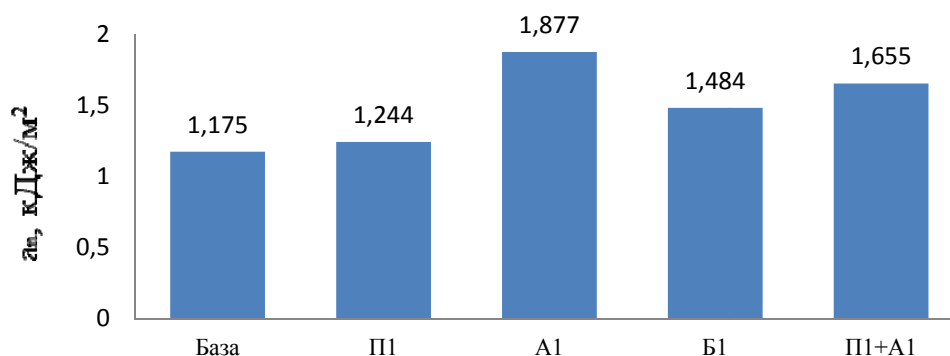


Рис. 1 Влияние природы модификатора на ударную вязкость композиций.
(П1, А1, Б1 и П1А1 – маркировка смесей с соответствующим содержанием ПВХ, А-15-О, БНК, а также ПВХ и А-15-О в количестве 1 м.ч.)

По полученным данным видно, что композиции, содержащие полимерный модификатор, обладают более высокими значениями ударной вязкости по сравнению с немодифицированной отвержденной смолой ЭД-20. При этом видно, что эффект наблюдается уже при введении 1 м.ч. модификатора. Наибольшее влияние оказывает введение сополимера А-15-О (увеличение показателя на 60,0 %). Введение в том же количестве бутадиен-нитрильного каучука увеличивает сопротивление ударным нагрузкам на 30,0 %, а поливинилхлорида только на 6,0 %. Такое увеличение ударной вязкости при модификации сополимером А-15-О вероятно связано, с наличием в его структуре, как хлора, так и гидроксильных групп, значительно увеличи-

вающих совместимость с эпоксидным олигомером и формируя диполь-дипольные взаимодействия с ним. При этом нельзя отрицать и возможность подтверждения путем взаимодействия с отвердителем, как по хлору, так и по гидроксогруппе, с формированием в первом и втором случае прочных химических связей. Дополнительно высока вероятность взаимодействия гидроксогрупп А-15-О с глицидными группировками олигомера ЭД-20, что особенно сказывается на величине ударной вязкости в случае термостатирования образцов при повышенных температурах (см. ниже).

Дополнительно, при протекании процесса структурирования до более глубоких стадий, возможно фазовое разделение с растворенным

полимерным компонентом. Это может сказываться на свойствах материала, особенно при формировании структуры. Необходимо отметить, что при термостатировании (80 °С) более выраженное влияние оказывают растворенные высокомолекулярный бутадиен-нитрильный каучук и смола А-15-О, чем ПВХ (см. рис. 1).

Увеличение количества ПВХ до 7 массовых частей не приводит к увеличению значения ударной вязкости (рис. 2). Учитывая материалы работы [17], такое поведение может быть объяснено тем, что введение ПВХ в систему «эпоксидолигомер – отвердитель» приводит к снижению реакционной способности отвердителя, что

подтверждается уменьшением значений ударной вязкости, а при введении 7 м. ч. показатель снижается до значений меньших, чем у образца сравнения, что, вероятно, происходит из-за недостатка отвердителя в системе (рис. 2).

Указанное предположение подтвердилось также после исследования образцов композиций с повышенным содержанием отвердителя. В указанные образцы с содержанием 5 м. ч. ПВХ дополнительно вводили 5 % избытка отвердителя ПЭПА (образец 5.1). Полученные смеси отверждали в тех же условиях (24 часа при комнатной температуре и дополнительно 2 часа при 80 °С). Результат представлен на рис. 2.

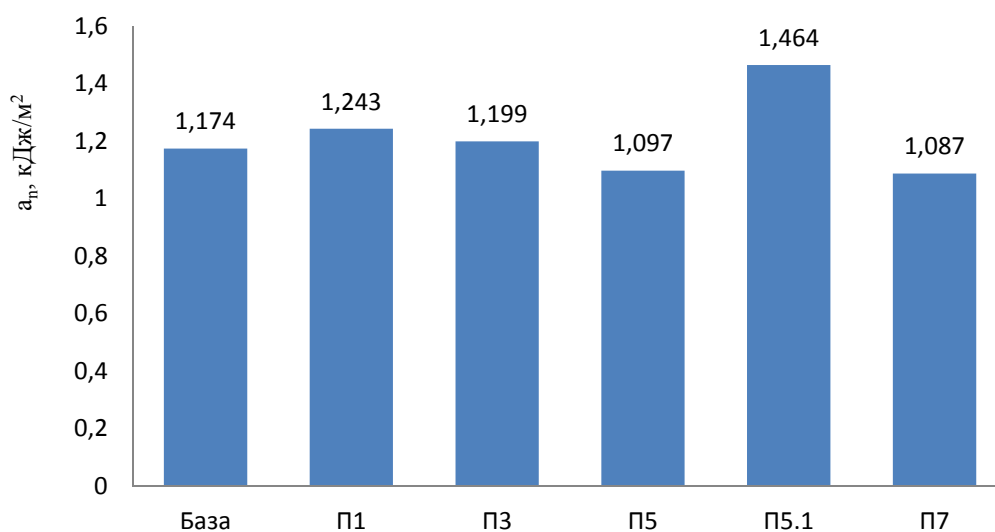


Рис. 2. Влияние содержания ПВХ на ударную вязкость композиций (П5.1 – образец, содержащий 5 м.ч. ПВХ с увеличенным содержанием ПЭПА)

Полученный результат подтвердил предположение о том, что часть ПЭПА расходуется на взаимодействие с ПВХ и тем самым не полностью завершаются процессы отверждения олигомера с участием процессов по раскрытию глицидного цикла. Взаимодействие аминов с ПВХ при повышенных температурах и давлении так же отмечались авторами в работе [17].

Вероятно, этого не происходит при начально выбранных температурах отверждения в присутствии продукта А-15-О. Учитывая, что технология получения сополимера А-15-0 предполагает частичное омыление винилацетатных звеньев, приводящее к формированию гидроксильных групп в боковой цепи полимера, то, вероятно, гидролизу подвергаются и активные атомы хлора, расположенные вдоль основной цепи. В данном случае присутствие гидроксильных групп не только обуславливает хорошую совместимость сополимера А-15-0

с олигоэпоксидом, но обеспечивает его повышенную реакционную способность по отношению к глицидным группам ЭД-20, что может происходить при температурах выше 80 °С. О наличии реакционноспособных гидроксильных групп свидетельствует тот факт, что сополимер А-15-0 может быть отвержден изоцианатом [18, стр. 822].

Исследование влияния количества сополимера винилацетата А-15-Она ударную вязкость композиций на основе ЭД-20 показано на рис. 3. Модификатор вводили в состав эпоксидной композиции так же посредством растворения под действием СВЧ.

Исследованиями показано, что сопротивление ударным нагрузкам исследуемых композиций, термостатированных при температуре 80 °С с содержанием А-15-О более 1 м. ч. Ухудшает параметр. Однако при этом, ударопрочность остается выше, чем у исходной немоди-

фицированной смолы (см. рис. 2). Сопротивление ударным нагрузкам композиций, термостатированных при 120 °С содержащих А-15-О бо-

лее 3 м. ч. улучшает характеристику компаунда, и значительно превышает значения характеристик образцов, термостатированных при 80 °С.

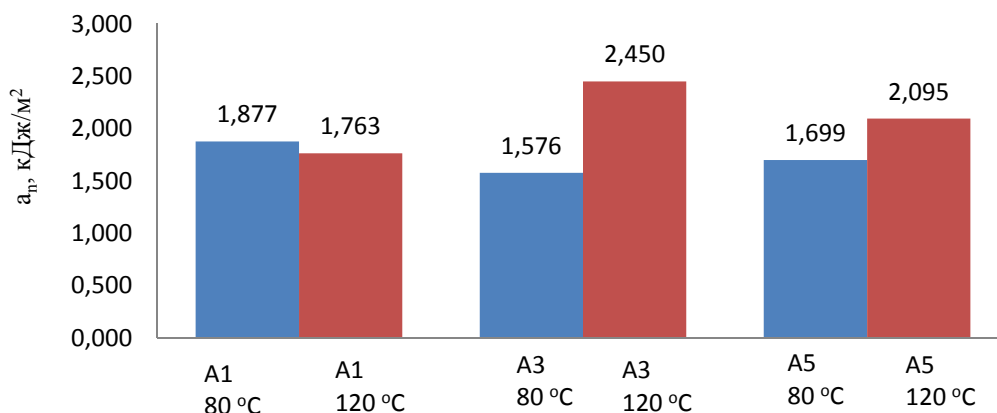


Рис. 3. Влияние содержания А-15 и температуры на ударную вязкость композиций

Данный эффект, возможно, объясняется тем, что при температуре 120 °С активно протекают процессы взаимодействия между модификатором, отвердителем и эпоксиолигомером, в том числе по сохранившимся глицидным группам.

При проведении испытаний на огнестойкость по ОСТ 190094-79 все модифицированные полимерами образцы сгорали коптящем пламенем с незначительным каплепадением.

Другой задачей исследования являлось определить возможность совместного использо-

вания полимерных модификаторов и неорганических наполнителей в составах композиций на основе эпоксиолигомера ЭД-20, в том числе с целью повышения огнестойкости композиций. В качестве неорганических наполнителей применяли промышленно производимый оксид магния, а также гидроксисиликаты магния синтезированные и охарактеризованные нами ранее [16]. В качестве полимерного модификатора использовали порошок ПВХ, который заранее растворяли в эпоксиолигомере ЭД-20.

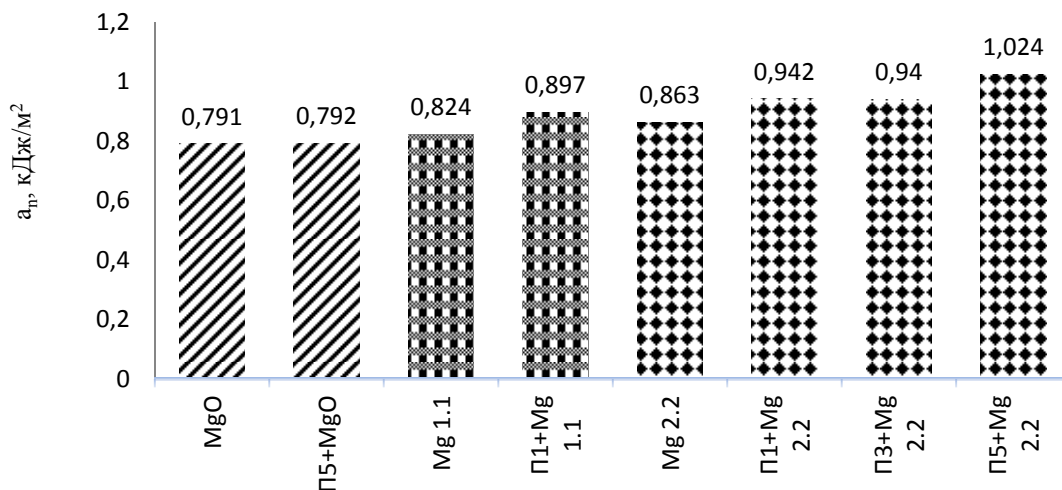


Рис. 4. Влияние типа наполнителя на ударную вязкость композиций

Из представленных данных на рис. 4 видно, что при использовании оксида магния и оксида магния совместно с 5 массовыми частями ПВХ прочностные характеристики композиции практически не различаются. При этом максимального значения ударной вязкости достигают образцы, содержащие 5 м. ч. ПВХ и гидроксисили-

ката магния, полученного «горячим» способом.

В табл. 3 представлены результаты исследования сопротивления образцов огневому воздействию. Первое, что определено, это потеря образцами каплепадения при горении. Значительно увеличивается коксовый остаток после сгорания.

Влияние неорганического наполнителя на количество образовавшегося кокса

Шифр образца	MgO	П5 MgO	Mg 1.1	П1 Mg 1.1	Mg 2.2	П1 Mg 2.2	П3 Mg 2.2	П5 Mg 2.2
Потеря массы, %	91,03	75,22	76,12	78,23	74,79	76,19	63,64	51,43
Доля кокса	8,97	24,78	23,88	21,77	25,21	23,81	36,36	48,57

Необходимо отметить, что данные по расчету коксового остатка образцов, полученных с использованием оксида магния, несколько занижены. Это связано с тем, что при горении этих образцов происходило растрескивание и разбрасывание материала кокса.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования по оценке влияния растворенных полимеров с различными функциональными группами на свойства композиций на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 свидетельствуют, что хлорсодержащие полимеры способны увеличивать ударную вязкость получаемого композита. При этом показано, что их присутствие в рецептуре требует корректировки аминного отвердителя. Присутствие в боковой цепи полимера, как хлора, так и гидроксогруппы (А-15-О) при формировании матрицы отвержденного композита при повышенных температурах, позволяет получать материалы с повышенным сопротивлением ударным нагрузкам.

Показано, что наилучшими значениями ударной вязкости среди композиций, наполненных гидроксосоликатами, обладают композиции с содержанием гидроксосоликата магния, полученного «горячим» способом, при этом, при увеличении доли ПВХ от 1 до 5 массовых частей, происходит увеличение значений ударной вязкости, что может быть полезно при разработке материалов с повышенным сопротивлением ударным нагрузкам.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Эластомеры и пластики с пониженной горючестью: монография / О. И. Тужиков, Т. В. Хохлова, С. Н. Бондаренко, С. Б. Зотов, О. О. Тужиков, Н. И. Рахмангулова; под ред. О. И. Тужикова; ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – 214 с.
2. Признаки совместимости в олигомер-полимерной системе при исследовании методом дифференциальной сканирующей калориметрии / А. В. Маслова, Е. Э. Самойлова // Строительство-2016: Материалы II Брянского международного инновационного форума. – 2016. – С. 81–84.
3. Биалов, Я. М. Модификация эпоксидной смолы ЭД-20 олигомерами эпихлоргидрина / Я. М. Биалов, Д. Н. Вольных, С. Ф. Алиева, И. С. Мамедов, В. В. Байрамов // Пластические массы. – 2011. – № 6. – С. 28–33.

4. Мочалова, Е. Н. Исследование фазового состояния и оценка ассоциатной структуры смесей эпоксидного олигомера ЭД-20 с различными модификаторами / Е. Н. Мочалова, Р. М. Гарипов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 22. – С. 47–52.

5. Амиров, Р. Р. Механические и теплофизические свойства эпоксидных полимеров, модифицированных уретановыми каучуками / Р. Р. Амиров, К. А. Андрианова, Лили М. Амирова, А. В. Герасимов // *Butlerov Communications*. – 2012. – Vol. 31. – No. 8. – P. 61–65.

6. Influence of photoinitiation conditions and postcuring time on properties of epoxy oligomer-polysulfone based materials / В.В. Широкова, Н.В. Сидоренко, Т.Т. Валиев, М.А. Ваниев // *Modern Problems of Polymer Science : Program and Abstracts Book of 12th Saint-Petersburg Conference of Young Scientists (Saint-Petersburg, November 14-17, 2016)* / Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences. - Saint-Petersburg, 2016. - С. 88.

7. Сидоренко, Н. В. Разработка материалов, получаемых методом фотополимеризации из растворных композиций эпоксидная смола – термопласт / Н. В. Сидоренко, М. А. Ваниев, В. В. Широкова // Сборник трудов. Тезисы докладов II международной конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии» (г. Дзержинск, 13–15 сент. 2016 г.) / ФГУП «НИИ химии и технологии полимеров им. акад. В. А. Каргина с опытным заводом» [и др.]. – Нижний Новгород, 2016. – С. 227–228.

8. Гусев, Д. О. Разработка фотополимеризующихся композиций на основе растворов гидрированного блок-сополимера в глицидиловых эфирах / Д. О. Гусев, Н. В. Сидоренко, И. А. Новаков // *Олигомеры–2017* : сб. тр. XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (г. Черноголовка, 16–21 октября 2017 г.). Т. 2. Тезисы докладов / отв. ред.: М. П. Березин ; РАН, Федеральное агентство научных организаций РФ, Отделение химии и наук о материалах РАН, Науч. совет по высокомолекулярным соединениям РАН, Ин-т химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Ин-т проблем химической физики РАН, РФФИ (проект 17-03-20556). – Москва – Черноголовка, 2017. – С. 130.

9. Сидоренко, Н. В. Разработка материалов, получаемых методом фотополимеризации из растворных композиций эпоксидная смола – термопласт / Н. В. Сидоренко, М. А. Ваниев, В. В. Широкова // Сборник трудов. Тезисы докладов II международной конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии» (г. Дзержинск, 13–15 сент. 2016 г.) / ФГУП «НИИ химии и технологии полимеров им. акад. В. А. Каргина с опытным заводом» [и др.]. – Нижний Новгород, 2016. – С. 227–228.

10. Мацеевич, Т. А. Зависимость температуры стеклования и текучести от концентрации растворителя или пластификатора / Т. А. Мацеевич, Л. М. Голенева, Е. С. Афанасьев, Е. А. Курская, О. В. Коврига, А. А. Аскадский // *Пластические массы*. – 2016. – № 1–2. – С. 3–6.

11. Микроволновый пиролиз – способ получения олефинов из вторичных полимеров / О. О. Тужиков, Т. В. Хохлова, О. И. Тужиков, В. Ф. Желтобрюхов, М. О. Тужиков // Каучук и резина – 2013: традиции и новации : тез. докл. III всерос. конф. (Москва, Экспоцентр, 24–25 апр. 2013 г.). Ч. 2. Стендовые доклады / ООО «НИИЭМИ», МИТХТ им. М. В. Ломоносова, ООО НТЦ «НИИШП». – М., 2013. – С. 35 (парал. : рус., англ.).

12. Исследование возможности применения микроволнового излучения для переработки нефтешламонакопителя Жирновского НГДУ / О. О. Тужиков, Т. В. Хохлова, О. И. Тужиков, В. Ф. Желтобрюхов, А. Г. Шеин // Альманах-2005: сб. ст. / Волгогр. отд-ние Междунар. акад. авторов науч. открытий и изобретений и др. – Волгоград, 2005. – С. 222–231.

13. Пятаев, И. В. Применение СВЧ модификации для повышения эксплуатационных свойств термо- и реактопластов : дис. ... канд. тех. наук : 05.17.06 / Илья Викторович Пятаев; Саратовский гос. тех. университет им. Гарина Ю. А. – Саратов, 2015. – 125 л.

14. Ускорение процесса растворения поливинилбутираля в метакриловых мономерах под действием излучения СВЧ диапазона / С. В. Борисов, М. А. Ваниев, А. Б. Кочнов, Р. В. Шишкин, И. А. Новаков // VII Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры–2017» (г. Москва, 13-17 июня 2017 г.) : сб. тез. / РАН, Отделение химии и наук о материалах, Научный совет РАН по высокомолекулярным соединениям, МГУ им. М. В. Ломоносова, РФФИ. – Москва, 2017. – С. 259.

15. Буравов, Б. А. Направленный синтез наноструктурированных гидроксисиликатов / Б. А. Буравов, Е. С. Бочкарев, Р. Б. Гаджиев, В. Н. Арисова, О. О. Тужиков, О. И. Тужиков // В книге: V Международная конференция-школа по химической технологии сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – 2016. – С. 199.

16. Влияние температуры синтеза на структуру и свойства силикатов переходных металлов / О. О. Тужиков, Р. Б. Гаджиев, Б. А. Буравов, Е. С. Бочкарев, В. Н. Арисова, О. И. Тужиков // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (199) / Волгоград, 2017. – С. 75–82.

17. Бекчанов, Д. Ж. Синтез и физико-химические свойства анионообменного сорбента на основе поливинилхлорида / Д. Ж. Бекчанов, Н. Ж. Сагдиев, М. Г. Мухамедиев // Universum: химия и биология. – 2016. – № 10 (28). – С. 36–40.

18. Энциклопедия полимеров. Т. 2 : Л-Полин / под ред. В. А. Кабанова. – М. : Сов. энцикл., 1974. – 1032 с.

REFERENCES

1. EНlastomery i plastiki s ponizhennoj goryuchest'yu: monografiya / O.I. Tuzhikov, T.V. Hohlova, S.N. Bondarenko, S.B. Zotov, O.O. Tuzhikov, N.I. Rahmangulova; pod red. O.I. Tuzhikova; VolgGTU. - Volgograd, 2005. - 214 s.

2. Priznaki sovmestivosti v oligomer-polimernoj sisteme pri issledovanii metodom differencial'noj skaniruyushchej kalorimetrii / Maslova A.V., Samojlova E.EH. // v sbornike: stroitel'stvo-2016 Materialy II Bryanskogo mezhdunarodnogo innovacionnogo foruma. Redakcionnaya kollegiya: N.P. Lukutsova, M.YU. Prokurov, M.A. Senyushchenkov. 2016. S. 81-84.

3. Bilalov YA.M. Modifikaciya ehpkosidnoj smoly EHD-20 oligomerami ehpihlorgidrina / Bilalov YA.M., Vol'nyh D.N., Alieva S.F., Mamedov I.S., Bajramov V.V. // Plasticheskie massy. 2011. № 6. S. 28-33.

4. Mochalova E. N. Issledovanie fazovogo sostoyaniya i ocenka associatnoj struktury smesey ehpkosidnogo oligomera

EHD-20 s razlichnymi modifikatorami / Mochalova E.N., Garipov R.M. // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2011. № 22. S. 47-52.

5. Amirov R. R. Mekhanicheskie i teplofizicheskie svojstva ehpkosidnyh polimerov, modifitsirovannyh uretanovymi kauchukami / Amirov R. R., Andrianova K. A., Amirova Lili. M., Gerasimov A. V. // Butlerov Communications. 2012. Vol.31. No.8. P.61-65.

6. Influence of photoinitiation conditions and postcuring time on properties of epoxy oligomer-polysulfone based materials / V.V. SHirokova, N.V. Sidorenko, T.T. Valiev, M.A. Vaniev // Modern Problems of Polymer Science : Program and Abstracts Book of 12th Saint-Petersburg Conference of Young Scientists (Saint-Petersburg, November 14-17, 2016) / Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences. - Saint-Petersburg, 2016. - С. 88.

7. Sidorenko, N.V. Razrabotka materialov, poluchaemyh metodom fotopolimerizacii iz rastvornyh kompozicij ehpkosidnaya smola – termoplast / N.V. Sidorenko, M.A. Vaniev, V.V. SHirokova // Sbornik trudov. Tezisy dokladov II mezhdunarodnoj konferencii «Sovremennye dostizheniya v oblasti kleev i germetikov: materialy, syr'yo, tekhnologii» (g. Dzerzhinsk, 13-15 sent. 2016 g.) / FGUP «NII himii i tekhnologii polimerov im. akad. V.A. Kargina s opytym zavodom» [i dr.]. - Nizhnij Novgorod, 2016. - С. 227-228.

8. Gusev, D.O. Razrabotka fotopolimerizuyushchihsva kompozicij na osnove rastvorov gidrirovannogo blokopolimera v glicidilovyh ehfirah / D.O. Gusev, N.V. Sidorenko, I.A. Novakov // Oligomery–2017 : sb. tr. XII Mezhdunarodnoj konferencii po himii i fizikohimii oligomerov (g. Chernogolovka, 16-21 oktyabrya 2017 g.). T. 2. Tezisy dokladov / otv. red.: M.P. Berezin ; РАН, Federal'noe agentstvo nauchnyh organizacij RF, Otdelenie himii i nauk o materialah РАН, Nauch. sovet po vysokomolekulyarnym soedineniyam РАН, In-t himicheskoj fiziki im. N.N. Semyonova РАН, In-t problem himicheskoj fiziki РАН, RFFI (proekt 17-03-20556). - Moskva – Chernogolovka, 2017. - С. 130.

9. Sidorenko, N.V. Razrabotka materialov, poluchaemyh metodom fotopolimerizacii iz rastvornyh kompozicij ehpkosidnaya smola – termoplast / N.V. Sidorenko, M.A. Vaniev, V.V. SHirokova // Sbornik trudov. Tezisy dokladov II mezhdunarodnoj konferencii «Sovremennye dostizheniya v oblasti kleev i germetikov: materialy, syr'yo, tekhnologii» (g. Dzerzhinsk, 13-15 sent. 2016 g.) / FGUP «NII himii i tekhnologii polimerov im. akad. V.A. Kargina s opytym zavodom» [i dr.]. - Nizhnij Novgorod, 2016. - С. 227-228.

10. Maceevich T.A. Zavisimost' temperatury steklovaniya i tekuchesti ot koncentracii rastvoritelya ili plastifikatora / Maceevich T.A., Goleneva L.M., Afanas'ev E.S., Kurskaya E.A., Kovriga O.V., Askadskij A.A./ Plasticheskie massy, 2016, №1-2, s. 3-6.

11. Микроволновый пиролиз – способ получения олефинов из вторичных полимеров / О.О. Тужиков, Т.В. Хохлова, О.И. Тужиков, В.Ф. Желтобрюхов, М.О. Тужиков // Каучук и резина – 2013: традиции и новации : тез. докл. III всерос. конф. (Москва, Экспоцентр, 24–25 апр. 2013 г.). Ч. 2. Стендовые доклады / ООО «НИИЭМИ», МИТХТ им. М.В. Ломоносова, ООО НТЦ «НИИШП». – М., 2013. – С. 35 (парал. : рус., англ.).

12. issledovanie vozmozhnosti primeneniya mikrovolnovoogo izlucheniya dlya pererabotki neftешlamonakopitelya ZHirnovskogo NGDU / O.O. Tuzhikov, T.V. Hohlova, O.I. Tuzhikov, V.F. ZHeltobryuhov, A.G. SHein // Al'manah-2005: sb. st. / Volgogr. otd-nie Mezhdunar. akad. avtorov nauch. Otkrytij i izobretenij i dr. - Volgograd, 2005. - С. 222-231.

13. Pyataev I.V. Primenenie SVCH modifikacii dlya povysheniya ehkspluatacionnyh svojstv termo- i reaktoplastov :

dis. kand. tekhn. nauk : 05.17.06 / Il'ya Viktorovich Pyataev; Saratovskiy gos. tekhn. universitet im. Gagarina YU.A. – Saratov, 2015. – 125 l.

14. Uskorenie processa rastvoreniya polivinilbutiralya v metakrilovykh monomerakh pod dejstviem izlucheniya SVCH diapazona / S.V. Borisov, M.A. Vaniev, A.B. Kochnov, R.V. SHishkin, I.A. Novakov // VII Vserossiyskaya Karginskaya konferenciya «Polimery–2017» (g. Moskva, 13-17 iyunya 2017 g.) : sb. tez. / RAN, Otdelenie himii i nauk o materialakh, Nauchnyj sovet RAN po vysokomolekulyarnym soedineniyam, MGU im. M.V. Lomonosova, RFFI. - Moskva, 2017. - C. 259.

15. Buravov B.A. Napravlenyj sintez nanostrukturirovannykh gidroksosilikatov / Buravov B.A., Bochkarev E.S., Gadzhiev R.B., Arisova V.N., Tuzhikov O.O., Tuzhikov O.I. // V knige: V Mezhdunarodnaya konferenciya-shkola po himic-

heskoj tekhnologii sbornik tezisov dokladov satellitnoj konferencii HKH Mendeleevskogo s'ezda po obshchej i prikladnoj himii. 2016. S. 199.

16. Vliyanie temperatury sinteza na strukturu i svoystva silikatov perekhodnykh metallov / Tuzhikov O.O., Gadzhiev R.B., Buravov B.A., Bochkarev E.S., Arisova V.N., Tuzhikov O.I. / Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2017. № 4 (199). S. 75-82.

17. Bekchanov D.ZH Sintez i fiziko-himicheskie svoystva anionobmennogo sorbenta na osnove polivinilhlorida / Bekchanov D.ZH., Sagdiev N.ZH., Muhamediev M.G. Universum: himiya i biologiya. 2016. № 10 (28). S. 36-40.

18. EHnciklopediya polimerov [Tekst] . T. 2 : L-Polin / pod red. V. A. Kabanova. - M. : Sov. ehncikl., 1974. - 1032 s.,

*O. O. Tuzhikov, B. A. Buravov, R. B. Gadzhiev, D. O. Gusev,
E. S. Botchkarev, N. Dzherayom, O. I. Tuzhikov*

INFLUENCE OF THERMOELASTOPLASTS ON THE PROPERTIES OLIGOMER-POLYMER COMPOSITIONS

Volgograd State Technical University

Abstract. The properties of composite materials based on ED-20 resin modified with solutions of polyvinyl chloride (PVC), vinyl acetate copolymer and polyvinyl chloride (A-15) and industrial butadiene-nitrile rubber (BNKS-28) in dibutyl-phthalate were studied.

Keywords: oligomer - polymer systems, impact strength, fire resistance.

УДК 678.7

С. С. Лопатина, М. А. Ваниев, Д. А. Нилидин, Н. В. Сычев, Е. В. Брюзгин, С. Ю. Оноколов

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВОДОНАБУХАНИЕ РЕЗИН*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: vaniev@vstu.ru

Изучено влияние температуры на водонабухание резин на основе полярного и неполярного каучуков, модифицированных натрий-карбоксиметилцеллюлозой и сополимером акриламида с N,N'-диметиламинопропилметакриламидом и итаконовой кислотой. Установлено, что наибольшее изменение массы образцов при их экспозиции в водопроводной воде при 98 °С в течение 168 часов составило 127 %. Такая степень набухания достигается для резины на основе полярного бутадиен-нитрильного каучука, содержащей сополимер акриламида в качестве водонабухающего реагента.

Ключевые слова: водонабухающие резины, эластомерные уплотнители пакерного оборудования, водонабухающие реагенты, изменение массы, степень набухания, полярный и неполярный каучуки

В настоящее время для эластомерных уплотнителей пакерного оборудования востребованы материалы, обладающие определенной способностью увеличиваться в объеме и массе при контакте с водой и другими средами, сопутствующими процессу бурения и нефтегазодобычи. Эффективность изоляции водоносных пластов и предотвращения межпластовых потоков за счет использования водонабухающих резин во многом будет определяться темпера-

турным фактором. Так, например, по данным [1], в областях Северного моря температурный предел у 90 % скважин находится между 90–110 °С, у 5 % скважин – между 110–140 °С, а у 5 % скважин – даже выше 150 °С. Поскольку глубины бурения увеличиваются, то аналогичная картина характерна и для других регионов, что обуславливает повышение требований к водонабухающим резинам, используемым в горячих скважинах.

© Лопатина С. С., Ваниев М. А., Нилидин Д. А., Сычев Н. В., Брюзгин Е. В., С. Ю. Оноколов, 2018.

* Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ № 4.3230.2017/4.6.

Ранее была проведена оценка степени набухания по изменению массы резин, модифицированных различными водонабухающими реагентами (ВНР) при экспозиции образцов в воде комнатной температуры [2, 3]. Вместе с тем следует отметить ограниченность в литературных источниках информации, касающейся влияния повышенных температур на особенности водонабухания пакерных резин.

С учетом вышеизложенного, цель настоящей работы состоит в исследовании влияния температуры на набухание в воде модифицированных резин на основе полярного бутадиеннитрильного и неполярного этиленпропиленового каучуков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований являлись резины на основе каучука БНКС-28, а также СКЭПТ-50, при получении которого в качестве третьего мономера был использован дициклопентадиен. В расчете на 100 масс. ч. каучука рецептуры включали: 40 масс. ч. усиливающего наполнителя в варианте белой сажи марки БС-120, 2 масс. ч. серы, комбинацию ускорителей в виде альтакса (1 масс. ч.) и каптакса (1 масс. ч.). Активирующая группа базировалась на 5 масс. ч. оксида цинка и 1 масс. ч. стеариновой кислоты.

В качестве водонабухающих реагентов, как и в работе [2], применяли натрий-карбоксиметилцеллюлозу (Na-КМЦ) и сополимер акриламида с N,N'-диметиламинопропилметакриламидом и итаконовой кислотой (далее ВНР-1)

в количестве 50 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

Изготовление резиновых смесей осуществляли на микросмесителе типа Брабендер в две стадии. На первой при повышенной температуре производилась наполненная смесь с добавкой навески ВНР. На второй стадии после суточной вылежки вводилась вулканизирующая группа и осуществлялась окончательная гомогенизация компонентов.

Параметры вулканизации резиновых смесей изучали с помощью реометра MDR 3000 Professional.

Физико-механические свойства стандартных образцов эластомеров, полученных вулканизацией в гидравлическом прессе при оптимальном режиме, определяли на разрывной машине Zwick 5,0 kN в соответствии с ГОСТ 270-75. Измерение твердости проводили по ГОСТ 263-75. Контроль изменения массы резин в процессе их экспозиции в водопроводной воде осуществляли согласно ГОСТ 9.030-74. Перед обсуждением полученных нами данных следует отметить, что использованное время экспозиции (168 часов) соответствует нормативам указанного стандарта, а также отвечает требованиям технического задания к водонабухающим пакерным резинам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности изменения массы образцов резин после 168 часов экспозиции в воде при температурах 40, 75 и 98 °С в зависимости от типа и количества ВНР демонстрируют данные рис. 1.

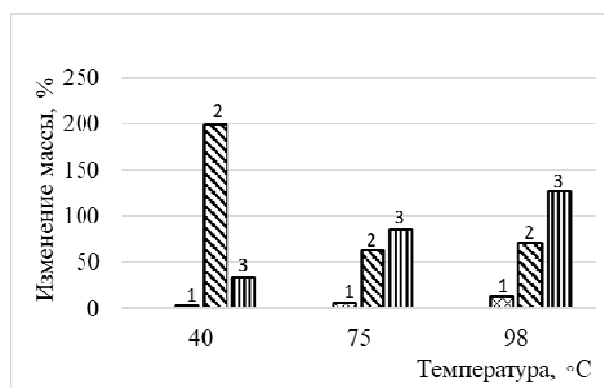
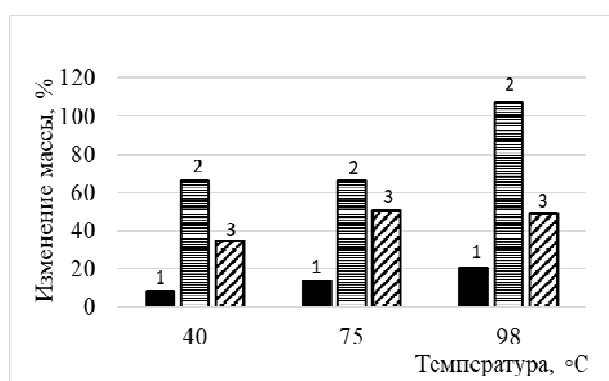


Рис. 1. Влияние температуры и типа ВНР на изменение массы резин на основе СКЭПТ-50 (а) и БНКС-28 (б) после экспозиции в воде в течение 168 часов:

1 – резины без водонабухающего реагента; 2 и 3 – резины, модифицированные 50 масс. ч Na-КМЦ и ВНР-1 соответственно

Из полученных данных следует, что для образцов, не содержащих водонабухающих реагентов, по мере повышения температуры степень набухания незначительно, но увеличи-

вается. Максимальное изменение массы имеет место при наибольшей температуре (98 °С) и составляет около 20 и 13 % для резин на основе СКЭПТ и БНКС, соответственно (см. столбцы 1

на рис. 1, а, б). По всей видимости, это обусловлено относительно высоким содержанием в рецептуре гидрофильного наполнителя в виде коллоидной кремнекислоты (БС-120). В этих условиях полярность каучука не оказывает значимого влияния на достигаемую степень водопоглощения.

Модификация резины посредством введения Na-КМЦ обеспечивает значительное повышение водонабухающей способности резин, как на основе полярного, так неполярного каучуков (см. все столбцы под номером 2). Вместе с тем, при дальнейшем анализе гистограмм можно видеть, что для резин на основе БНКС с увеличением температуры испытаний от 40 до 98 °С фиксируется снижение численных значений показателя «изменение массы» с 200 до 70 % (сравнение столбцов 2 на рис. 1, б). Очевидно, это свидетельствует об экстрагировании (вымывании) определенной доли ВНР из матрицы вулканизата полярного каучука как результат контакта с водой более высокой температуры. Для образцов резины на основе неполярного СКЭПТ такого эффекта не зафиксировано (рис. 1, б). На основании данных, полученных при обозначенных временных и температурных условиях проведенного эксперимента, в качестве промежуточного вывода можно предположить, что с точки зрения минимизации потери

массы (объема) из-за экстрагирования ВНР более предпочтительно использование резины на основе этиленпропиленового каучука, модифицированной добавкой Na-КМЦ. Изменение массы таких материалов в результате диффузии воды при температурах от 40 до 98 °С находится в пределах от 70 до 107 %.

Для обоих типов резин, модифицированных в качестве ВНР сополимером акриламида, N,N'-диметиламинопропилметакриламида и итаконовой кислоты, наблюдается прямая зависимость, проявляющаяся в увеличении степени набухания с повышением температуры (см. столбцы 3 на рис. 1, а, б). В данном случае степень водонабухания в горячей воде, оцениваемая по изменению массы, почти в 2–3 раза выше для образцов на основе полярного БНКС. При этом, в отличие от использования Na-КМЦ, склонности к экстрагированию данного типа ВНР не обнаружено.

Для резиновых водонабухающих уплотнительных элементов пакерного оборудования одним из наиболее важных показателей является сохранение прочностных свойств. В этой связи нами была проведена сравнительная оценка изменения условной прочности резин при растяжении после 168 часов контакта с водой, температура которой составляла 98 °С. Полученные данные представлены в виде гистограммы на рис. 2.

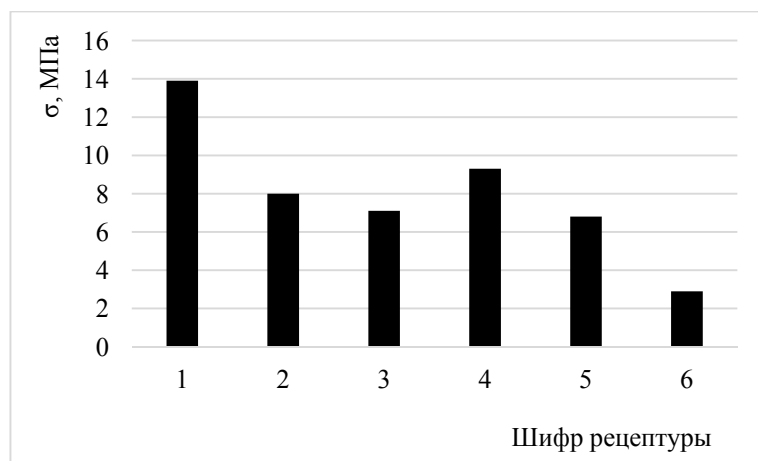


Рис. 2. Условная прочность при растяжении резин после экспозиции (98 °С в течение 168 часов) в водопроводной воде в зависимости от типа ВНР: 1 и 4 – резины на основе соответственно СКЭПТ и БНКС без водонабухающего реагента; 2 – СКЭПТ + Na-КМЦ; 3 – СКЭПТ + ВНР-1; 5 – БНКС + Na-КМЦ; 6 – БНКС + ВНР-1

В результате оценки изменения прочностных свойств резин на основе каучука СКЭПТ, модифицированного добавками Na-КМЦ и сополимером типа ВНР-1, установлено, что после недельного контакта, по сути, с кипящей водой значения σ уменьшились примерно в 1,7 и в 2 ра-

за (от 14 до 8 МПа для материала с Na-КМЦ и до 7 МПа для резины с ВНР-1), соответственно. Аналогичный тест для резины на основе БНКС в варианте материала, содержащего ВНР-1 в качестве водонабухающего реагента, показал практически трехкратное снижение

условной прочности при разрыве (сравнение значений резин под шифрами 4 и 6 на рис. 2).

Таким образом, в развитие исследований, направленных на создание эффективных водонабухающих эластомеров, в данной работе было изучено влияние температуры на водонабухание резин и проведена оценка степени сохранения прочностных свойств после 168 часов экспозиции в горячей воде. Установлено, что по достигаемым параметрам и уровню свойств разработанные резины соответствуют предъявляемым требованиям и могут быть рекомендованы для изготовления водонабухающих резиновых уплотнительных элементов пакеров для эксплуатации в скважинах, в том числе с повышенной температурой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Сандалов, С. И.* Разработка термоагрессивостойких резин на основе комбинаций бутадиен-нитрильных каучуков для уплотнительных элементов : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06 / Сандалов Сергей Иванович ; Чувашский гос.ун-т им. И. Н. Ульянова. – Чебоксары., 2014. – 101 с.
2. Разработка водонабухающих эластомеров для пакерного оборудования / М. А. Ваниев, Н. В. Сычев, С. С. Лопатина, Н. В. Солдатова, В. Ю. Шиянов, Е. В. Брюзгин //

S. S. Lopatina, M. A. Vaniev, D. A. Nilidin, N. V. Sychyov, E. V. Bryuzgin, S. Yu. Onokolov

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON WATER-SWELLABLE RUBBERS

Volgograd State Technical University

Abstract. The influence of temperature of water-swelling rubbers based on polar and nonpolar rubbers modified with sodium carboxymethylcellulose and copolymer of acrylamide with N, N'-dimethylaminopropyl methacrylamide and itaconic acid was studied. It was found that the greatest change in the mass of the samples when they were exposed in tap water at 98 °C for 168 hours was 127%. This degree of swelling is achieved for a rubber based on a polar butadiene-nitrile rubber containing a copolymer of acrylamide as a water-swelling reagent.

Keywords: water-swellaible rubbers, form rubber of packer equipment, water-swelling reagents, swelling rate, weight change, polar and nonpolar rubber.

УДК 678.7

С. С. Лопатина, М. А. Ваниев, Д. А. Нилидин, О. И. Тужиков, Е. Б. Чернышова, В. М. Ярцева

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ХИТОЗАНА В ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИНАХ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: vaniev@vstu.ru

Впервые проведена сравнительная оценка эффективности применения модифицированного и немодифицированного хитозана в рецептурах водонабухающих резин на основе полярного и неполярного каучуков. Для эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука, содержащих хитозан, модифицированный диальдегидом целлюлозы, выявлено двукратное повышение степени набухания в воде. Одновременно такие резины характеризуются лучшим сохранением прочностных свойств после воздействия воды.

Ключевые слова: водонабухающие резины, водонабухающие реагенты, степень набухания в воде, полярные и неполярные каучуки, хитозан, модифицированный хитозан.

© Лопатина С. С., Ваниев М. А., Нилидин Д. А., Тужиков О. И., Чернышова Е. Б., Ярцева В. М., 2018.

* Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ № 4.3230.2017/4.6

Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (191) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 74–80.

3. Разработка водонефтенабухающих резин, предназначенных для заколонных пакеров / С. С. Лопатина, М. А. Ваниев, Н. В. Сычев, Д. В. Демидов, Д. А. Нилидин, Е. В. Брюзгин // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 11 (206) / ВолгГТУ. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – Волгоград, 2017. – С. 91–96.

REFERENCES

1. Sandalov, S. I. Razrabotka termoagresivostojkih rezin na osnove kombinacij butadien-nitril'nyh kauchukov dlya uplotnitel'nyh ehlementov: dis. ... kand. tekhn. nauk: 05.17.06 / Sergej Ivanovich Sandalov ; CHuvashskij gos.un-t im. I.N. Ul'yanova – CHEboksary, 2014. – 101 l.
2. Razrabotka vodonabuhayushchih ehlastomerov dlya pakernogo oborudovaniya / M.A. Vaniev, N.V. Sychev, S.S. Lopatina, N.V. Soldatova, V.YU. SHiyanov, E.V. Bryuzgin // Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiya i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov. - Volgograd, 2016. - № 12 (191). - С. 74 – 80.
3. Razrabotka vodoneftenabuhayushchih rezin, prednaznachennyh dlya zakolonnyh pakero / S.S. Lopatina, M.A. Vaniev, N.V. Sychev, D.V. Demidov, D.A. Nilidin, E.V. Bryuzgin // Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiya i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov. - Volgograd, 2017. - № 11 (206). - С. 91-96.

При нефтедобыче особо важную роль играют водонабухающие эластомерные уплотнительные элементы пакеров, необходимые для изоляции нефтеводоносных пластов и предотвращения межпластовых перетоков воды, нефти и буровых растворов. Несмотря на то что в последние годы в данной области ведутся активные исследования, в частности [1–3], актуальным является поиск новых эффективных модифицирующих добавок, придающих резинам определенную степень набухания.

Одним из доступных возобновляемых и потенциально пригодных водонабухающих реагентов (ВНР) является хитозан, представляющий собой природный биodeградируемый полисахарид, имеющий в составе основного звена большое число гидрофильных групп, обуславливающих его сорбционные свойства по отношению к воде и определяющие сравнительно высокое влагопоглощение [4, 5].

Ранее нами уже была проведена оценка степени набухания резин, содержащих хитозан, при экспозиции образцов в воде комнатной температуры [6]. В результате этих исследований выявлен в целом недостаточный для водонабухающих эластомерных уплотнительных элементов уровень степени водонабухания.

Имеются сведения [7] о том, что модификация хитозана диальдегидом целлюлозы обеспечивает увеличение его гидрофильности. Учитывая это, прогнозировалась возможность повышения степени водонабухания резин путем введения в их рецептуру такого модифицированного хитозана.

Таким образом, вышеизложенное предопределило цель настоящей работы, которая заключается в сравнительной оценке эффективности применения модифицированного и немодифицированного хитозана в рецептурах водонабухающих резин, а также уровня изменения их физико-механических свойств после воздействия воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований являлись резины на основе неполярного этиленпропиленового каучука марки СКЭПТ-50 и полярного бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28. В качестве усиливающего наполнителя выступала белая сажа марки БС-120 в количестве 40 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука. Вулканизирующая система состояла из 2 масс. ч. серы, а также ускорителей, состоящих из 1 масс. ч. альтакса и 1 масс.

ч. каптакса. Активирующая группа базировалась на 5 масс. ч. оксида цинка и 1 масс. ч. стеариновой кислоты.

В качестве ВНР в рецептуры резин вводили 50 масс. ч. хитозана со степенью деацетилирования 82 % и значением ММ 150 кДа производства ООО «Биопрогресс», а также это же количество хитозана, модифицированного диальдегидом целлюлозы по методике [7].

При изготовлении резиновых смесей использовали высокоскоростной микросмеситель типа «Брабендер». На первой стадии в наполненную маточную смесь при температуре 150–160 °С вводили расчетные количества ВНР. На лабораторных вальцах после суточной вылежки вводили серу, ускорители и активаторы вулканизации и проводили окончательную гомогенизацию компонентов. По истечении не менее 6 часов осуществляли вулканизацию образцов в гидравлическом прессе по оптимальному режиму, выявленному с помощью реометра MDR 3000 Professional.

Физико-механические свойства стандартных образцов эластомеров определяли на разрывной машине Zwick 5,0 kN в соответствии с ГОСТ 270-75. Контроль изменения массы резин в процессе их экспозиции в водопроводной воде осуществляли согласно ГОСТ 9.030-74.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты оценки изменения массы образцов резин при воздействии водопроводной воды комнатной температуры представлены на рис. 1.

Следует отметить, что ниже, при обсуждении результатов, акцентируется внимание на водонабухании образцов эластомеров за период времени тестирования в пределах 168–336 часов, что соответствует требованиям нормативно-технической документации, предъявляемым к водонефтенабухающим пакерам.

Из зависимостей рис. 1 видно, что по истечении 168 часов экспозиции наибольшим набуханием (20–25 %) в воде обладают вулканизаты полярного бутадиен-нитрильного каучука, содержащие модифицированный хитозан (кривая 4). Данный водонабухающий реагент, взятый в таком же количестве, менее эффективен в эластомерном материале на основе неполярного этиленпропиленового каучука. Максимальные значения изменения массы для резин на основе СКЭПТ-50 составляют 7–9 % (см. кривую 2).

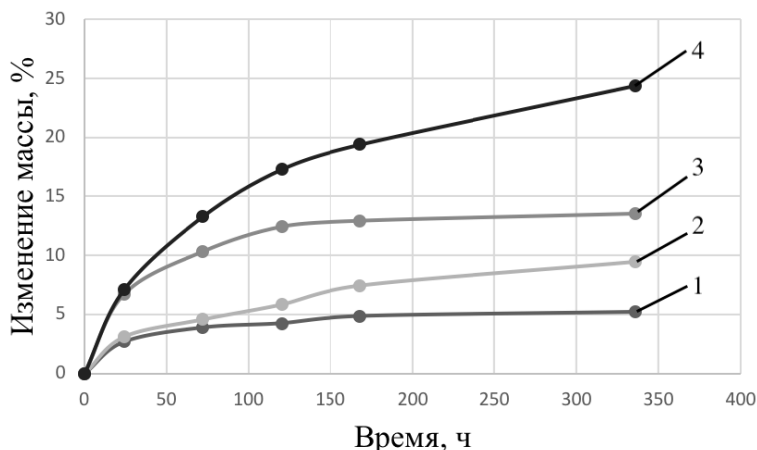


Рис. 1. Влияние типа добавки водонабухающего реагента на изменение массы резин в зависимости от времени экспозиции в водопроводной воде при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$:
 1 – резина на основе СКЭПТ + хитозан; 2 – резина на основе СКЭПТ + модифицированный хитозан;
 3 – резина на основе БНКС-28 + хитозан; 4 – резина на основе БНКС-28+ модифицированный хитозан

На основании полученных данных можно заключить, что в условиях проведенного эксперимента, хитозан, модифицированный диальдегидом целлюлозы улучшает водонабухающую способность маслостойких резин, тогда как худшая водонабухающая способность характерна для резин на основе СКЭПТ, содержащих немодифицированный хитозан (кривая 1).

Помимо динамики и величины изменения массы и объема пакерных резин при контакте со скважинными флюидами, важным фактором является сохранение уровня физико-механических свойств. Результаты такой оценки применительно к изучаемым объектам приведены на рис. 2 и 3.

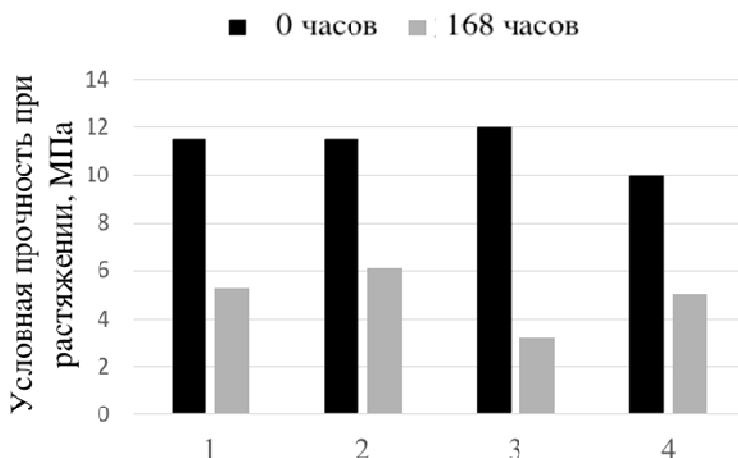


Рис. 2. Сравнительные значения условной прочности при растяжении образцов резин до и после 168 часов экспозиции в водопроводной воде при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$:
 1 – резина на основе СКЭПТ + хитозан; 2 – резина на основе СКЭПТ + модифицированный хитозан;
 3 – резина на основе БНКС-28 + хитозан; 4 – резина на основе БНКС-28 + модифицированный хитозан

Физико-механическими испытаниями установлено, что после контакта с водой прочность эластомеров на основе полярного каучука с обычным хитозаном падает в 4 раза (сравнение столбцов 3 на рис. 2). Одновременно можно видеть, что снижение прочности сродственного материала, содержащего модифицированный диальдегидом целлюлозы хитозан, в 2 раза меньше (столбцы 4 на рис. 2). Это дает

основание отметить большую эффективность применения именно такого типа ВНР в рецептурах резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

Действие этих же добавок в матрице неполярного каучука СКЭПТ с точки зрения изменения значений условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве (рис. 3) примерно одинаковое.

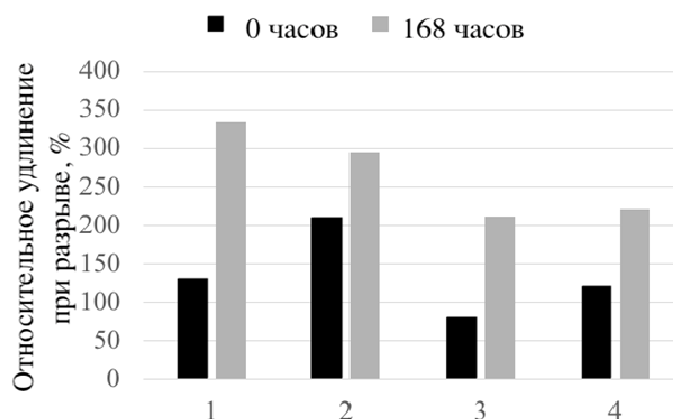


Рис. 3. Сравнительные значения относительного удлинения при разрыве образцов резин до и после экспозиции в водопроводной воде при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$:
 1 – резина на основе СКЭПТ + хитозан; 2 – резина на основе СКЭПТ + модифицированный хитозан;
 3 – резина на основе БНКС-28 + хитозан; 4 – резина на основе БНКС-28+ модифицированный хитозан

Таким образом, нами впервые была проведена оценка эффективности использования хитозана, модифицированного диальдегидом целлюлозы, в качестве водонабухающего реагента в рецептурах резин на основе полярного и неполярного каучуков. Установлено, что за период времени 14 суток при комнатной температуре наибольшим набуханием (25 %) в водопроводной воде обладают образцы резин на основе БНКС с добавкой модифицированного хитозана. Физико-механические свойства исследуемых эластомеров после экспозиции в воде комнатной температуры остаются на приемлемом эксплуатационном уровне.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ваниев, М. А. Разработка водонабухающих эластомеров для пакового оборудования / М. А. Ваниев [и др.] // Известия ВолГТУ : научный журнал № 12 (191) / ВолГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 74–80.
2. Азизова, А. К. Разработка водонабухающих пакеров для разобщения пластов и снижения водопитока нефтедобывающих скважин / А. К. Азизова [и др.] // Бурение и нефть. – 2015. – № 7–8. – С. 60–62.
3. Торопынин, В. В. Совершенствование технических средств для разобщения пластов и изоляции межпластовых перетоков / В. В. Торопынин [и др.] // Бурение и нефть. – 2009. – № 12. – С. 49–51.
4. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / под ред. К. Г. Скрябина, [и др.] – Москва : Наука, 2002. – 368 с.
5. Zargar, V. A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications / V. Zargar, M. Asghari, A. Dashti // ChemBioEng Reviews. – 2015. – Volume 2, Issue 3. – P. 141–226.
6. Лопатина, С. С. Разработка водонефтебухающих резин, предназначенных для заколонных пакеров / С.С. Лопатина, [и др.] // Известия ВолГТУ : научный журнал № 11 (206) / ВолГТУ. – Волгоград, 2017. – (Серия «Хи-

мия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 91–96.

7. Чернышова, Е. Б. Влияние альдегидов на основе полисахаридов на свойства хитозановых пленок / Е. Б. Чернышова, [и др.] // Известия ВолГТУ : научный журнал № 12 (191) / ВолГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 138–142.

8. Жорина, Л. А. Серная вулканизация маслонеполненных этилен-пропилен-диеновых эластомеров при повышенных температурах / Л. А. Жорина [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2003. – Т. 45, № 7. – С. 1064–1071.

9. Буканов, М. А. Влияние состава вулканизирующей группы на свойства резин на основе этиленпропиленового каучука для оболочек кабельных изделий / А. М. Буканов [и др.] // Наука и техника. – 2016. – № 3. – С. 18–20.

REFERENCES

1. Vaniev, M. A. Razrabotka vodonabuhayushchih ehlastomerov dlya pakernogo oborudovaniya / M.A. Vaniev, [i dr.] // Izvestiya VolgGTU: nauchnyj zhurnal № 12 (191) / VolgGTU. – Volgograd, 2016. – (Ser. «Himiya i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov»). – С. 74–80.
2. Azizova, A. K. Razrabotka vodonabuhayushchih pakero-rov dlya razobshcheniya plastov i snizheniya vodopritoka nefte-dobyvayushchih skvazhin / A. K. Azizova [i dr.] // Burenie i nef't'. – 2015. – № 7–8. – S. 60–62.
3. Toropynin, V. V. Sovershenstvovanie tekhnicheskikh-redstv dlya razobshcheniya plastov i izolyacii mezhplastovyh peretokov / V. V. Toropynin [i dr.] // Burenie inef't'. – 2009. – № 12. – С. 49 – 51.
4. Hitin i hitozan. Poluchenie, svojstva i primenenie / pod red. K. G. Skryabina, [i dr.] – Moskva : Nauka, 2002. – 368 s.
5. Zargar, V. A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications / V. Zargar, M. Asghari, A. Dashti // ChemBioEng Reviews. – 2015. – Volume 2, Issue 3. – P. 141–226.
6. Lopatina, S. S. Razrabotka vodoneftebuhayushchih rezin, prednaznachennyh dlya zakolonnih pakero-rov / S.S. Lopatina, [i dr.] // Izvestiya VolgGTU: nauchnyj zhurnal № 11 (206). – (Ser. Himiya i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov). –Volgograd, 2017. - № 11 (206). - С. 91-96.

7. Chernyshova, E. B. Vliyanie al'degidov na osnove polisaharidov na svoystva hitozanovykh plenok / E. B. Chernyshova, [i dr.] // Izvestiya VolgGTU: nauchnyj zhurnal № 12 (191) / VolgGTU. – Volgograd, 2016. – (Ser. Himiya i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov). – S. 138 - 142.

8. ZHorina, L. A. Sernaya vulkanizatsiya maslonapolnen-

nyh ehilen-propilen-dienovykh ehlastomerov pri povyshennykh temperaturah / L. A. ZHorina [i dr.] // Vysokomolekulyarnye soedineniya. – 2003. – T. 45, № 7. – S. 1064–1071.

9. Bukanov, M. A. Vliyanie sostava vulkanizuyushchej gruppy na svoystva rezin na osnove ehilenpropilenovogo kauchuka dlya obolochek kabel'nykh izdelij / A. M. Bukanov [i dr.] // Nauka i tekhnika. – 2016. – № 3. – S. 18–20.

S. S. Lopatina, M. A. Vaniev, D. A. Nilidin, O. I. Tuzhikov, E. B. Chernyshova, V. M. Yartseva

EFFICIENCY OF THE APPLICATION OF CHITOSANE IN WATER-SWELLING RUBBERS

Volgograd State Technical University

Abstract. A comparative evaluation of the effectiveness of the use of modified and unmodified chitosan in the formulations of water-swelling rubbers based on polar and non-polar rubbers was carried out for the first time. A twofold increase in the degree of swelling in water was detected for elastomers based on butadiene-nitrile rubber containing chitosan modified with cellulose dialdehyde. At the same time, such rubbers are characterized by better retention of strength properties after influence of water.

Keywords: water-swelling resins, water-swelling reagents, degree of swelling in water, polar and non-polar rubbers, chitosan, modified chitosan.

УДК: 678.026.3:541.183

Ю. С. Тарасова, Е. М. Спрыгина, В. В. Климов, Е. В. Брюзгин, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков

СИНТЕЗ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ЛИОФИЛЬНЫХ СВОЙСТВ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: bryuzgin_e@mail.ru

На поверхности текстурированного алюминия методом поверхностно-инициированной полимеризации синтезированы полиэлектролитные покрытия на основе кватернизованного N,N-диметиламиноэтилметакрилата и метакрилата натрия. Полученные покрытия проявляют как супергидрофильные свойства с углами смачивания менее 10°, так и высокогидрофобные с контактными углами свыше 140°, благодаря способности полиэлектролитов к обратимому комплексообразованию с поверхностно-активными веществами.

Ключевые слова: алюминий, полиэлектролитные покрытия, супергидрофильность, комплексообразование.

На сегодняшний день модификация поверхностей полимерами представляет собой важное направление развития химии, так как совокупность характеристик субстрата и модификатора позволяет получать принципиально новые по своим свойствам материалы. Особое внимание уделяется вопросам регулирования поверхностных свойств привитыми полимерами адаптивной природы [1, 2], позволяющими контролировать параметры смачивания. Актуальными на настоящий момент являются проблемы обрастания, обледенения и загрязнения поверхности материалов различной природы, которые приводят к ухудшению свойств и внешнего вида изделий в процессе эксплуатации. Особенно воздействиям внешней среды подвержены металлы, в том числе и алюминий, использованный в качестве модельного субстрата в данной работе.

Одним из классов высокомолекулярных соединений, открывающих перспективы управления лиофильными свойствами поверхности, являются полиэлектролиты (ПЭ) – полимеры, имеющие в своей структуре заряженные звенья, широко используемые в сельском хозяйстве, нефтедобыче, водоочистке и медицине [3–6]. ПЭ хорошо растворимы в воде, способны к взаимодействию с противоположно заряженными поверхностно-активными веществами (ПАВ) с образованием стабильных комплексов ПЭ-ПАВ [7], которые разрушаются в концентрированных растворах сильных электролитов. Следовательно, прививка ПЭ на поверхности материалов открывает возможность регулирования их свойств от гидрофильных до гидрофобных. В данной работе в качестве исследуемых ПЭ использовали полимеры на основе кватернизованного N,N-диметиламиноэтилметакрилата и мет-

акрилата натрия с аммонийными и карбоксильными группами в боковых цепях, соответственно.

Материалы, модифицированные ПЭ, в перспективе могут помочь решению ряда технологических проблем и найти применение в качестве антиконденсационных [8], самоочищающихся [9] и антибиообрастающих [10, 11] поверхностей. Способность привитых ПЭ к избирательной сорбции позволит усовершенствовать хроматографические методы анализа [12] и будет способствовать разработке эффективных биосенсоров [13]. Таким образом, целью исследования является получение на поверхности текстурированного алюминия привитых катионных и анионных ПЭ и изучение лиофильных свойств полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В качестве субстрата использовали образцы алюминия прямоугольной формы 10x5 мм. Использовались следующие реактивы: N,N-диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМА); 80 %-ный водный раствор триметилоксиэтилметакрилоиламмоний метилсульфата (ТМАМС); метакрилат натрия (МАН); бромид меди (I) (CuBr), 98 %; 2, 2 - бипиридил (БП), 99 %; диметиламинопиридин (ДМАП), 99 %;

триэтиламин (ТЭА), 99 %; 2-бром-2-метилпропионил бромид (БМПБ), 98 %; диметилсульфат (ДМС); бензилхлорид (БХ); глицидилметакрилат (ГМА); додецилсульфат натрия (ДДС); децилтриметиламмоний бромид (ДТАБ).

Текстурирование поверхности алюминия. Активацию и текстурирование поверхности алюминия проводили последовательным травлением в щелочи и кислоте по методике, описанной ранее [14].

Закрепление «якорного» слоя и инициатора. Методика нанесения «якорного» слоя ПГМА и инициатора БМПБ на поверхность алюминия описана ранее [15].

Поверхностно-иницирированная полимеризация. Синтез поли-ДМАЭМА, поли-ТМАМС и поли-МАН на поверхности алюминия с закрепленным инициатором проводили с использованием метода контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP). Мольное соотношение компонентов мономер (M), катализатор (Cat), лиганд (Lig) составляло $[M] : [Cat] : [Lig] = 100 : 1 : 2$, при концентрации мономера в растворе 1 моль/л. Полимеризацию проводили в течение 10 ч при 40 °C в случае ДМАЭМА и ТМАМС, и при комнатной температуре для МАН.

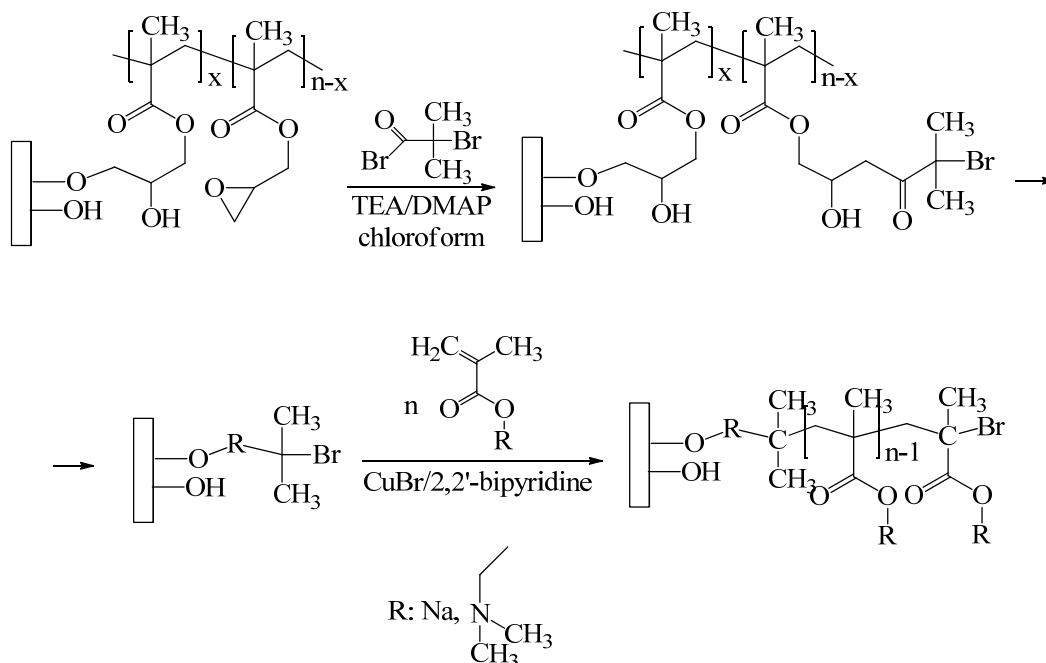


Рис. 1. Модификация поверхности алюминия полиэлектролитами

Кватернизация поли-ДМАЭМА. Для перевода третичного атома азота в структуре поли-ДМАЭМА в четвертичное состояние алюминий с привитым полимером помеща-

ли на 2 ч в растворы кватернизирующих агентов диметилсульфата (ДМС) или бензилхлорида (БХ) в ацетоне и после отмывали в ацетоне (рис. 2).

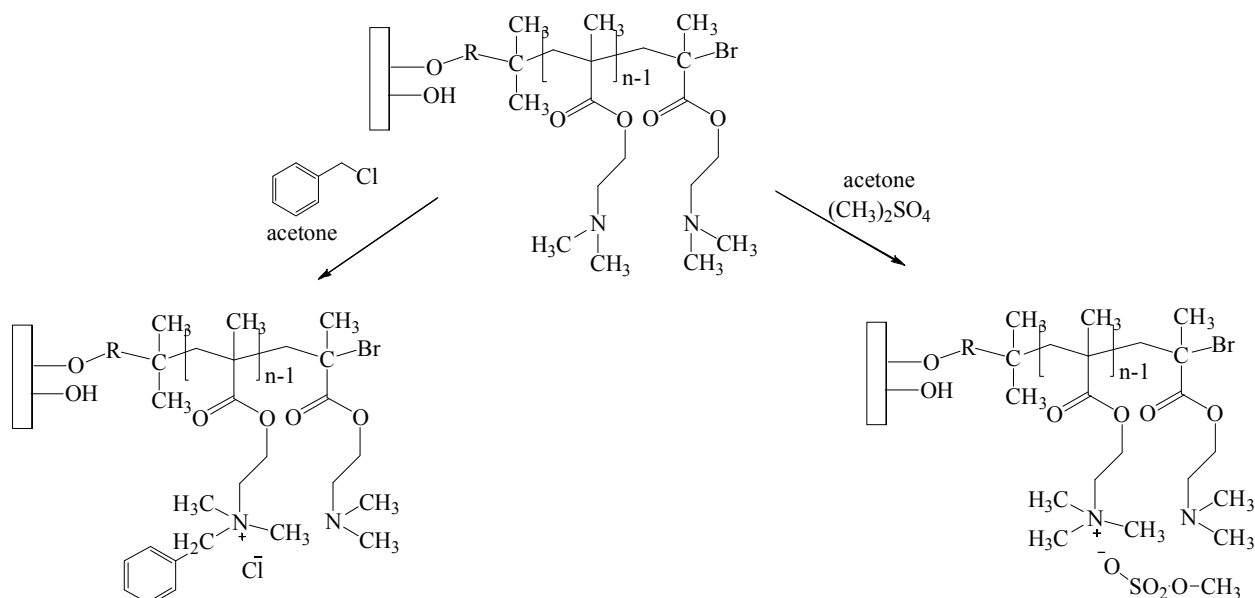


Рис. 2. Кватернизация поли-ДМАЭМА с помощью ДМС и БХ на поверхности алюминия

Комплексообразование ПЭ-ПАВ (гидрофобизация покрытий). Гидрофобизацию полиэлектролитных покрытий проводили обработкой водными растворами ПАВ: додецилсульфатом натрия (ДДС) для катионных полимеров и децилтриметиламмоний бромидом (ДТАБ) для анионных полимеров. Для этого образцы выдерживали в растворах ПАВ в течение 2 ч с последующей отмывкой водой.

Разрушение комплекса ПЭ-ПАВ (гидрофилизация покрытий). Образцы алюминия с комплексами ПЭ-ПАВ выдерживали в 3,5 М водном растворе хлорида натрия в течение 2 ч с последующей отмывкой водой.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Определение элементного состава поверхности проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на комплексе Multiprobe RM (Omicron Nanotechnology GmbH, Германия). Диаметр анализируемой области составлял 1,5 мм. Для возбуждения фотоэмиссии использовали Al K α -излучение ($h\nu = 1486,6$ эВ) при остаточном давлении $\sim 10^{-9}$ мбар.

Морфологию поверхности изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) фирмы «FEI Versa 3D» (США) в режиме низкого вакуума при давлении водяных паров в камере 10...80 Па. Сканирование проводили при различном увеличении в нескольких точках поверхности.

Для определения контактного угла модифицированных поверхностей использовали прибор фирмы «Data Physics» марки OCA 15 EC.

Измерения проводили 4-5 раз для каждого образца с последующим вычислением среднего значения. Кроме того, для ПЭ покрытий проводили испытания на аэрофобность. Испытуемый образец погружали в воду и располагали горизонтально. На нижнюю поверхность образца ставили пузырек воздуха, и измеряли контактный угол между пузырьком и поверхностью алюминия.

Элементный анализ полимеров проводили на CHNOS элементном анализаторе «Vario EL Cube» методом «2мг 70 сек». Время анализа одного образца составляет 10 минут, расход He – 230 мл/мин, O $_2$ – 38 мл/мин с временем подачи кислорода 70 с. Температуры окислительной и восстановительной колонок составляли 1150 °C и 850 °C соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Управление лиофильными свойствами поверхности, в том числе смачиванием, возможно путем прививки полимеров и создания определенной текстуры поверхности субстрата. Для достижения супергидрофильных и супергидрофобных свойств поверхность должна обладать многоуровневой шероховатостью, позволяющей капле полностью растекаться с заполнением всей текстуры или собираться без проникновения вглубь текстуры субстрата, соответственно (рис. 3).

Ранее нами показано [14], что кислотным травлением удастся добиться многоуровневой шероховатости поверхности алюминия, что подтверждено методом СЭМ (рис. 4).

Закрепление ПЭ на алюминии подтверждено методами РФЭС и СЭМ (рис. 4, в, г, табл. 1). В результате привитой полимеризации ТМАМС на поверхности текстурированного алюминия обнаружены атомы азота и серы. Соотношение N : S по данным РФЭС на поверхности составило 1 : 0,3, однако по данным элементного анализа гомополимера поли-ТМАМС соотношение 1 : 1. Вероятно, такое несоответствие объясняется деструкцией заряженной группы в полимере и разрушением метилсульфат-анионов, так как при включении рентгеновского излучения (Al K α -излучение, $h\nu = 1486,6$ эВ) в камере повышалось давление с 10^{-9} до $5 \cdot 10^{-8}$ мбар, что говорит об образовании газообразных продуктов. Следовательно, содержание серы на образце с привитым поли-ТМАМС оказалось зани-

женным. Дополнительным доказательством успешного закрепления поли-ТМАМС на поверхности алюминия служит достижение супергидрофильного состояния (рис. 5, а).

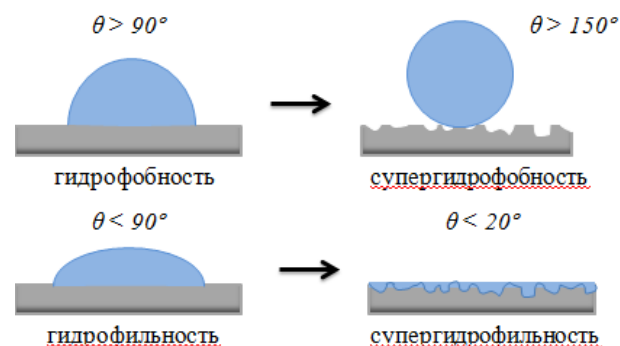
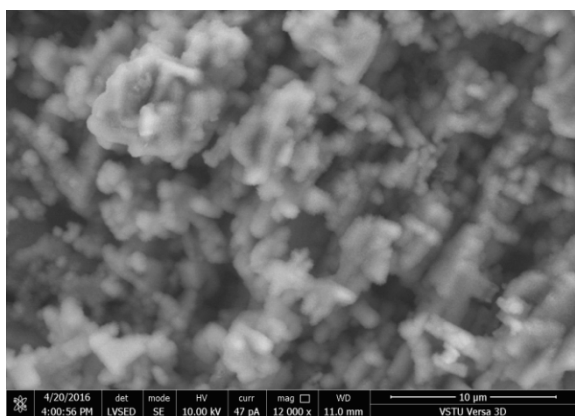
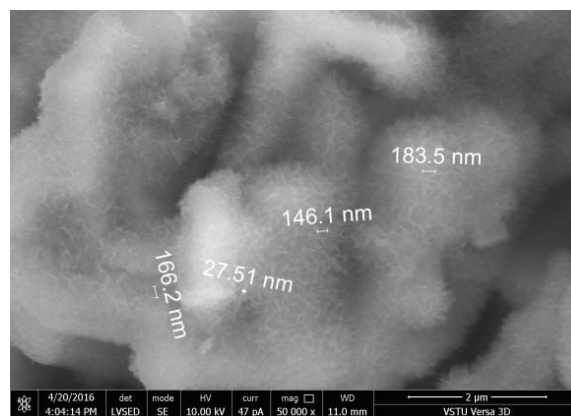


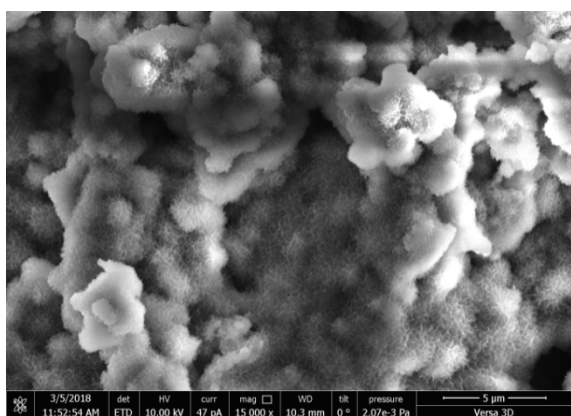
Рис. 3. Иллюстрация различных режимов смачивания поверхности



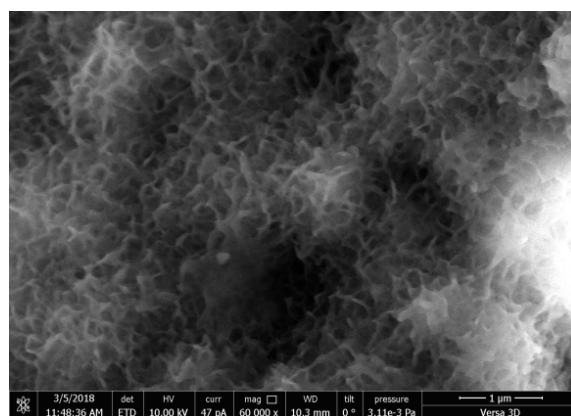
а



б



в



г

Рис. 4. Изображения СЭМ поверхности алюминия при различных увеличениях: а, б – после текстурирования; в, г – после прививки ПЭ

В случае закрепления поли-МАН на текстурированном алюминии регистрируются атомы натрия, и поверхность, как и в случае катионного ПЭ, проявляла супергидрофильные свойства.

Для дополнительной оценки гидрофильных свойств ПЭ покрытий проводился эксперимент

на аэрофобность (рис. 5, з). Контактные углы между погруженной в воду поверхностью и пузырьком воздуха достигали 179° , что указывает на наличие тонкого слоя воды на поверхности с привитыми ПЭ, не позволяющего воздуху проникать в шероховатость субстрата. Кон-

тактные углы воздуха не изменяются в течение продолжительного времени (более 3 часов), что указывает на высокую стабильность супергидрофильных свойств ПЭ покрытий.

Таблица 1

Изменение элементного состава поверхности и контактного угла при образовании и разрушении комплекса ПЭ-ПАВ

	Поли-ТМАМС			Поли-МАН		
	Результаты РФЭС, ат. %		Контактный угол, град	Результаты РФЭС, ат. %		Контактный угол, град
	N	S		Na	N	
После прививки полимера	3,7	1,2	Полное смачивание	6,6	0	Полное смачивание
После образования комплекса ПЭ-ПАВ	5,3	4,9	148±3	0,9	6,0	87±2
После разрушения комплекса ПЭ-ПАВ	5,4	4,0	Полное смачивание	–	–	–



Рис. 5. Изображения капель воды на поверхности алюминия: а – с привитыми поли-ТМАМС или поли-МАН; б, в – с комплексами ПЭ-ПАВ на основе ТМАМС и МАН, соответственно; z – пузырек воздуха в воде на поверхности алюминия с закрепленными поли-ТМАМС или поли-МАН

Изменение свойств поверхности алюминия на каждой стадии модификации отслеживали измерениями угла смачивания (табл. 2). В результате текстурирования поверхности алюминия капли воды на образцах полностью растекаются в связи с образованием гидроксильных групп и многоуровневой шероховатости, обеспечивающей гомогенный режим смачивания. После закрепления «якорного» слоя ПГМА и инициатора поверхность становится гидрофобной с контактными углами выше 100° в результате появления на поверхности углеводородных фрагментов модификаторов. Прививка ПЭ поли-ТМАМС и поли-МАН обеспечивает достижение супергидрофильного состояния на поверхности алюминия за счет появления аммонийных и карбок-

сильных групп, способных к диссоциации в воде.

Иным способом получения катионного полиэлектролитного покрытия является прививка поли-ДМАЭМА с последующей кватернизацией, в результате чего азот приобретает положительный заряд (рис. 2). Вследствие этого происходит изменение смачивания поверхности: закрепление поли-ДМАЭМА позволяет получить гидрофильные покрытия с контактными углами около 40°, а кватернизация покрытия позволяет уменьшить угол до 30° в случае БХ и до полного смачивания в случае ДМС. Неполное растекание капли в случае использования в качестве кватернизирующего агента БХ объясняется объемным ароматическим фрагментом в его структуре, обладающим малым сродством к воде.

Таблица 2

Изменение угла смачивания поверхности алюминия на каждой стадии модификации

	Контактный угол, град				
	После травления	После ПГМА	После БМПБ	Прививка полимера	После кватернизации
Поли-МАН	полное смачивание	100±3	120±2	полное смачивание	–
Поли-ТМАМС					–
Поли-ДМАЭМА после БХ после ДМС				40±3	30±2 полное смачивание

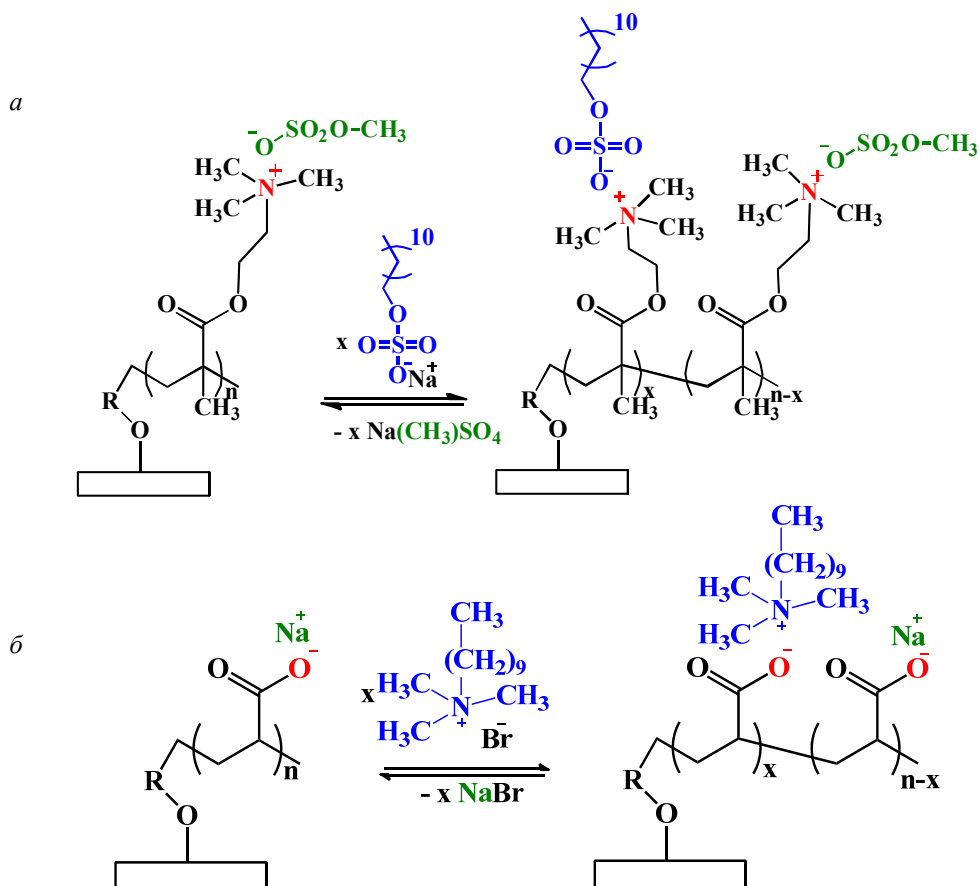


Рис. 6. Комплексообразование привитых ПЭ поли-ТМАМС (а) и поли-МАН (б) и ПАВ на поверхности алюминия

Привитые ПЭ обрабатывали противоположно заряженными ПАВ: ДДС в случае поли-ТМАМС в течение 2 ч и ДТАБ в случае поли-МАН в течение 6 ч (рис. 6). В результате образования комплекса катионного ПЭ и ДДС на поверхности и замены контрионов метилсульфата «хвостами» ПАВ с длинными гидрофобными углеводородными радикалами наблюдается изменение режима смачивания с гидрофильного на высокогидрофобный с контактными углами свыше 140° .

В случае анионного полиэлектролита поли-МАН комплексообразование с ДТАБ позволило достичь угла смачивания до 107° после 6 ч обработки в растворе ПАВ. Несмотря на невысокую гидрофобность, результаты РФЭС подтвердили образование комплекса поли-МАН-ДТАБ на поверхности. При этом на поверхности уменьшаются сигналы натрия, но практически в таком же количестве появляется азот, что свидетельствует о замещении контр-ионов натрия ионами ПАВ в соотношениях, близких к стехиометрии. Вероятно, комплексообразование в случае поли-МАН протекает гораздо

медленнее, чем в случае катионных ПЭ на основе ДМАЭМА. Ранее показано [5], что при комплексообразовании анионного ПЭ и ПАВ имеют место пространственные затруднения, связанные с медленной ориентацией участков цепей ПЭ, участвующих во взаимодействии с ПАВ. Учитывая тот факт, что на поверхности алюминия цепи привитых ПЭ плотно упакованы, подвижность сегментов цепей ограничена, что вызывает трудности при гидрофобизации покрытий на основе поли-МАН. Кроме того, катионный ПАВ имеет три метильных радикала у азота, что может создавать стерические затруднения при комплексообразовании.

Разрушение комплексов поли-ТМАМС-ДДС в концентрированных растворах хлорида натрия приводит к замещению гидрофобных анионов ПАВ на хлорид-анионы, что подтверждается возвращением супергидрофильных свойств поверхности. Подобные переключения режима смачивания могут осуществляться кратно, однако, спустя несколько циклов гидрофильность ПЭ покрытий уменьшается (рис. 7).

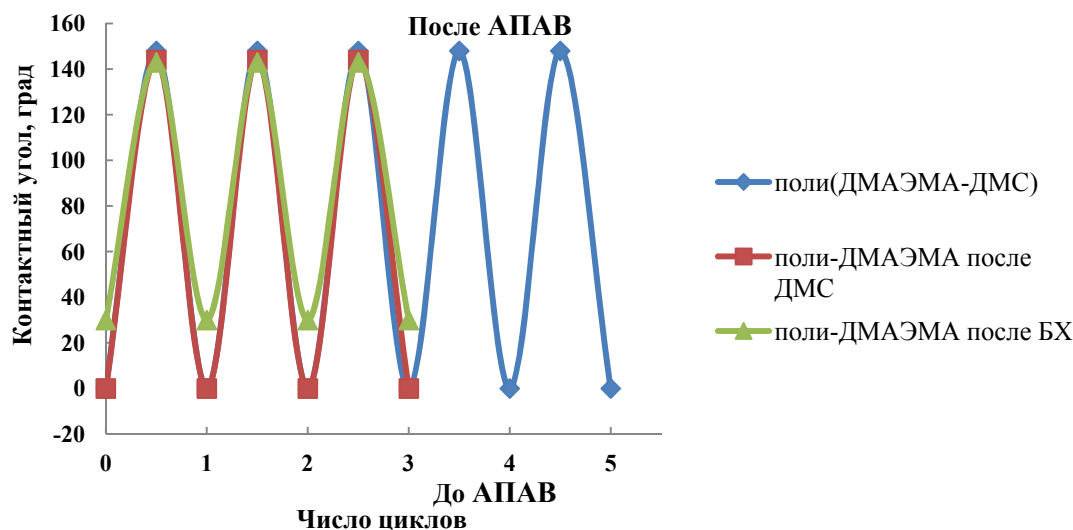


Рис. 7. Максимальное количество циклов переключения смачивания на поверхности алюминия в результате образования и разрушения комплексов ПЭ-ПАВ

Для выявления причин данного явления методом РФЭС оценивалось соотношение атомов азота и серы в ходе образования и разрушения комплекса ПЭ-ПАВ (табл. 1). Анализ показал, что после обработки поверхности раствором ПАВ соотношение N : S приближается к 1 : 1, что говорит о комплексообразовании в соотношениях, близких к стехиометрии. После разрушения комплексов ПЭ-ПАВ раствором хлорида натрия атомы серы должны замещаться атомами хлора. Однако из данных РФЭС следует, что не все гидрофобные анионы ПАВ удаляются, так как соотношение N : S составило 1 : 0,74. Следовательно, не происходит полного разрушения комплекса ПЭ-ПАВ. Препятствовать разрушению комплексов могут гидрофобные взаимодействия между углеводородными частями молекул ПАВ. Таким образом, неполное замещение гидрофобных контрионов ПАВ с увеличением числа циклов образование-разрушение комплексов приводит к потере гидрофильных свойств ПЭ покрытий.

Заключение

Таким образом, прививка ПЭ на поверхность текстурированного алюминия позволяет достичь устойчивых супергидрофильных свойств с контактными углами менее 10° . Для катионных ПЭ покрытий показана возможность управления лиофильными свойствами субстрата за счет подбора кватернизирующих агентов и ПАВ. Показана возможность многократного переключения режима смачивания с супергидрофильного до высокогидрофобного с контактными углами более 140° и обратно при образо-

вании и разрушении комплексов ПЭ с противоположно заряженными ПАВ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Vera, R. From smart materials to smart structures / R. Vera. // In dynamics of smart structures. - John Wiley & Sons Ltd., 2010. - Ch. 1- P. 1-17.
- Liu, F. Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers / F. Liu, M. W. Urban // Progress in polymer science. - 2010. - Vol. 35. - P. 3-23.
- The effect of hydrophilic and hydrophobic block length on the rheology of amphiphilic diblock Polystyrene-b-Poly(sodium methacrylate) copolymers prepared by ATRP / P. Raffa [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. - 2014. - Vol. 428. - P. 152-161.
- Star-shaped poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate] and its derivatives: toward new properties and applications / F. A. Plamper [et al.] // Polimery. - 2014. - Vol. 59, Is. 1. - P. 66-73.
- Engineered non-toxic cationic nanocarriers with photo-triggered slow-release properties / I. A. Dinu [et al.] // Polymer chemistry. - 2016. - Vol. 7. - P. 3451-3464.
- Zwitterionic polymer functionalization of polysulfone membrane with improved antifouling property and blood compatibility by combination of ATRP and click chemistry / T. Xiang [et al.] // Acta Biomaterialia. - 2015. - Vol. 40. - P. 162-171.
- Комплексы полиэлектролитов с электростатически комплементарными поверхностно-активными веществами / И. А. Новаков [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1(10) / ВолгГТУ. - Волгоград, 2005. - (Серия «Химия и технология элементо-органических мономеров и полимерных материалов»; вып. 2). - С. 5-16.
- Zwitter-wettability and antifogging coatings with frost resisting capabilities / H. Lee [et al.] // ACS Nano. - 2013. - Vol. 7, Is. 3. - P. 2172-2185.
- Xiao, K. Jiang, L. Bioinspired superwettability materials: from nature to artificial / K. Xiao, L. Jiang. // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. - John Wiley & Sons Ltd., 2016. - Ch. 1. - P. 1-34.

10. Wettability and antifouling behavior on the surfaces of superhydrophilic polymer brushes / M. Kobayashi [et al.] // *Langmuir*. - 2012. - Vol. 28. - P. 7212-7222.

11. Anti-fouling and anti-bacterial polyethersulfone membranes quaternized from the additive of poly(2-dimethylamino ethyl methacrylate) grafted SiO₂ nanoparticles / L.-J. Zhu [et al.] // *Journal of Material Chemistry*. - 2014. - Vol. 2. - P. 15566-15574.

12. Design, synthesis and application of a new class of stimuli-responsive separation materials / R. Sepehrifar [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. - 2017. - Vol. 963 - P. 153-163.

13. A Biomimetic Potassium Responsive Nanochannel: G-Quadruplex DNA Conformational Switching in a Synthetic Nanopore / X. Hou [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. - 2009. - Vol. 131. - P. 7800-7805.

14. Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties / E. V. Bruzgin [et al.] // *Applied Surface Science*. - 2017. - Vol. 419. - P. 454-459.

15. Синтез термочувствительных покрытий методом поверхностно-инициированной полимеризации на поверхности алюминия / В. В. Климов [и др.] // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 7 (134) / ВолгГТУ*. - Волгоград, 2014. - (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 12). - С. 143-148.

6. Zwitterionic polymer functionalization of polysulfone membrane with improved antifouling property and blood compatibility by combination of ATRP and click chemistry / T. Xiang [et al.] // *Acta Biomaterialia*. - 2015. - Vol. 40. - P. 162-171.

7. Kompleksy polijelektrolitov s jelektrostaticheski komplementarnymi poverhnostno-aktivnymi veshhestvami / I. A. Novakov [i dr.] // *Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. Nauch. st. № 1(10) / VolgGTU*. - Volgograd, 2005. - S. 5-16. (Ser. Himija i tehnologija jelemento-organicheskikh mono-merov i polimernyh materialov. Vyp. 2).

8. Zwitter-wettability and antifogging coatings with frost resisting capabilities / H. Lee [et al.] // *ACS Nano*. - 2013. - Vol. 7, Is. 3. - P. 2172-2185.

9. Xiao, K. Jiang, L. Bioinspired superwettability materials: from nature to artificial / K. Xiao, L. Jiang. // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. - John Wiley & Sons Ltd., 2016. - Ch. 1. - P. 1-34.

10. Wettability and antifouling behavior on the surfaces of superhydrophilic polymer brushes / M. Kobayashi [et al.] // *Langmuir*. - 2012. - Vol. 28. - P. 7212-7222.

11. Anti-fouling and anti-bacterial polyethersulfone membranes quaternized from the additive of poly(2-dimethylamino ethyl methacrylate) grafted SiO₂ nanoparticles / L.-J. Zhu [et al.] // *Journal of Material Chemistry*. - 2014. - Vol. 2. - P. 15566-15574.

12. Design, synthesis and application of a new class of stimuli-responsive separation materials / R. Sepehrifar [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. - 2017. - Vol. 963 - P. 153-163.

13. A Biomimetic Potassium Responsive Nanochannel: G-Quadruplex DNA Conformational Switching in a Synthetic Nanopore / X. Hou [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. - 2009. - Vol. 131. - P. 7800-7805.

14. Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties / E. V. Bruzgin [et al.] // *Applied Surface Science*. - 2017. - Vol. 419. - P. 454-459.

15. Синтез термочувствительных покрытий методом поверхностно-инициированной полимеризации на поверхности алюминия / В. В. Климов [и др.] // *Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 7 (134) / VolgGTU*. - Volgograd, 2014. - С. 143-148. - (Ser. «Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov»; Vyp. 12).

REFERENCES

1. Vera, R. From smart materials to smart structures / R. Vera. // *In dynamics of smart structures*. - John Wiley & Sons Ltd., 2010. - Ch. 1- P. 1-17.

2. Liu, F. Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers / F. Liu, M. W. Urban // *Progress in polymer science*. - 2010. - Vol. 35. - P. 3-23.

3. The effect of hydrophilic and hydrophobic block length on the rheology of amphiphilic diblock Polystyrene-*b*-Poly(sodium methacrylate) copolymers prepared by ATRP / P. Raffa [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2014. - Vol. 428. - P. 152-161.

4. Star-shaped poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate] and its derivatives: toward new properties and applications / F. A. Plamper [et al.] // *Polimery*. - 2014. - Vol. 59, Is. 1. - P. 66-73.

5. Engineered non-toxic cationic nanocarriers with photo-triggered slow-release properties / I. A. Dinu [et al.] // *Polymer chemistry*. - 2016. - Vol. 7. - P. 3451-3464.

Y. S. Tarasova, E. M. Sprygina, V. V. Klimov, E. V. Bryuzgin, A. V. Navrotsky, I. A. Novakov

SYNTHESIS OF POLYELECTROLYTES ON THE ALUMINIUM SURFACE TO REGULATE THE LYOPHILIC PROPERTIES

Volgograd State Technical University

Abstract. Polyelectrolyte coatings on the basis of N,N-(dimethylamino)ethyl methacrylate and sodium methacrylate has been synthesized on the aluminium surface by surface-initiated polymerization. Obtained coatings show both superhydrophilic properties with water contact angles less than 10° and superhydrophobic properties with water contact angles above 140° because of ability of polyelectrolytes to reversible complex formation with surfactants.

Keywords: aluminium, polyelectrolyte coatings, superhydrophilicity, complex formation.

УДК 541.6+546.284.+183.5

*С. А. Мамедова, А. И. Ягубов, П. А. Фатуллаева, А. А. Меджидов, М. Г. Аббасов***ПОЛУЧЕНИЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕНТОНИТОВ****Институт Катализа и Неорганической химии
им. акад. М. Нагиева НАНА, Az 1143, г. Баку**

E-mail: saadat.mammadova1954@mail.ru

Получена органоамещенная бентонитовая глина, использованная для синтеза нового нанокompозитного полимерного материала.

С помощью ИК-спектроскопии изучена структура монтмориллонита, органобентонита и полученных полимерных композитов.

Показано, что введение нанодисперсной органоглины в полимерные матрицы является перспективным способом для создания полимерных материалов.

Ключевые слова: ИК-спектроскопический анализ, природные слоистые силикаты, монтмориллонит, органобентонит, полимерная матрица.

В последнее десятилетие все больший интерес исследователей вызывает проблема синтеза, изучения структуры и свойств полимерных нанокompозитов (ПНК) на основе слоистых силикатов. Основной проблемой создания слоистых нанокompозитов на основе глин является обеспечение равномерного раскрытия слоистой структуры и распределения мономера в матрице.

Анализ литературных данных показывает, что совершенно новые перспективы открываются в области разработок полимерных композиционных материалов при использовании в качестве наполнителей слоистых силикатов со структурой монтмориллонита (ММТ) [1–3].

Минералы монтмориллонитовой группы обладают практически всеми свойствами природных наноразмерных частиц, размеры неорганических слоев составляют порядка 150–200 нм в длину и 1 нм в толщине и их называют природным наноматериалом.

Монтмориллонит – это высокодисперсный слоистый алюмосиликат. За счет нестехиометрических замещений катионов кристаллической решетки в нем появляется избыточный отрицательный заряд, который компенсируется обменными катионами, расположенными в межслоевом пространстве. Кристаллическая решетка ММТ состоит из тонких элементарных слоев (монослоев). Монослой состоит из трех субслоев: двух внешних тетраэдрических, построенных из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и одного находящегося между ними внутреннего октаэдрического субслоя $[\text{AlO}_6]$. Внешняя и внутренняя поверхность ММТ гидрофильные и полярные, что затрудняет взаимодействие ММТ с неполярными и слабо полярными полимерами

и препятствует равномерному распределению пластин силиката в полимерной матрице [4–6]. Поэтому для получения ПНК необходимо в случае ММТ создать условия для диспергирования глины в полимере, интеркаляции макромолекул в пространство между силикатными пластинками, либо полного разделения тактоидов глины на отдельные слои. Для улучшения сродства наносиликата к полимеру ММТ модифицируют органическими соединениями. Модификация ММТ может быть осуществлена путем замещения неорганических катионов щелочных (щелочноземельных) металлов внутри прослоек органическими катионами. Значительное гидрофобизирующее действие оказывают высокомолекулярные амины, в частности, в виде четвертичных аммониевых солей, выполняющих роль поверхностно-активных веществ (ПАВ). Четвертичные аммониевые катионы могут вытеснять ионы Na^+ и увеличивают пространство между слоями, уменьшают поверхностную энергию глины и придают поверхности глины настолько гидрофобный характер, что у органических молекул полимера появляется возможность проникнуть в галереи слоистых стопок [3].

Применение аминов должно сформировать между частицами глины органофильные слои, которые снижают поверхностную энергию на границе раздела фаз, увеличивают расстояние между силикатными слоями (по 9,6 Å – до 30 Å) и тем самым облегчают проникновение полимерных цепей в межплоскостные пространства глин (рис. 1). Причем увеличение числа углеводородных атомов в неполярных алифатических группах способствует более эффективному вытеснению межслоевых катионов ПАВ.

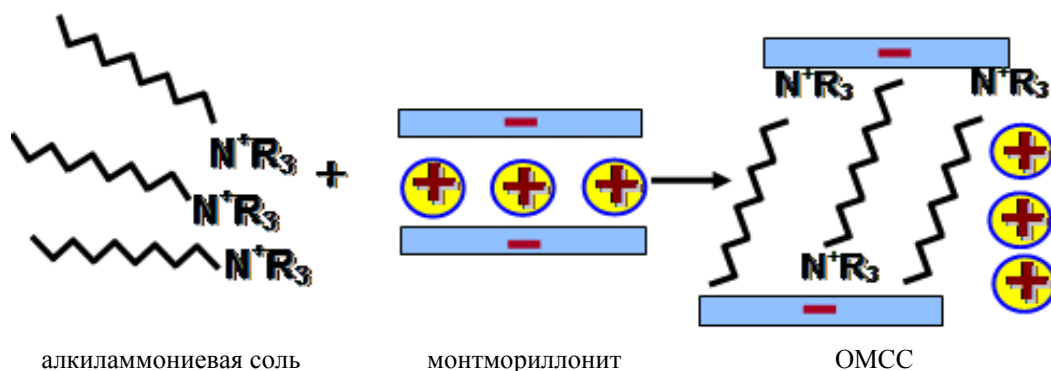


Рис. 1. Схема органоимодификации слоистого силиката

Получение органоглин из бентонитов имеет важное значение и связано это с тем, что в последнее время органоглины широко применяются в различных областях промышленности.

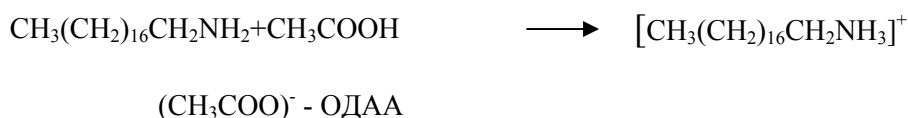
Органоглины лучше совмещаются с полимерами и образуют слоисто-полимерные наноконпозиты. Они хорошо диспергируются в полимерной матрице. Применение органо-бентонита (ОБ) в качестве наноконпозитного наполнителя (3–5 %) в составе полимерных материалов позволяет в широком диапазоне регулировать реологические свойства системы, что существенно улучшает физико-механические свойства полимерных материалов [7, 8].

Республика Азербайджан располагает промышленными запасами бентонита – природного глинистого минерала, основным компонентом

которого является монтмориллонит. В бентоните Даш-Салахлинского месторождения содержание ММТ составляет 85 % [5, 6]. В связи с этим представлялось интересным получить наноконпозитные полимерные материалы на его основе и с помощью ИК-спектроскопии, являющейся методом изучения структуры наноконпозитов на основе слоистых силикатов, исследовать зависимость их структуры от метода получения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Был получен гидрофобный наноконпозитный наполнитель на основе монтмориллонита модифицированием его поверхности активным веществом (октадециламиноацетат). Заявляемую аминную соль октадециламиноацетата (ОДАА) получают следующим образом:



Общая молекулярная масса = 319

Октадециламиноацетат (ОДАА) получают с использованием ледяной уксусной кислоты, для этого берут расчетное количество концентрированной уксусной кислоты и нагревают в колбонагревателе (или на водяной бане) до температуры 40–50 °С и при постоянном перемешивании вводят расчетное количество амина до pH-7. Полученный раствор отфильтровывают и выпаривают.

Получение органо-бентонита (ОБ). Способ получения органо-глины включал обработку бентонита октадециламиноацетатом в среде растворителя: бентонит, содержащий ~85 % монтмориллонита Даш-Салахлинского месторождения Республики Азербайджан, в течение

30 мин, перемешивали с солью аминоктадециламиноацетата при соотношении монтмориллонита 70–90 и октадециламиноацетат 10–30 в 96 %-ном этиловом спирте. Избыточный спирт удаляли выпариванием на водяной бане и продукт сушили до получения однородной, порошкообразной, модифицированной органо-глины [9].

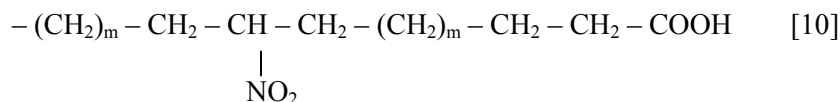
Получение полимерного наноконпозита.

Полиэтилен является одним из наиболее используемых полимеров в промышленности и быту и вследствие устойчивости к окислению накапливается в виде бытовых промышленных отходов. Поэтому утилизация отходов полиэтилена остается актуальной задачей. Одним из ме-

тодов переработки вторичного полиэтилена является его деструктивное окисление различными реагентами, а частности азотной кислотой [10].

20 г гранулированного полиэтилена и 80 мл 56 %-ной азотной кислоты помещали в плоскодонную колбу, снабженную обратным холодиль-

ником и газоотводной трубкой, опущенной в водный раствор NaCl для улавливания NO₂. Смесь нагревали до кипения в течение 5 часов. При этом под действием 56 %-ной азотной кислоты получался полимерный материал, состав которого может быть представлен следующим образом:



После этого в реакционную смесь добавляли 2 г ОБ и продолжали кипятить еще 1 час. По окончании реакции на поверхности раствора образуется маслообразный слой желтого цвета. Водный слой в горячем виде отделяли, а органическую вязкую массу промывали несколько раз горячей водой до pH, равного 5. При этом получается 19 г вязкого полимерного нанокompозита.

Получение полимерного нанокompозита в растворах. При получении полимер-силикатного нанокompозита в растворе органобентонит набухает в неполярном растворителе (бензол, этиловый спирт). Далее к нему добавляют раствор полимера. Последний проникает в межслоевое пространство монтмориллонита. Основное преимущество этого метода заключается в том, что «полимер – слоистый бентонит» получается на основе полимера с низкой полярностью или в виде неполярного материала. Однако при промышленном производстве нанокompозитов этот метод не используется по причине большого расхода растворителя. Типичная процедура по этому методу приводится ниже.

В фарфоровую чашку помещали (ОБ) неполярные растворители (бензол или этиловый спирт) (15 мл растворителя на 5 г ОБ). При этом происходило набухание ОБ. Далее к полимеру (в качестве полимерного объекта использовали нитрированный полиэтилен) [10], растворенному в одном из указанных растворителей, добавляли органобентонитовую суспензию в соотношении (массовом) 2:1. Смесь перемешивали и удаляли растворитель путем испарения. После окончания процесса получалась маслообразная густая масса желтого цвета. Полученный полимерный композит опробован в качестве адсорбента для извлечения катионов тяжелых металлов, в частности Pb²⁺ и Mn²⁺ из модельных растворов, где этот композит в оптимальных условиях (pH = 5, t = 60 °C) обладает избирательной сорбционной емкостью (0,0029 и 0,003 моль/г.) к этим ионам.

Далее исходные образцы полимера и бентонита, а также органобентонит и нанокompозитные смеси, полученные на его основе описанными выше способами, исследовали с помощью ИК-спектроскопии на спектрофотометре Nicolet IS-10 IR spectrometer (рис. 2). Для уменьшения рассеивания инфракрасных лучей тонко измельченные образцы нанокompозитного материала прессовали в таблетки без связующих веществ под различным давлением или же прессовали с бромидом калия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным ИК-спектроскопии (рис. 2) в спектре исходного ММТ наблюдались характерные полосы поглощения, 2378, 3405, 3626 см⁻¹ свободной и ассоциированной формы Si–OH фрагментам Si–O–Si, 1634 см⁻¹ относится к OH⁻ валентным и деформационным колебаниям. 1000–1100 и 460–500 см⁻¹ вызваны колебаниями связи Si–O– в тетраэдрах –SiO₄⁴⁻. Полосы интервале 3000–3400 относятся к OH⁻ валентным и деформационным колебаниям свободной или связанной воды.

В ИК-спектрах образцов, обработанных органическими соединениями, эти полосы отсутствуют. Это связано с тем, что молекулы органических соединений распределились в межслоевое пространство и вытеснили находящуюся там воду. Полосы поглощения в областях 1560–1620 см⁻¹, 1868 см⁻¹ характеризуют колебания связи C–H, что свидетельствует о наличии в структуре органических соединений. Полосы поглощения 3259–3100 см⁻¹, 1868 см⁻¹, появившиеся в ИК-спектре, относятся к аминогруппам и кислотным остаткам.

В отличие от природного бентонита, в ИК-спектре органобентонита, наблюдается усиление полос поглощения в области 3300–2500 см⁻¹ и 1557–1615 см⁻¹, связанное соответственно с асимметричными валентными и деформационными колебаниями, образующих по донорно-акцепторному механизму ковалентную связь

с апроtonными центрами поверхности алюмосиликатных сорбентов. Полосы поглощения 2800–3000 см^{-1} принадлежат асимметричным

и симметричным валентным колебаниям CH_2 – группы адсорбированного поверхностно-активного вещества.

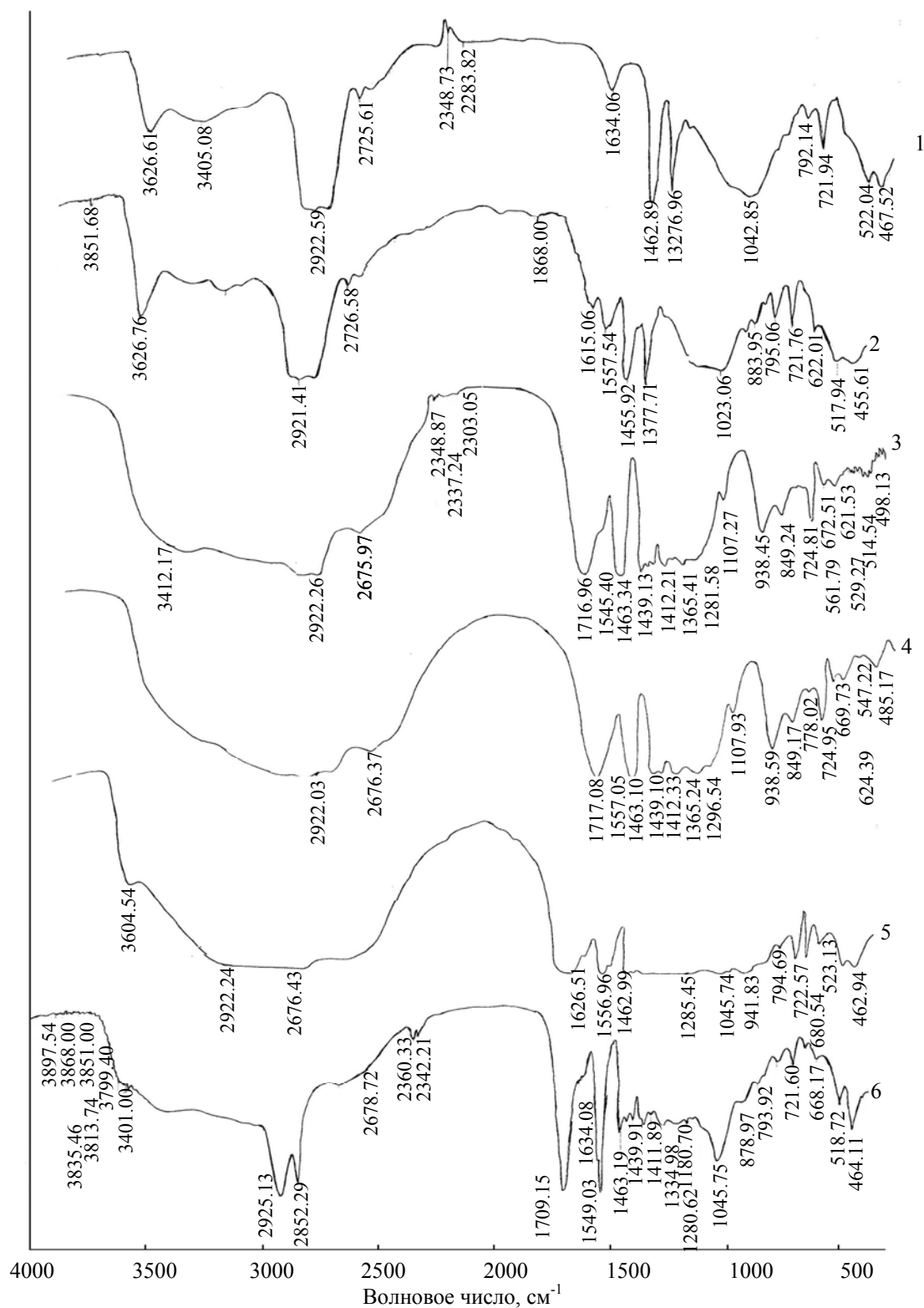


Рис. 2. ИК-спектры:

1 – природная бентонитовая глина; 2 – органоглина; 3 – полимер; 4 – полимер с органоглиной, полученный при синтезе; 5 – полимер, растворенный в бензоле с последующим добавлением органоглины; 6 – полимер, растворенный в этиловом спирте с последующим добавлением органоглины

Сравнивая ИК-спектры исходного полимера (3) с ИК-спектроскопии модифицированного ОБ (2), растворенного в бензоле ОБ (5) и растворенного в этиловом спирте ОБ (6), наблюдаем, что в случае растворенного в этиловом спирте полимере с добавлением ОБ наблюдается появление новых полос поглощения при $2852\text{--}2925\text{ см}^{-1}$, относящихся к CH_3 и CH_2 группе этилового спирта, а для ОН группы – $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ и также в композитах полосы (4) $462, 724/557, 1463\text{ см}^{-1}$, (5) – $464, 722, 1045, 1462\text{ см}^{-1}$ – (6) $721, 6. 795, 1045, 1463, 1634\text{ см}^{-1}$ относятся к исходным и модифицированным органо-бентонитам и усилению спектров (4) $724\text{--}1717\text{ см}^{-1}$, относящихся к внеплоскостным и плоскостным деформационным колебаниям аминогрупп, соответственно [11, 12].

Как видно из ИК-спектров (рис. 2), после обработки бентонита солью амина (2) в ИК-спектрах появляются полосы поглощения при 3259 см^{-1} , 3110 см^{-1} , 1717 см^{-1} , которые относятся к аминогруппе и кислотным остаткам. При этом полосы поглощения ОБ более интенсивные, чем у исходного бентонита (1). Интерпретации ИК-спектров ОБ после взаимодействия с полимером, дают картину изменения валентных колебаний определенных групп под воздействием силового поля сорбента. Обращает на себя внимание появление интенсивных полос поглощения в спектрах образцов ОБ после контакта с полимером, что связано с сорбцией полимера под действием электростатического поля на поверхности сорбента.

Заключение

Таким образом, на основе органоамещенного бентонита Даш-Салахлинского месторождения Республики Азербайджан получены новые нанокompозитные полимерные материалы, с помощью ИК-спектроскопии изучены структуры монтмороллонита, органо-бентонита и полученных полимерных композитов. Показано, что введение нанодисперсной органоглины в полимерную матрицу является перспективным способом для создания полимерных композитов. Нанодисперсная глина обладает большей сорбционной емкостью по отношению к катионам тяжелых металлов и может быть использована как адсорбент для их извлечения из модельных растворов и сточных вод.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чвалун, С. Н. Полимерные нанокompозиты / С. Н. Чвалун // Природа. – 2000. – № 7. – С. 22–26.

2. Калинина, Н. К. Получение композиций на основе хлорсульфированного полиэтилена с добавлением органо-бентонита / Н. К. Калинина, А. И. Сакина, В. С. Осипчик // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – № 3 (132). – Т. 26. – С. 110–113.

3. Микитаев, М. А. Полимерные нанокompозиты на основе органо-модифицированных слоистых силикатов / М. А. Микитаев, О. Б. Леднев, Б. З. Бештоев // Международная конференция Новый тип конструкционных материалов. – Нальчик, 2005.

4. Голубева, О. Ю. Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа : дис. ... д-ра хим. наук / О. Ю. Голубева. – Санкт-Петербург, 2016. – С. 21–23.

5. Ягубов, А. И. Научные основы регулирования поверхностных свойств сорбентов на основе природных алюмосиликатов и их использование : дис. ... д-ра хим. наук / А. И. Ягубов. – Баку, 2012. – 282 с.

6. Гейдарзаде, Г. М. Повышение адсорбционных свойств природного Даш-Салахлинского бентонита модифицированием его катионоактивными ПАВ / Г. М. Гейдарзаде, А. И. Ягубов, С. А. Мамедова, А. Н. Нуриев // Азерб. хим. журнал. – 2014. – № 4. – С. 30–33.

7. Чвалун, С. Н. Полимер – силикатные нанокompозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией / С. Н. Чвалун, Л. А. Новокшопова, А. П. Коробко, П. Н. Брянов // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 2008. – Т. 11. – № 5. – С. 53–57.

8. Шитов, Д. Ю. Исследование влияния нанонаполнителей на свойства полиэтилена высокого давления / Д. Ю. Шитов, Е. С. Тихонова, П. А. Повернов, Чжо Ко Ко Тхайт, Т. П. Кравченко // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. XXIX. – № 10. – С. 80–82.

9. Мамедова, С. А. Способ получения органоглины / С. А. Мамедова, Г. М. Гейдарзаде, А. И. Ягубов, А. Н. Нуриев, У. Г. Османова, В. А. Исмаилова // ЕАПО Патент № 028314. 2017.

10. Гараева, С. Р. Состав, строение и применение продуктов окисления полиэтилена азотной кислотой / С. Р. Гараева, Ахмет Алпер Айдын, Айдын Аднан, Бахаттин Ялчин, П. А. Фатуллаева, А. А. Меджидов // Ж. «Прикладной химии». – 2010. – Т. 83, вып. 1. – С. 99–104.

11. Игнатъева, Л. И. ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм / Л. И. Игнатъева, В. М. Бузник // Арктика XXI-век. Технические науки. – 2013. – № 1. – С. 13–26.

12. Тютрина, С. В. Спектральная характеристика силикатов и композитов на их основе, полученных при воздействиях ультразвуковых колебаний. – Режим доступа : <https://www.fundamental-research.ru/ru/article/view?id=30248> / С. В. Тютрина, Н. С. Кузнецова, Н. Н. Бурнашова // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 9 (ч. 2). – С. 460–464.

REFERENCES

1. Chvalun S.N. Polymernie nanokompoziti. //Priroda 2000 № 7, p. 22-26, (In Russian).

2. Kalinina N.K., Sakina A.I., Osipchik V.S. Policheniye kompozichiy na osnove chlorsulfirovannogo polietilena s dobavleniem organobentonita. //Uspexi v khimii i khimicheskoy tehnologii №3 (132) T 26.2016 p.110-113.

3. Mikitayev M.A., Lednev O.B. Polimerniye nanokompoziti na osnove organomodofochirovannix sloistix silikatov // Mejdunarodnaya konferensiya «Noviy tip konstrukciionn materialov“ Nalchik 2005.

4. Golubeva O.Yu. Poristie alymosilikati so sloistoy i karkasnoy strukturoy, sintez, svoystva i razrabotka kompozichionnix materialov na ix osnove dlya resheniya zadach medichini, ekologii i kataliza. //Diss. Dok.chem.nauk. Sankt-Peterburg 2016 p.21-23
5. Yaqubov A.I. Nauchnie osnovi requirovaniya poverxnostnix svoystv sorbentov na osnove prirodnix alyumosilikatov i ix ispolzovanie //Diss. Dok.chem.nauk. Baku 2012. 282p.
6. Geydarzade G.M., Yaqubov A.I., Mammadova S.A., Nuriyev A.I. Povishenie adsorbchionnix svoystv prirodnoqo Dash-Salahlinskoqo bentonita modifichirovaniem eqo kationno aktivnimi PAV. //Azerb. Chem. journal. 2014 № 4, p. 30-33 (in Azerbaydjan).
7. Chvalun S.N., Novokshonova A.P., Korobko P.N. Polymer – silikatniye nanokompoziti fiziko-chimicheskie aspekti sinteza polymerizachiey //Jur. Ross.chem. obshestva im D.I. Mendeleeva . 2008 L11 № 5, p. 53-57.
8. Shitov D.Yu., Tixonova E.S., Povernov P.A., Chyo Ko Ko Txayt, Kravchenko T.P. Issledovaniye vliyaniya nanopoliyetilena na svoystva polietilena visokoqo davleniya. //Uspexi v ximii i ximicheskoy texnologii. T.XXIX. 2015. № 10, p. 80-82.
9. Mammadova S.A., Geydarzade G.M., Yaqubov A.I., Nuriyev A.N., Osmanova U.G., Ismaylova V.A. Sostav polucheniya orqanoqlini. // EAPO. Patent № 028314. 2017.
10. Garayeva S.R., Axmet Alper Aydin, Adnan Aydin, Baxattin Yalchin, Fatullayeva P.A., Mecidov A.A. Sostav, stroyenie i primeneniye produktov okisleniya polietilena azotnoy kislotoy. //J. Prikladnaya ximiya. 2010. T.83. V 1. P. 99-104.
11. Ignatyeva L.I., Buznik V.M. IK-spektroskopicheskie issledovaniya politetraforetilena I eqo modifitsirovannix form // Arktika XXI-vek, Texnicheskie nauki. 2013. № 1, p.13-26.
12. Tyutrina S.V., Kuznesova N.S., Burnashova N.N. Spektralnaya xarakteristika silikatov i kompozitov na ix osnove, poluchennix pri vozdeystviy ultrazvukovix kolebaniy. <https://www.fundamental-research.ru/ru/article/view?id=30248> // Fundamentalniye issledovaniya. 2012, № 9, c. 460-464.

S. A. Mammadova, A. I. Yagubov, P. A. Fatullayeva, A. A. Medjidov, M. G. Abbasov

OBTAINING AND IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF POLYMERIC COMPOSITION MATERIALS BASED ON MODIFIED BENTONITES

The Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M.Nagiyev, ANAS, Az 1143, Baku, G.Javid ave 113

Abstract. Organofunctionalized bentonite clay was produced and used to obtain new nanocomposition polymeric material. According to IR-spectral data the structure of montmorillonite, organo bentonite and polymeric composites was studied. It was shown that the introduction of nanodispersed organo clay into polymer matrices is prospective way for creation of polymeric materials.

Keywords: IR-spectral analysis, natural layer silicates, montmorillonite, organobentonite, polymer matrix.

УДК 666.97.035 + 547.398.6

Е. В. Дербишер, М. В. Черткова, В. Е. Дербишер

СОПОЛИМЕР ГИДРАЗИДА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ВИНИЛОВОГО СПИРТА КАК ДОБАВКА К ЦЕМЕНТНЫМ КОМПОЗИЦИЯМ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: derbisher1@yandex.ru

В качестве ингредиента полимерцементных композиций апробирован водорастворимый сополимер гидразида акриловой кислоты и винилового спирта. В количествах от 0,01 до 0,10 % массы силикатного вяжущего, сополимер регулирует и улучшает технологические и эксплуатационные характеристики композиций: водоудерживающую способность, пластичность, скорость схватывания, прочность при сжатии.

Ключевые слова: сополимер, модификатор, гидразид акриловой кислоты, виниловый спирт.

Для приготовления модифицированных полимерцементных композиций и композиций с другими силикатными вяжущими, сегодня используют как неорганические полимеры (трепел, опоку, трассы и др.) так и органические, вводимые в композицию в среднем от 0,05 до 0,20 % массы вяжущего. На стадии приготовления композиции и в процессе затвердевания эти полимеры способствуют улучшению водоудерживающей способности, пластичности, скоро-

сти схватывания, повышению прочности и долговечности изделия и т. д. Количество добавляемого полимера обычно устанавливают экспериментальным путем [1].

Отдельное место среди полимерных добавок занимают водорастворимые высокомолекулярные соединения. Они действуют как поверхностно-активные вещества и при определенных условиях могут образовывать материал с пространственной структурой, а при переходе в вяз-

ко-текучее состояние кольтматируют поры, например, полимерцементов и повышают сцепление ингредиентов, включая наполнители и арматуру. Особенно эффективны они для улучшения воздухопроницаемости, газонепроницаемости, морозостойкости и др. [2, 3].

Отметим, что имеются отдельные попытки апробации таких водорастворимых полимеров как гидразиды полимерных карбоновых кислот в качестве модификаторов композиций с силикатным вяжущим [4, 5]. К этой группе относится исследованный в качестве добавки сополимер гидразида акриловой кислоты и спирта, полученный в прошлом веке Е. Ф. Панариным с соавторами методом высокотемпературного гидраинолиза сополимера метакриловой кислоты и винилового спирта [6]. Для данной работы имеет значение, что полимеры с гидразидными группами являются комплексообразователями по отношению к ионам Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} и т. д. [7], которые присутствуют в композициях.

В настоящей работе в качестве модифицирующей добавки к цементным композициям исследована водорастворимая фракция этого сополимера. Сополимер при нагревании в соответствующих количествах растворялся в воде затворения для приготовления бетонной смеси стандартного состава. Полученные данные о свойствах образцов представлены ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимер гидразида акриловой кислоты и винилового спирта синтезировали и выделяли растворимую фракцию известным способом [6, 8] и в дальнейшем применяли в качестве добавки как самостоятельно, так и непосредственно из реакционной массы. В последнем случае одновременно в реакционном объеме присутствуют в остаточных количествах (после реакции гидраинолиза) метанол, гидразингидрат, уксусная кислота, вода, исходный сополимер. Использовалась композиция следующего состава:

цемент : песок : щебень : вода : сополимер – 1 : 3 : 3 : 3 (по табл. 1).

Для приготовления композиции применяли обычную технологию смешения, а добавку растворяли в воде затворения. Вариативное содержание сополимера представлено в табл. 1. Образцы после формования хранили 28 суток в нормально-влажностных условиях.

В данном исследовании в полимерцементных композициях использовали портландцемент марки ЦЕМ I32, производства АО «Себряковцемент», песок речной по ГОСТ 8736-2014 со средним модулем крупности 2,0–2,5, щебень из плотных горных пород по ГОСТ 8267-93 фракции 5–20 мм. Для перемешивания ингредиентов применялся смеситель РБГ-100. Пропаривание не применялось. Для предварительных испытаний выдержка образцов осуществлялась при 35–40 °С в течение 4 часов.

Разрушающие испытания физико-механических свойств вели на кубических образцах 100×100 мм (ГОСТ 30459-96 и ГОСТ10180-2012).

Проведены также испытания стойкости образцов к действию 10 %-ных растворов уксусной кислоты и едкого натра. Образцы выдерживали в коррозионной среде тридцать суток и определяли стойкость по падению прочности при сжатии.

Ниже приведены среднестатистические данные из пяти испытаний. Отклонение от среднего арифметического не более 7 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание сополимера гидразида акриловой кислоты и винилового спирта в композициях приведено в табл. 1, а свойства образцов после нормативной выдержки – в табл. 2. Состав № 1 представляет собой «холостой опыт», то есть композицию без добавок.

В принципе рассматривались как свойства нормативных образцов, так и нарастание прочности образцов в необогреваемых условиях.

Таблица 1

Содержание добавки в композициях

Компоненты	Номер состава					
	1	2	3	4	5	6
	Содержание сополимера, масс. %					
Сополимер винилового спирта с гидразидом акриловой кислоты	–	0,01	0,03	0,6	0,08	0,10

Здесь следует указать на то, что конечные свойства материала имеют среднестатистический характер и в определенной мере зависят от вида и «молодости» цемента, качества и характеристик заполнителей, водоцементного (В/Ц) отношения, температурных условий, влажности среды и других факторов.

Количество сополимера в композиции по отношению к другим ингредиентам относительно мало и вписывается в концентрационные границы используемых для этих же целей промышленных добавок. При этом можно заметить, что реология композиций с сополимером выглядит предпочтительней, чем без сополимера (табл. 2) – происходит увеличение пластичности композиций на 20–30 % по сравнению со смесью № 1,

другие проведенные испытания также свидетельствуют о ее эффективности (табл. 2).

Помимо вышесказанного, следует указать на комплексобразующие свойства сополимера, которые, скорее всего, способствуют его более равномерному распределению в объеме композита и предотвращению ее «выпотевания», что возможно сказывается на некотором (незначительном) снижении разброса результатов по сравнению с «холостыми» испытаниями.

Из данных табл. 2 также следует, что применение «комнатных» режимов набора прочности (без пропаривания) дает возможность получать композиции с несколько улучшенными рядовыми параметрами и характеристиками, экономя на тепловой обработке.

Таблица 2

Результаты испытаний

Номер состава	Свойства					
	Подвижность, см	Прочность при сжатии после выдержки в течении 28 суток, МПа	Водопоглощение, %	Прочность при сжатии после водопоглощения, МПа	Прочность при сжатии после выдержки в 10 %-ном растворе CH_3COOH , МПа	Прочность при сжатии после выдержки в 10 %-ном растворе NaOH , МПа
1	20,9	45,0	0,29	40,0	39,0	36,1
2	22,0	51,6	0,27	50,1	49,0	50,1
3	22,8	52,1	0,20	51,9	50,0	50,0
4	23,0	57,3	0,24	56,8	56,5	54,9
5	23,9	57,3	0,24	57,0	56,4	56,0
6	23,4	57,6	0,25	56,7	56,4	56,0

Предполагаемый механизм действия сополимера как активной добавки, скорее всего, заключается в том, что он образует в порах, капиллярах и на поверхности зерен силикатного вяжущего, песка и щебня микроскопическую пленку (кольматирующий эффект) и пространственную структуру, что приводит к эффекту «сетка в сетке». В целом повышается сцепление ингредиентов композиции и, как следствие, усиливается монолитность сформированного изделия, повышается прочность и улучшаются другие показатели.

Установлено также, что можно получить 20–30 % от проектной прочности при твердении образцов (кубиков) в нормальных условиях через 24 часа после формования образцов, то есть в некоторых случаях можно использовать «комнатный» режим набора прочности или снизить температуру возможной тепловой обработки.

При проведении отдельных установочных испытаний образцов также удавалось через 20 суток после формовки получить от 50 до 75 %

от проектных характеристик для различных классов композиций. Этот факт требует дополнительных исследований. В целом замечено, что добавка может приводить к сокращению расхода воды затворения при сохранении нормативных параметров.

Данные табл. 2 показывают также некоторое улучшение кислото- и щелочностойкости образцов для данных конкретных испытаний, что мы объясняем, упомянутым выше кольматационным эффектом. Также замечена возможность снижения расхода силикатного вяжущего (на 5–10 %) при сохранении свойств в пределах ошибки испытаний при повышении концентрации сополимера в полимерцементной композиции.

В заключение можно отметить, что приведенные выше результаты по испытанию сополимера гидразида акриловой кислоты и винилового спирта в качестве активного ингредиента в полимерцементных композициях показывают перспективность сополимера. Синтез не представляет больших технологических трудностей

и его промышленное осуществление по нашим оценкам сопоставимо с затратами на технологию производства применяемых сегодня на практике добавок этого профиля.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Касторных, Л. И.* Добавки в бетоны и строительные растворы: учебно-справочное пособие / Л. И. Касторных. – Ростов-на-Дону: Феникс. – 2007. – 221 с.
2. *Баженов, Ю. М.* Технология бетона / Ю. М. Баженов. – М.: Изд-во АСВ. – 2007. – 555 с.
3. *Петрова, Т. М.* Современные модифицирующие добавки для производства сборного бетона и железобетона / Т. М. Петрова, О. М. Смирнова // Известия Петербургского ун-та путей сообщения. – 2010. – № 4. – С. 203–2012.
4. Гидразиды мономерных и полимерных карбоновых кислот: настоящее и перспективы / А. И. Долгов [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (183) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – С. 131–135.
5. *Дербишер, В. Е.* Модификация цементных композиций поликонденсационными производными гидразина / В. Е. Дербишер, Г. А. Мельницкий // Журнал прикладной химии. – 1983. – № 12. – С. 2699–2703.
6. *Панарин, Е. Ф.* Получение и изучение термоактивных свойств сополимеров винилового спирта и гидразида акриловой кислоты / Е. Ф. Панарин, М. Б. Беров, С. Н. Ушаков // ВМС. – 1966. – 8А. – 37. – 1263–1267.
7. *Толмачев, В. Н.* Исследование комплексных соединений, образуемых гидразидом полиметакриловой кислоты с ионами некоторых металлов / В. Н. Толмачев, Л. А. Ломако, Л. А. Гурская // ВМС. – 1963. – 5А. – № 4. – С. 512–518.
8. А. с. 572469 СССР, МПК С08F 120/34. Способ получения гидразида полиметакриловой кислоты / Вальдман А. И.

[и др.]. – № 2319570; заявл. 30.01.1976; опубл. 15.09.1977; Бюл. № 34. – 3с.

REFERENCES

1. *Kastornyh, L.I.* Dobavki v betony i stroitel'nye rastvory. Uchebno-spravochnoe posobie / L.I. Kastornyh. - Rostov na Donu: Feniks. - 2007. - 221s.
2. *Bazhenov, YU. M.* Tekhnologiya betona / YU. M. Bazhenov. - M.: Izd-vo ASV. - 2007. - 555s.
3. *Petrova, T. M.* Sovremennye modifiziruyushchie dobavki dlya proizvodstva sbornogo betona i zhelezobetona / T. M. Petrova, O. M. Smirnova // Izvestiya Peterburgskogo un-ta putej soobshcheniya. - 2010. - № 4. - s. 203 – 2012.
4. *Gidrazidy monomernyh i polimernyh karbonovykh kislot: nastoyashchee i perspektivy / Dolgov A.I. [i dr.] // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2016. – №4 (183). –С.131-135.*
5. *Derbisher, V. E.* Modifikaciya cementnykh kompozitsiy polikondensatsionnymi proizvodnymi gidrazina / V. E. Derbisher, G. A. Mel'nickij // ZHurnal prikladnoj himii. – 1983. – № 12. – S. 2699–2703.
6. *Panarin, E.F.* Poluchenie i izuchenie termoaktivnykh svoystv sopoli-merov vinilovogo spirta i gidrazida akrilovoy kisloty / E.F. Panarin, M.B. Berov, S.N. Ushakov // VMS. – 1966. - 8A. – 37. – 1263-1267.
7. *Tolmachev, V.N* Issledovanie kompleksnykh soedinenij, obrazuemykh gidrazidom polimetakrilovoy kisloty s ionami nekotorykh metallov /V.N. Tolmachev, L.A. Lomako, L.A. Gurskaya //VMS. 1963. – 5A. № 4. – S.512-518.
8. А. s. 572469 SSSR, МПК С08F 120/34. Sposob polucheniya gidrazida polimetakrilovoy kisloty / A.I. Val'dman. [i dr.]. – № 2319570; zayavl. 30.01.1976; opubl. 15.09.1977, Byul. № 34.-3s.

E. V. Derbisher, M. V. Chertkova, V. E. Derbisher

COPOLYMER OF HYDRAZIDE OF ACRYLIC ACID AND VINYL ALCOHOL AS ADDITIVE TO CEMENT COMPOSITIONS

Volgograd State Technical University

Abstract: As ingredient the polimertsementnykh of compositions is approved water-soluble copolymer of hydrazide of acrylic acid and vinyl alcohol. In the number from 0,01 to 0,10% of weight silicate knitting, copolymer regulates and improves technical and operational characteristics on compositions: water-retaining ability, plasticity, curing speed, durability at compression.

Keywords: copolymer, modifier, hydrazide of acrylic acid, vinyl alcohol.

УДК 543.554.4: 541.64

И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, М. А. Ваниев, Н. В. Сидоренко, Е. Н. Савельев, Е. А. Потаенкова, М. А. Наход, А. М. Пичугин, А. В. Киреева

КОМПЛЕКСНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АММИАКА В ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛАХ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: phanchem@vstu.ru

Методами синхронного термического анализа (СТА), потенциометрического титрования и элементного анализа определено содержание аммиака в фенолформальдегидной смоле СФ-3021К. Показана возможность применения метода СТА для качественного определения содержания аммиака и потенциометрического титрования для его количественного определения.

Ключевые слова: фенолформальдегидные смолы, аммиак, потенциометрическое титрование, элементный анализ.

© Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Ваниев М. А., Сидоренко Н. В., Савельев Е. Н., Потаенкова Е. А., Наход М. А., Пичугин А. М., Киреева А. В., 2018.

* Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ № 4.3230.2017/4.6.

Фенолоформальдегидные смолы являются основной составной частью многочисленных клеевых композиций, обладающих ценным комплексом свойств, нашедших широкое применение при склеивании металлов, древесины, пластмасс и ряда других материалов [1–3]. Фенолоформальдегидные смолы получают поликонденсацией фенола с формальдегидом. В зависимости от соотношения исходных реагентов и условий поликонденсации могут быть получены смолы с различными свойствами. Так, при эквимолярном соотношении реагентов или при избытке формальдегида в присутствии щелочного катализатора образуются смолы резольного типа, при избытке фенола в кислой среде — новолачные. Реакция конденсации протекает в присутствии катализаторов, которые могут быть как кислотного (HCl , H_2SO_4), так и щелочного типа (NH_4OH , $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{NaOH}$). Следует отметить, что в случае проведения реакции конденсации в присутствии ка-

тализатора NH_4OH , молекула аммиака встраивается в структуру фенолоформальдегидной смолы [1–4], что оказывает негативное воздействие при производстве и эксплуатации теплозащитных покрытий [5, 6].

Основные физико-химические свойства фенолформальдегидных смол и методики их контроля хорошо разработаны и описаны в межгосударственных стандартах [7–9]. В то же время методы контроля содержания аммиака практически не описаны. Поэтому разработка методов контроля, а также оценка возможности применения существующих методов анализа для определения содержания аммиака в фенолформальдегидных смолах является актуальной задачей.

Была исследована фенолформальдегидная смола марки СФ-3021К. Результаты эволюции ИК-спектров поглощения выделяющихся веществ при прогреве образца смолы марки СФ-3021К представлены на рис. 1.

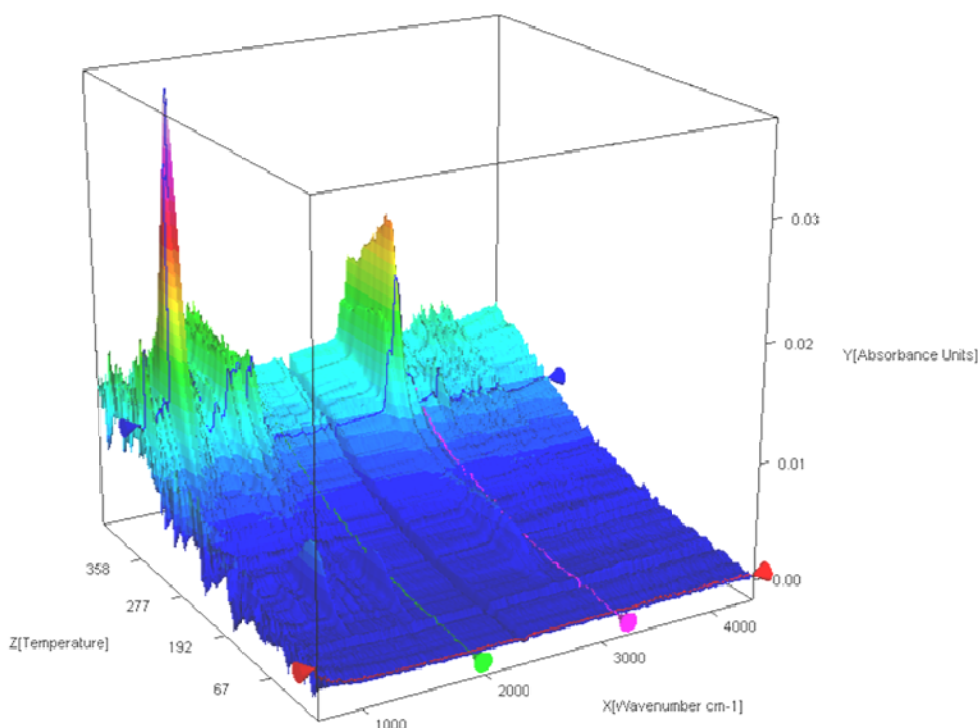


Рис. 1. Эволюция ИК-спектров поглощения выделяющихся веществ при прогреве образца (среда – аргон)

Как видно из данных, представленных на рис. 1, во всем интервале исследованных температур от 179–400 °С фиксируется присутствие полосы поглощения валентных ($\sim 3300 \text{ см}^{-1}$)

и деформационных ($970\text{--}920 \text{ см}^{-1}$) колебаний N-H связей. ИК-спектры продуктов, выделяющихся из фенолформальдегидной смолы марки СФ-3021К, представлены на рис. 2.

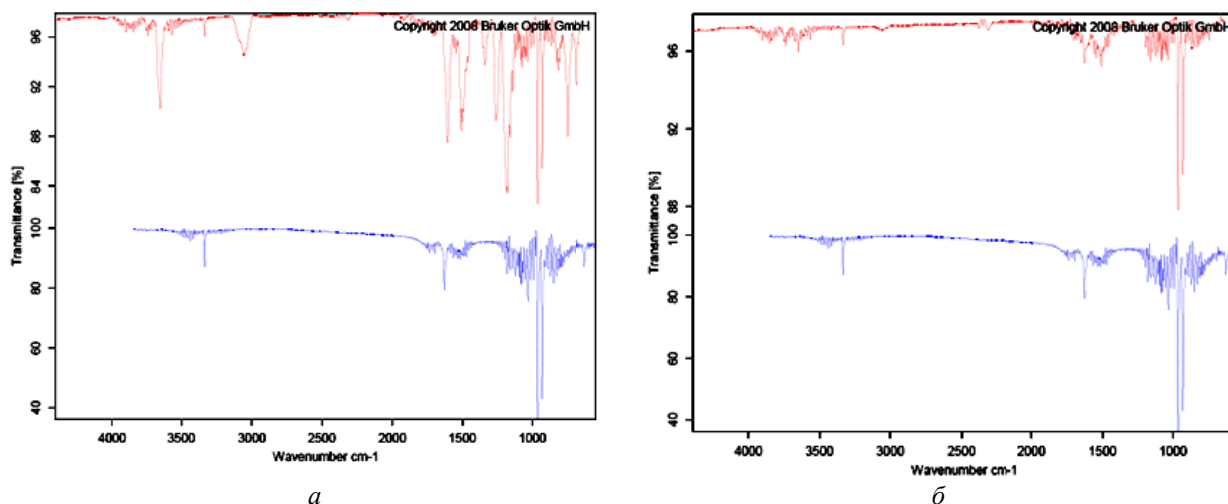


Рис. 2. ИК-спектр поглощения продукта, выделяющегося из образца смолы СФ-3021К при температуре 178 °С (а), 229 °С (б) (верхний спектр) и ИК-спектр поглощения аммиака из базы данных (нижний спектр)

Так при температуре 178 °С (рис. 2, а) в ИК-спектре кроме полос поглощения валентных (~3300 см⁻¹) и деформационных (970–920 см⁻¹) колебаний N-H связей наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 3550 см⁻¹. Наличие в ИК-спектре данной полосы хорошо объясняет-

ся протекающими процессами термодеструкции вследствие которых в продуктах выделения присутствуют соединения, содержащие гидроксильную группу. Результаты термического анализа фенолформальдегидной смолы марки СФ-3021К представлены на рис. 3.

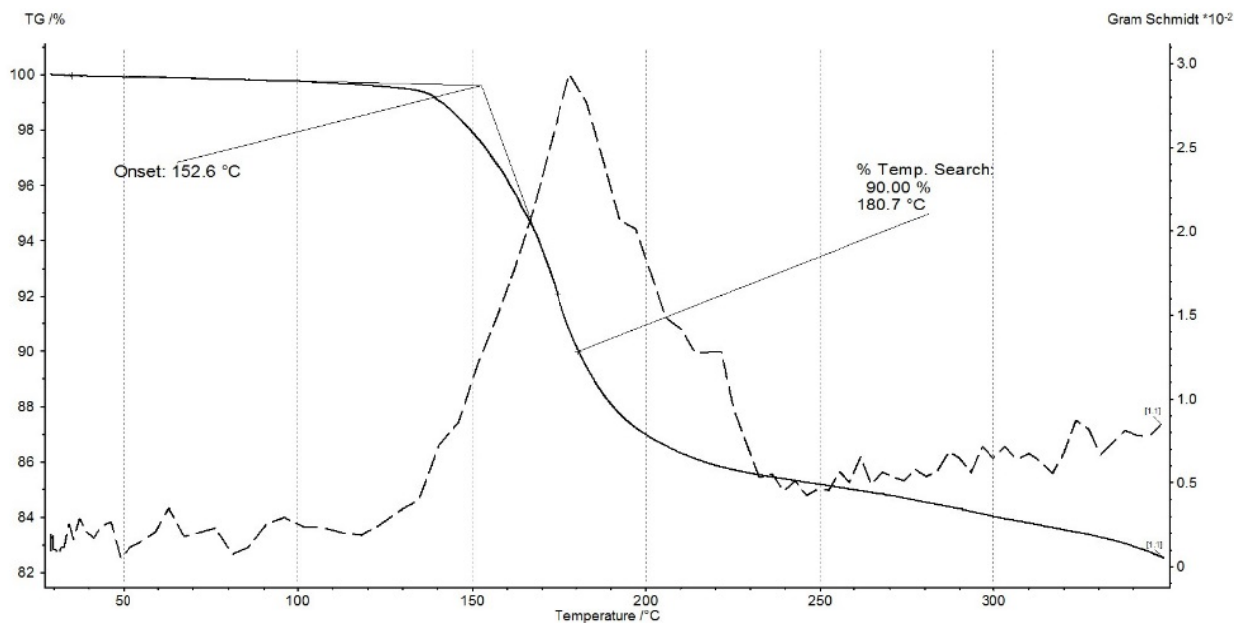


Рис. 3. ТГА фенолформальдегидной смолы марки СФ-3021К

Из представленных данных видно, что температура начала потери массы по ТГ составляет 152–153 °С, а потеря массы при температуре 180,7 °С равна 10 %.

Анализ результатов экспериментального исследования процесса термического разложения фенолформальдегидной смолы марки СФ-3021К свидетельствует о том, что количественное оп-

ределение содержания аммиака не представляется возможным в связи с последовательно протекающими процессами термодеструкции фрагментов содержащих молекулу аммиака.

Таким образом, методы синхронного термического анализа могут быть использованы для качественной оценки присутствия аммиака в фенолформальдегидной смоле.

В специализированной литературе описано несколько способов определения аминоксодержащих соединений методом потенциометрического титрования [10]. Однако прямое потенциометрическое определение аммиака в фенолформальдегидной смоле практически невозможно без предварительной подготовки пробы.

В связи с этим представлялось необходимым подобрать растворитель, который бы позволил провести потенциометрический анализ с достаточно высокой точностью. Исследовалась растворимость смолы в различных органических растворителях (этиловый спирт, диксан и ацетон). Установлено, что добиться

устойчивых растворов и воспроизводимых результатов удается при использовании ацетона. Так, наиболее точные результаты были получены при содержании фенолформальдегидной смолы в водно-ацетоновом растворе 0,8 % (масс.).

Проведение титрования при более высоких концентрациях смолы приводит к ее выпадению из раствора уже на начальном этапе, что, в свою очередь, приводит к значительному занижению содержания аммиака.

График зависимости потенциала индикаторного электрода от объема, добавленного титранта, представлен на рис. 4.

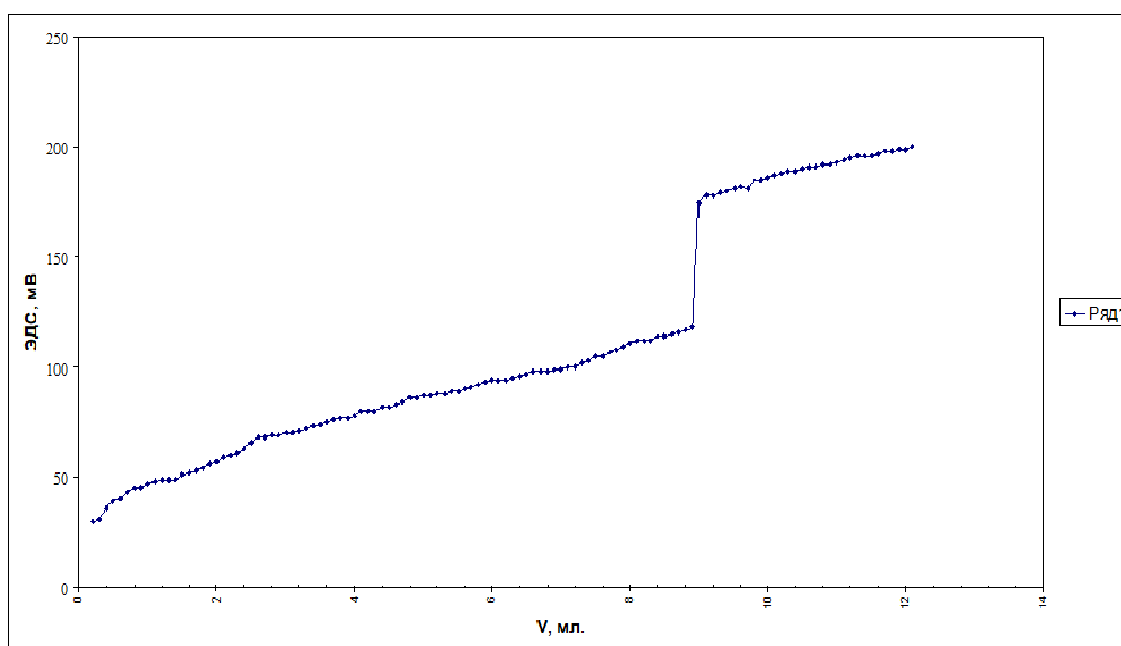


Рис. 4. График зависимости ЭДС от объема, добавленного титранта

Средний объем соляной кислоты, пошедшей на титрование, составил 8,9 мл.

Необходимо также отметить, что в связи с низким содержанием смолы в растворе, а соответственно и аммиака, добиться хорошей воспроизводимости анализа удастся лишь при использовании аликвоты объемом 40 мл. Использование при титровании аликвот меньшего объема приводит к уменьшению величины скачка и соответственно к большой погрешности.

Процентное содержание аммиака в образце смолы вычисляли по формуле:

$$\% = \frac{V_{HCl} \cdot N_{HCl} \cdot M_{NH_3} \cdot V_{колб} \cdot 100}{1000 \cdot V_{алик} \cdot m_{нав}}$$

где V_{HCl} – средний объем титранта, пошедшего

на титрование смолы, мл; N_{HCl} – нормальность раствора титранта, н; M_{NH_3} – молекулярная масса аммиака, г/моль; $V_{колб}$ – объем колбы (250), мл.; $V_{алик}$ – объем аликвоты (40) мл.; $m_{нав}$ – масса навески (1,9886) г.

$$\% = \frac{8,9 \cdot 0,07547 \cdot 17 \cdot 250 \cdot 100}{1000 \cdot 40 \cdot 1,9886} = 3,58.$$

С целью подтверждения целесообразности применения метода потенциометрического титрования для определения содержания аммиака в фенолформальдегидных смолах, нами был использован метод элементного анализа. Элементный анализ проведен на элементном анализаторе Vario EL Cube. Результаты элементного анализа образца смолы марки СФ-3021к представлены в таблице.

**Результаты элементного анализа
образца смолы СФ-3021к***

С, %	Н, %	Н, %
76.16	5.733	3.52

* среднее значение содержания элементов в образце по результатам четырех измерений.

Как видно из данных представленных в таблице, среднее содержание азота 3,52 %, что в пересчете на аммиак составляет 4,27 %.

Таким образом, методы синхронного термического анализа могут быть использованы лишь для качественной оценки присутствия аммиака в фенолформальдегидной смоле, в то время как предложенная методика потенциометрического анализа содержания аммиака дает возможность установить его содержание в образце смолы с достаточно высокой точностью, не прибегая к высокотратным методам анализа.

По результатам элементного анализа и потенциометрического титрования в смоле СФ-3021К выявлен аммиак, содержание которого составило 4,27 и 3,58 %, соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синхронный термический анализ проводили на приборе Netzsch STA 449 F3 совмещенном с Фурье-ИК спектрометром Bruker Tensor 27. Спектральный ИК-Фурье диапазон 6000 см^{-1} до 500 см^{-1} Элементный анализ проводили на элементном анализаторе Netzsch Vario EL Cube. Потенциометрическое титрование проводили на установке для потенциометрического титрования (вольтметр универсальный цифровой В7-78/1, в качестве индикаторного электрода используют стеклянный электрод, в качестве электрода сравнения – хлорсеребрянный).

*Методика определения содержания
свободного аммиака в образце
фенолформальдегидной смолы СФ-3021к*

Размельченную навеску ФФС (1,9886 г), взвешенную на аналитических весах до четвертого знака, количественно перенесли в мерную колбу на 250 мл, прилили ацетон (165 мл) и довели дистиллированной водой до метки. Аликвотную часть раствора (40 мл) поместили в стакан с магнитным элементом, и долили дистиллированной воды таким образом, чтобы электроды были полностью погружены в раствор (20 мл). Титровали при постоянном перемешивании стандартным раствором HCl (концентрация

0,077547 N) из бюретки порциями по 0,1 мл. По результатам измерений строили график зависимости ЭДС от объема добавленного титранта (рис. 1).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кноп, А. Фенольные смолы и материалы на их основе / А. Кноп, В. Шейб. – М.: Химия, 1983. – 280 с.
2. Принципы создания композиционных полимерных материалов / Ал. Ал. Берлин и др. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
3. Михайлин, Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю. А. Михайлин. – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 822 с.
4. Новая эпоксиформальдегидная смола для материалов с высоким сухим остатком / З. А. Кочнова и др. // Лакокрасочная промышленность. – 2008. – № 1. – С. 42.
5. Пат. 2215765 РФ, МПК7 С 09 Д 161/14. Состав для огнестойкого теплозащитного покрытия / Каблов В. Ф. и др. – Заявл. 12.11.2014; опубл. 10.02.2016, Бюл. №1.
6. Измерение прочности и деформирование конструкционных стеклопластиков при нагреве в условиях развития стандартного пожара / П. А. Билым и др. // Проблемы пожарной безопасности: сб. науч. тр. – 2009. – № 26. – С. 18–24.
7. ГОСТ 11235-75. Смолы фенолформальдегидные. Методы определения свободного фенола. – М., 1975. – 8 с.
8. ГОСТ 18694-80. Смолы фенолформальдегидные твердые. Технические условия. – М., 1980. – 12 с.
9. ГОСТ 18694-2017. Смолы фенолформальдегидные твердые. Технические условия. – М., 2017. – 15 с.
10. ГОСТ 17444-2016 Реактивы. Методы определения основного вещества азотсодержащих органических соединений и солей органических кислот. – М., 2016. – 9 с.

REFERENCES

1. Knop A., Phenolic resins and materials based on them / A. Knop, V. Scheib. - Moscow: "Chemistry", 1983. - 280 p.
2. Principles of creating composite polymer materials / Al. Berlin et al. - M.: Chemistry, 1990. - 240 p.
3. Mikhailin Yu.A. Structural polymeric composite materials. - SPb.: Scientific foundations and technologies, 2008. - 822 p.
4. New epoxy-phenolic resin for materials with a high dry residue. / ZA Kochenova et al. // Varnish-and-paint. industry. - 2008. - №1. - P. 42.
5. Pat. 2215765 RF, IP C709 D 161/14. Composition for fire-resistant heat-protective coating / Kablov V.F. and others - Declared. 12.11.2014; publ. 10.02.2016, Bul. №1.
6. Measurement of strength and deformation of structural glass-fiber reinforced plastic when heated in conditions of development of a standard fire, p. Bilym, etc. // Problems of fire safety: Sat. sci. tr. -2009. - № 26. - P. 18-24.
7. GOST 11235-75. Phenol formaldehyde resins. Methods for determination of free phenol. - M., 1975.- 8 p.
8. GOST 18694-80. Phenol formaldehyde resins are solid. Technical conditions. - M., 1980. - 12 p.
9. GOST 18694-2017. Phenol formaldehyde solids are solid. Technical conditions. - M., 2017. - 15 p.
10. GOST 17444-2016 Reagents. Methods for determining the basic substance of nitrogen-containing organic compounds and salts of organic acids. - M., 2016. - 9 p.

*I. A. Novakov, B. S. Orlinson, M. A. Vaniev, N. V. Sidorenko, E. N. Saveliev,
E. A. Potaenkova, M. A. Nachod, A. M. Pichugin, A. T. Kireeva*

**COMPLEX DETERMINATION OF AMMONIA
IN PHENOL FORMALDEHYDE RESINS**

Volgograd State Technical University

This paper introduces methods for a determination of ammonia in the phenol formaldehyde resin SF-3021K by thermal analysis, potentiometric titration and elemental analysis. It was shown the possibility of using the STA method for qualitative determination of ammonia and potentiometric titration for its quantitative determination.

Keywords: phenol-formaldehyde resins, ammonia, potentiometric titration, elemental analysis.

УДК 678.01

В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков,
Н. А. Кейбал, Д. А. Нарыжный, В. В. Пудовкин*

**ОЦЕНКА ВЕРОЯТНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ
КАУЧУК – ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЙ МОДИФИКАТОР – МИКРОСФЕРЫ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

**Волжский политехнический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»**

*E-mail: vg.kochetkov@mail.ru

В работе проведена квантово-химическая оценка вероятности протекания реакций в системе каучук – элементоорганический модификатор – микросферы. Предложена схема поверхностно-химического взаимодействия полых алюмосиликатных микросфер и фосфорборазотсодержащего олигомера. Смоделированы участки поверхности микросфера. Показано, что возможно протекание взаимодействия между смоделированной поверхностью микросфер и модификатором. Установлено, что проводимая модификация позволяет создавать на поверхности микросфер слой модификатора, способствующий повышению огнетеплозащитных характеристик материала.

Ключевые слова: эластомеры, резины, наполнители, модификация, микросферы, модифицирующие добавки, квантово-химические расчеты.

Известно, что использование полых алюмосиликатных микросфер в составе эластомерных огнетеплозащитных материалов (ОТЗМ) позволяет повысить эффективность этих композиций за счет снижения теплопроводности и плотности изделия при сохранении оптимального уровня физико-механических свойств. Однако введение микросфер сопряжено с рядом сложностей, таких как частичное их разрушение при изготовлении композиций, склонность образовывать теплопроводные мостики при увеличении содержания выше 5 масс. ч., что связано с увеличением взаимодействия наполнитель–наполнитель и коррелирует с увеличением эффекта Пейна.

Одним из направлений решения данной проблемы является модификация микросфер, позволяющая улучшить их распределение и создавать защитную пленку на их поверхности. При создании ОТЗМ важно чтобы используемый модификатор не ухудшал огнетеплозащитные характеристики.

Перспективным в этой области является модификатор ФЭДА – фосфорборсодержащий

олигомер (структура приведена на рис. 1), в котором наличие атомов фосфора, бора и азота позволяет регулировать образуемую коксовую структуру, и за счет функциональных групп можно прогнозировать повышение когезионной прочности композиции и адгезии материала к подложке [1].

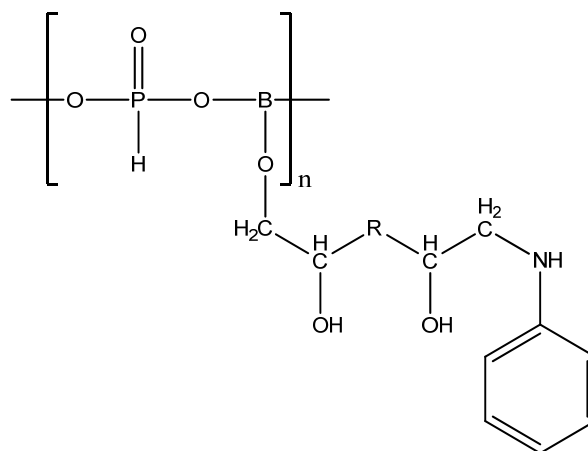


Рис. 1. Структурная формула используемого элементоорганического модификатора ФЭДА ($n = 3-5$)

Развитие методов квантовой химии, молекулярной механики и молекулярного моделирования в сочетании с вычислительными мощностями современных компьютеров привело к появлению компьютерной (вычислительной) техники, позволяющей рассчитывать сложные молекулы, в том числе и полимеры [2].

Представляло интерес изучение межмолекулярных взаимодействий в композициях, содержащих модифицированные ФЭДА и немодифицированные алюмосиликатные микросферы. Для анализа межмолекулярных взаимодействий в настоящей работе был использован полуэмпирический квантово-химический метод PM7 – один из методов для выполнения полуэмпирических расчетов, входящий в состав расчетного модуля сво-

бодно распространяемой программы MORAS.

Выбор в качестве методов исследования именно полуэмпирических квантово-химических методов обусловлен сравнительной быстротой последних – с одной стороны, и достаточной высокой точностью вычислений – с другой [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве нулевого приближения были созданы модели фрагментов поверхности микросферы, модификатора ФЭДА и структурного звена этиленпропилендиенового каучука.

Однозначно смоделировать сложную поверхность микросфер весьма затруднительно, поэтому было рассмотрено два основных варианта, условно названных МСФ₁ и МСФ₂ (рис. 2).

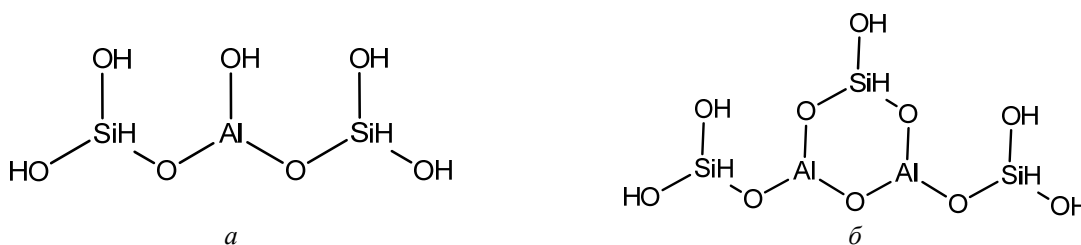


Рис. 2. Геометрические структуры молекул, имитирующих фрагмент поверхности микросферы: а – МСФ₁; б – МСФ₂

Структура молекул и комплексов в стартовой конфигурации была оптимизирована путем минимизации энергии, рассчитываемой методом молекулярной механики с потенциальными функциями силового поля *trios* 5.2. Далее полученные структуры были использованы в качестве стартовых конфигураций (первое приближение) для минимизации энергии.

Такая же процедура была выполнена и с комплексами фрагмент каучука – микросфера

и фрагмент каучука – ФЭДА – микросфера.

В табл. 1 приведены оптимизированные значения полученных теплот образования комплексов ΔE , рассчитанные по формуле [4]:

$$\Delta E = E_k - \sum_{i=1}^n E_i,$$

где E_k – теплота образования комплекса; E_i – теплота образования i -той молекулы, входящей в состав комплекса.

Таблица 1

Теплоты образования комплексов ΔE (кДж/моль), содержащих ФЭДА и молекулы, имитирующие структурное звено СКЭПТ и поверхность микросфер

Моделируемый фрагмент структуры	Без модификатора ФЭДА	С модификатором ФЭДА
Структурное звено СКЭПТ + фрагмент МСФ ₁	-5,17	-72,71
Структурное звено СКЭПТ + фрагмент МСФ ₂	-5,24	-74,21

Система, содержащая каучук, микросферы и ФЭДА характеризуется наибольшими отрицательными значениями, что свидетельствует о наибольшей вероятности протекания взаимодействия между компонентами. Наибольшую устойчивость в обоих случаях имеют комплексы, содержащие фрагмент МСФ₂.

С помощью программы для квантово-химических расчетов были определены заряды на атомах алюминия во фрагментах МСФ₁ и МСФ₂ до и после предполагаемого взаимодействия с ФЭДА. Установлено, что алюминий во фрагментах МСФ₁ и МСФ₂ заряжен практически одинаково (1,35737 и 1,35546 соответственно),

однако после взаимодействия с ФЭДА его заряд снижается до 1,21548 в первом случае и до 1,24483 – во втором.

Для каждого соединения были рассчитаны термодинамические параметры исходных веществ и продуктов реакций при стандартных условиях и температуре вулканизации.

По результатам вычислений были получены значения следующих термодинамических па-

раметров: энергии Гиббса, энтальпии и энтропии соответствующих реакций. Параметры рассчитывались как разница между суммами значений термодинамических параметров, соответствующих продуктам реакции и исходным веществам.

Примеры смоделированных молекул продуктов реакции показаны на рис. 3. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

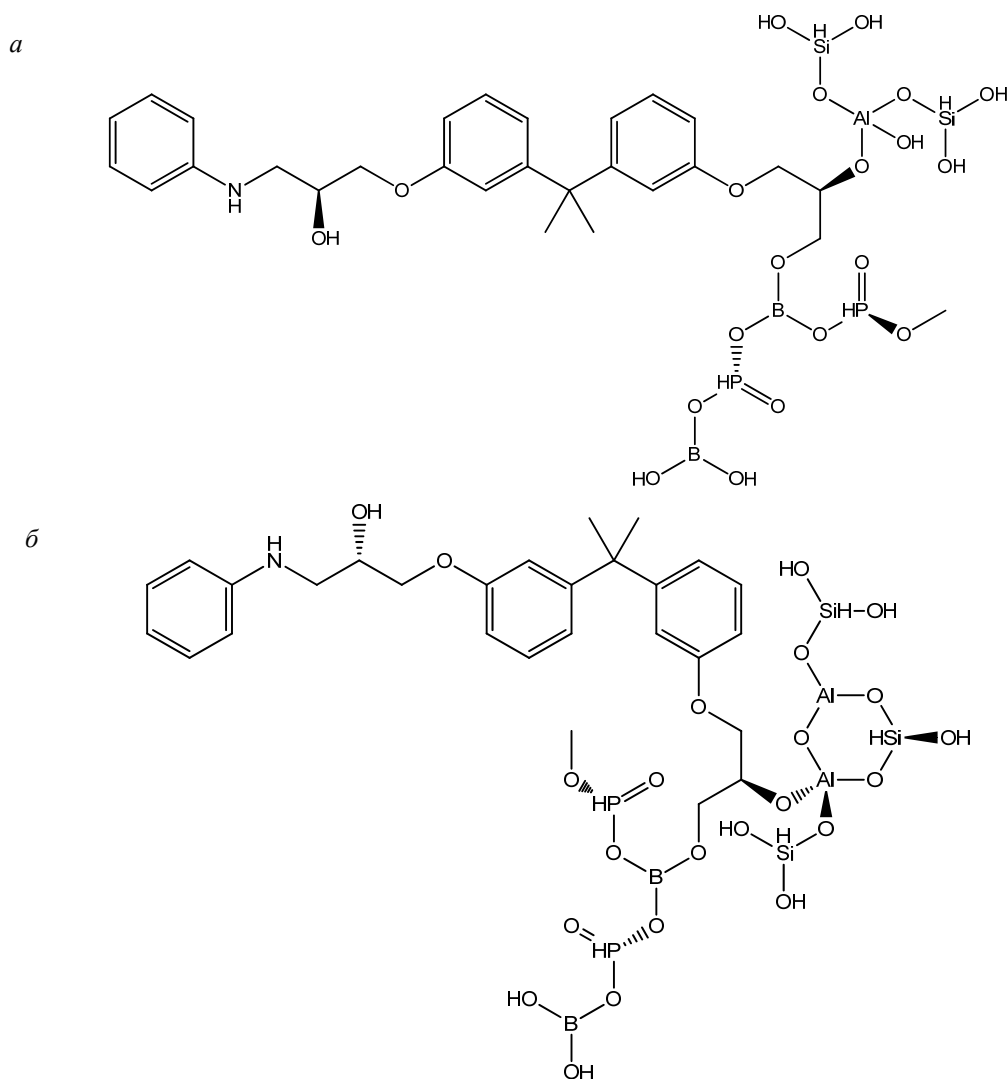


Рис. 3. Примеры оптимизированных продуктов взаимодействия ФЭДА с фрагментом МСФ₁ (а) и фрагментом МСФ₂ (б)

Таблица 2

Термодинамические параметры рассматриваемых реакций

Термодинамические параметры	МСФ ₁ + ФЭДА		МСФ ₂ + ФЭДА	
Температура, К	298	438	298	438
Изменение энтальпии реакции, ΔH, кДж моль ⁻¹	-240,9	-374,7	-258,2	-424,9
Изменение энтропии реакции, ΔS, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	794	875	861	987
Изменение энергии Гиббса, ΔG, кДж моль ⁻¹	-1,579	8,541	-4,248	7,381

Установлено, что химическое взаимодействие между молекулой, имитирующей фрагмент поверхности МСФ, со звеньями макромолекулы каучука практически не происходит – изменение энергии Гиббса близко к нулю.

В то же время по результатам расчетов модификатор ФЭДА реагирует с поверхностью микросферы, и вероятность этого взаимодействия для фрагмента МСФ₂ более высока, чем для фрагмента МСФ₁ (энергия Гиббса имеет наибольшее отрицательное значение). При повышении температуры до температуры вулканизации вероятность химического взаимодействия уменьшается (энергия Гиббса увеличивается).

Для подтверждения расчетных выводов проводилась обработка микросфер раствором ФЭДА в ацетоне с последующей сушкой до постоянной массы. Массовое соотношение микросферы : ФЭДА составляет 1 : 3. Дополнительно исследовалась возможность обработки микросфер ФЭДА под действием СВЧ-токов.

Поверхность МСФ неоднородна, на ней имеются сколы и другие поверхностные дефекты, что может способствовать адгезии ФЭДА. Обработка МСФ ФЭДА за счет смачивания ФЭДА поверхности МСФ увеличивает «каучукофильность» и эластомерная матрица приле-

гает более плотно к МСФ (рис. 4). Проводимая модификация также улучшает взаимодействие поверхности микросфер и полимерной матрицы (что подтверждается снижением эффекта Пейна) и способствует лучшему их распределению.

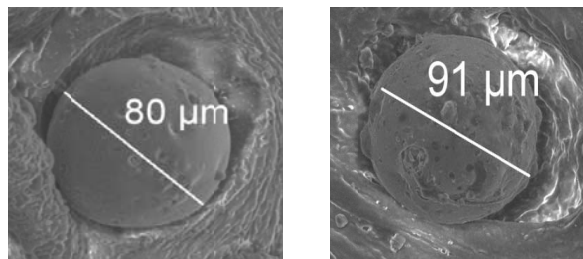


Рис. 4. Поверхность алюмосиликатной микросферы до и после обработки ФЭДА

Как видно из представленных данных, происходит увеличение диаметра обработанных микросфер. Для того чтобы установить характер взаимодействия поверхности микросфер и модификатора, обработанные МСФ промывались растворителем, после чего проводилось исследование элементного состава поверхности.

О протекающих процессах химической модификации поверхности свидетельствует появление пиков азота и фосфора на элементограммах (рис. 5).

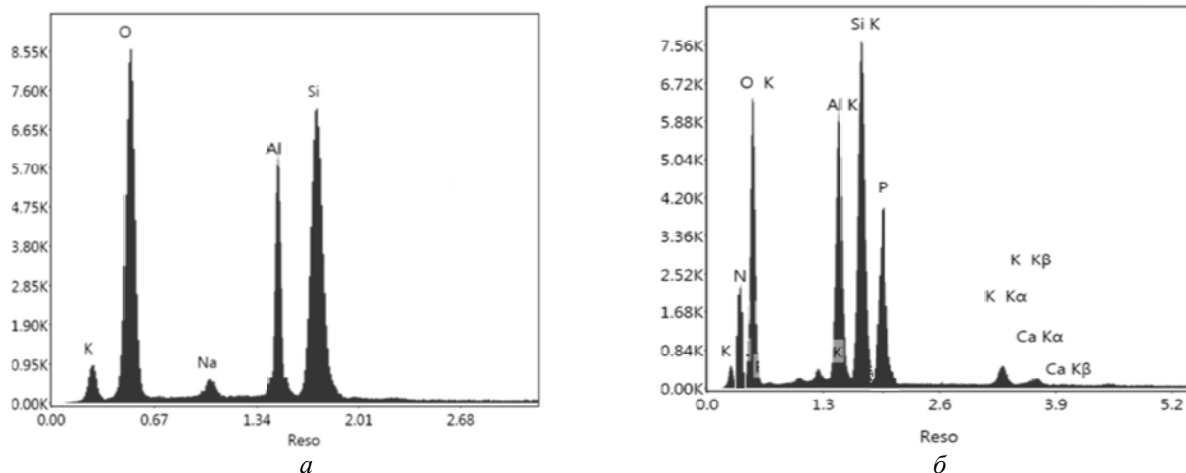


Рис. 5. Элементный состав поверхности микросфер: а – до обработки ФЭДА; б – после обработки ФЭДА

Отсутствие пиков бора объясняется невозможностью их фиксации с помощью электронного микроскопа «Versa 3D». Наличие пиков алюминия и кремния может быть связано с тем, что ФЭДА образует на поверхности МСФ не сплошную пленку.

Протекающее поверхностно-химическое взаимодействие ФЭДА и МСФ может быть описано следующей схемой (рис. 6).

Поверхностно-химическое взаимодействие ФЭДА и микросфер подтверждается ИК-Фурье спектральным анализом. Исследуемая композиция МСФ-ФЭДА вводилась в пленки на основе этиленпропиленового каучука в количестве 5 масс. ч. В качестве образца сравнения использовался образец, не содержащий МСФ и ФЭДА (рис. 7, а). При температурном воздействии (температура ~ 165 °С), возможно

возникновение координационной связи гидро- некоторое смещение пиков в низковолновую ксогруппа–алюминий, о чем свидетельствует область.

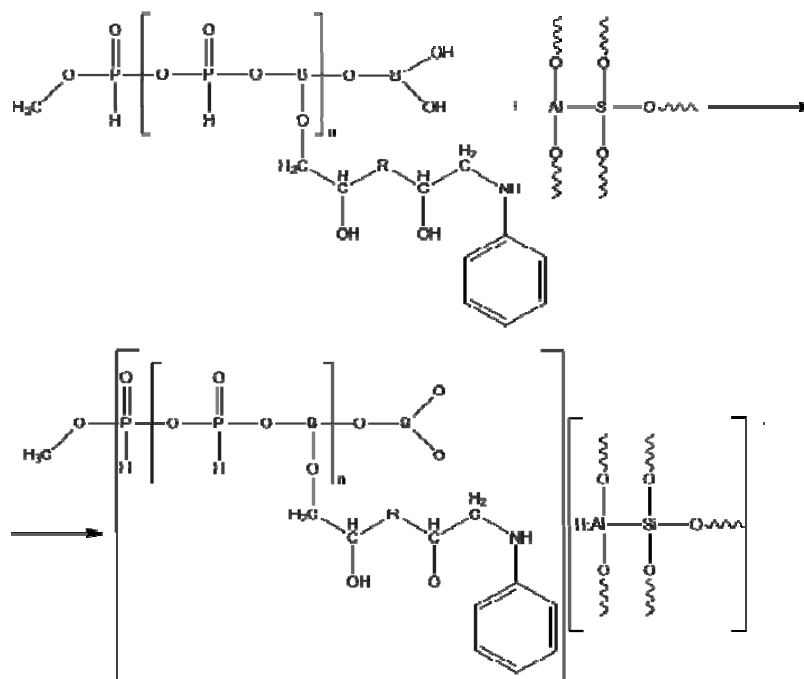


Рис. 6. Предполагаемая схема поверхностно-химического взаимодействия МСФ и ФЭДА

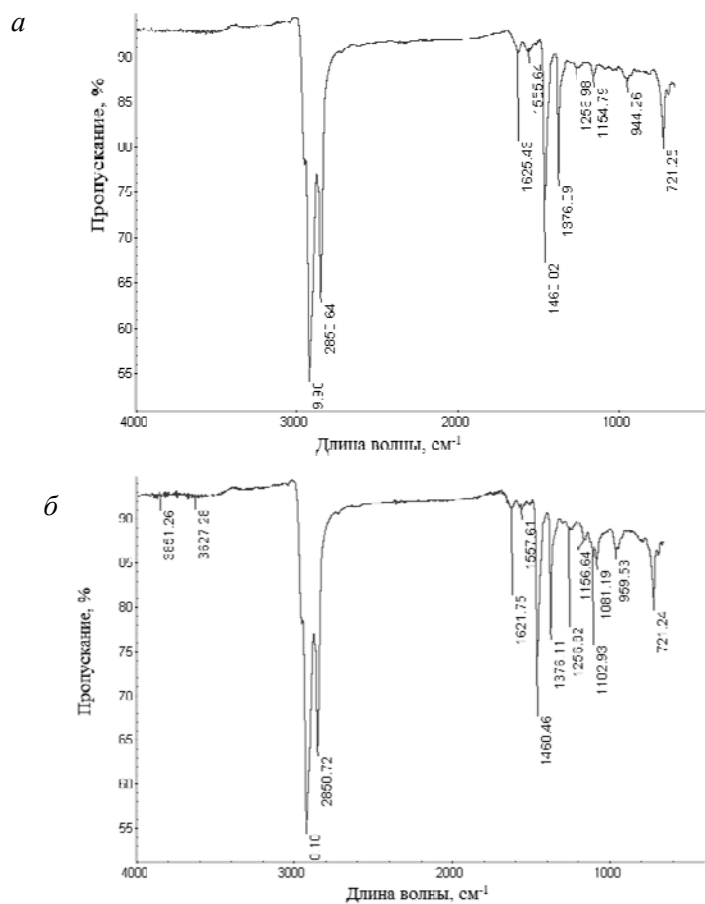


Рис. 7. ИК-Фурье спектры образцов: контрольного (а) и содержащего композицию МСФ-ФЭДА после прогрева при температуре вулканизации (б)

Протекание поверхностно-химического взаимодействия ФЭДА и микросфер также подтверждается наличием пиков в области 900–1050 и 1100–1200 см^{-1} характерных для связей Р-О-Р и Р=О соответственно, что свидетельствует о сохранении молекул ФЭДА на поверхности МСФ после экстрагирования (рис. 7, б). Наличие колебаний в области 1000–1110 см^{-1} может свидетельствовать о возникновении связи Si-O-R.

С целью подтверждения полученных результатов были изготовлены композиции на основе этиленпропилендиенового каучука, содержащие 30 масс. ч. наполнителя (БС-120), серную вулканизирующую группу и модифицированные микросферы.

В табл. 3 представлено влияние ФЭДА на эффект Пейна и физико-механические характеристики эластомерных композиций, содержащих микросферы.

Таблица 3

Влияние содержания алюмосиликатных микросфер (МСФ) на эффект Пейна, реологические и физико-механические характеристики эластомерной композиции

Показатель	Содержание, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука				
	К	1МСФ	1МСФ+3ФЭДА	1МСФ обр ФЭДА	1МСФ+3ФЭДА обр. СВЧ
МСФ	–	1	1	1	1
ФЭДА	–	–	3	3	3
Свойства резиновых смесей и эластомерных композиций					
$\Delta G'$	55,37	59,44	55,47	53,94	56,81
σ_k , Н/см	8,36	8,12	8,59	8,81	8,78
f_p , МПа	9,13	13,97	10,28	10,57	11,00
w , %	264	243	228	215	234
Δm , %	28,78	17,87	18,48	18,05	17,95

Примечание: $\Delta G'$ – эффект Пейна, f_p – условная прочность при растяжении, w – степень набухания в толуоле, σ_k – когезионная прочность композиции (ISO 9026:2007), Δm – потеря массы образцом при высокотемпературном воздействии.

Как видно из представленных данных, введение модифицированных микросфер способствует увеличению когезионной прочности материала, снижению степени набухания и уменьшению потери массы образцом при высокотемпературном воздействии. Как показали исследования, у образцов, содержащих микросферы, модифицированные ФЭДА, повышается взаимодействие поверхности микросфер с полимерной матрицей, что подтверждается снижением эффекта Пейна.

Выводы

Таким образом, в результате проведенных квантово-химических расчетов установлено, что в системе каучук – элементоорганический модификатор – микросферы химическое взаимодействие между молекулой, имитирующей фрагмент поверхности МСФ, со звеньями макромолекулы каучука практически не происходит, что подтверждается ранее проведенными натурными испытаниями. При этом существует возможность протекания взаимодействия ФЭДА

с поверхностью микросфер и наиболее вероятно, что модификатор будет реагировать со смоделированной структурой МСФ₂. Как показали исследования, у образцов, содержащих микросферы, модифицированные ФЭДА, повышается взаимодействие поверхности микросфер с полимерной матрицей, что подтверждается снижением эффекта Пейна. О процессах химической модификации поверхности также свидетельствует появление пиков азота и фосфора на элементограммах и данные ИК-Фурье спектрального анализа

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Разработка фосфорборазотсодержащего модификатора для эластомерных композиций / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, А. Е. Митченко, Ю. Ю. Емельянова, Ю. И. Юмагулова, С. П. Варфоломеева // Клеи. Герметики. Технологии. – 2015. – № 12. – С. 3–6.
2. Травень, В. Ф. Органическая химия: учебник для вузов: в 2 т. / В. Ф. Травень. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – Т. 2. – 582 с.
3. Каткова, Е. В. Применение квантово-химического полуэмпирического метода PM7 для разработки новых ингибиторов урокиназы / Е. В. Каткова, И. В. Оферкин, В. Б. Су-

лимов // Вычислительные методы и программирование. – 2014. – Т. 15. – С. 258–273.

4. *Игнатов, С. К.* Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности / С. К. Игнатов. – Нижний Новгород, 2006. – 82 с.

REFERENCES

1. Development of Phosphorus_Boron_Nitrogen_Containing Modifier for Elastomeric Compositions / V. F. Kablov, N. A. Keibal, A. E. Mitchenko, Yu. Yu. Emel'yanova, Yu. I. Yu-

magulova, and S. P. Varfolomeeva // Polymer Science, Series D, 2016, Vol. 9, No. 2, pp. 172–175.

2. Traven, V.F. Organic chemistry: Textbook for high schools: 2 t. / V.F. Traven. - M.: ICC "Academic Book", 2004. - Т. 2. - 582 p.

3. Katkov, E.V. Application of the quantum-chemical semiempirical PM7 method for the development of new urokinase inhibitors / E.V. Katkova, I.V. Oferkin, V.B. Sulimov // Computational methods and programming. - Т. 15 - 2014. - P. 258-273.

4. Ignatov, S.K. Quantum-chemical modeling of molecular structure, physico-chemical properties and reactivity / Nizhny Novgorod, 2006. - 82 p.

V. F. Kablov, O. M. Novopoltseva, V. G. Kochetkov, N. A. Keibal, D. A. Naryshny, V. V. Pudovkin

USING QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS TO STUDY THE REACTION IN THE SYSTEM OF RUBBER - ELEMENT-ORGANIC MODIFICATOR - MICROSPHER

**Volzhsky Polytechnical Institute (branch)
Volgograd State Technical University**

Abstract: A quantum-chemical estimation of the probability of reactions in the rubber-organoelement modifier system-microspheres is carried out. A scheme for the surface-chemical interaction of hollow aluminosilicate microspheres and a phosphoroborazole-containing oligomer is proposed. The modification allows to create a protective film on the surface of microspheres, which contributes to the preservation of their integrity in the preparation of compositions, and also to predict an increase in the effectiveness of fireproofing material when they are introduced.

Keywords: elastomers, rubber, fillers, modification, microspheres, modifying additives, quantum chemical calculations.

УДК 547.458.81+547.777 + 677.46

М. А. Невестенко, Е. Б. Чернышова, О. И. Тужиков, А. И. Богданов

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИУРЕТАНОВОГО КАУЧУКА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: nevestenkoma@gmail.com

ИК-спектральным анализом исследована структура пленок на основе целлюлозы (Ц) и полиуретанового (ПУ) каучука. Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) дана оценка структуры исходных целлюлозных и смесевых композиций. Показано повышение относительного удлинения пленочных материалов в зависимости от содержания в них ПУ. Приведены результаты исследования реологических свойств растворов из Ц и ПУ.

Ключевые слова: целлюлоза, полиуретановые каучуки, реология, степень кристалличности, полимер-полимерная смесь.

Целлюлоза, являющаяся доступным, дешевым, нетоксичным, биоразлагаемым и возобновляемым полимером, издавна привлекает внимание широкого круга исследователей [1]. В связи с ростом потребления синтетических полимерных материалов и, соответственно, с образованием большого количества отходов становится актуальной их утилизация путем создания композиционных материалов на основе синтетических высокомолекулярных соединений и целлюлозы [2], пригодных при соответствующих условиях подвергаться биodeградации,

то есть биоразложению с образованием безвредных для живой и неживой природы веществ.

Материалы из целлюлозы обладают достаточно высокой прочностью, при малом относительном удлинении. Предполагается, что ее совмещение с каучуками, например, полиуретаном, дает возможность получать изделия с улучшенными прочностными и эксплуатационными свойствами (волокна, пленки, губки, древесно-слоистые пластики) [3, 4]. Перспективной является возможность получения смесей полимеров с функциональными группами,

способными к межмолекулярному взаимодействию, как за счет образования водородных связей, так и за счет химических превращений.

Композиционные материалы, содержащие в своем составе целлюлозу и синтетические полимеры, являются сложными многокомпонентными и, зачастую, многофазными системами, свойства которых зависят от химической структуры компонентов, характера и интенсивности их взаимодействия между собой, а также микро- и макроструктуры исходных и получаемых материалов [5].

Переработка натуральной целлюлозы в волокна, нити, пленки невозможна ввиду ее неплавкости, а проведение полимераналогичных превращений лишают ее основного достоинства – биоразлагаемости [6]. Поэтому для создания биodeградируемых композиций на основе смесей целлюлозы и синтетических полимеров необходимы растворяющие системы, обеспечивающие эффективное совмещение макромолекул, разной природы.

Целью данной работы является исследование свойств смесей растворов целлюлозы с полиуретановым каучуком посредством изучения реологических свойств получаемых смесей, структурных особенностей и прочностных характеристик пленочных материалов, полученных из этих растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы: микрокристаллическая целлюлоза (AvicelPH-101, Sigma-Aldrich); полиуретановый каучук СКУ-8ТБ (M=60000); диметилацетамид (ДМАА) (х. ч., 99.9 %); литий хлористый безводный (х. ч., сушили в термощкафу и хранили в сухом эксикаторе над P₂O₅); вода дистиллированная.

Приготовление растворов целлюлозы и полиуретанового каучука в системе LiCl/ДМАА проводили следующим образом: навеску целлюлозы помещали в виалу и смешивали с 9,33 г ДМАА при температуре 80 °С в течение 30 минут, затем добавляли 0,67 г LiCl и перемешивали в течение часа, добавляли навеску СКУ-8ТБ и продолжали перемешивание до полного растворения целлюлозы и каучука (около 10 часов) [7].

Вязкозиметрические исследования проводили на приборе Brookfield DV-ИТRVC с конус-плитой и шпинделем CPA-40z. В качестве прямого растворителя использовалась бинарная система хлористый литий/диметилацетамид (6,7 % LiCl/ДМАА). Пробу (0,5 мл на одно ис-

пытание) тщательно перемешивали. Собранный измерительное устройство заполняли испытуемым раствором при температуре окружающей среды, соединяли с термостатом, нагревали до температуры 30 (35, 40, 45 и 50) °С в минуту, выдерживали при этой температуре в течение 10–15 мин с погрешностью не более 0,1 °С. Регистровали угол относительного вращения конуса при температуре и напряжении пружины 10–100 %.

Получение образцов пленок. Раствор полимеров пропускали через фильтр Шотта № 160, дегазировали при помощи водоструйного насоса, отливали в чашку Петри, коагулировали, выдерживая раствор в эксикаторе с относительной влажностью 66 % в течение 24 ч и многократно отмывая дистиллированной водой, затем сушили в шкафу при температуре 40 °С до постоянной массы. Толщина полученных пленок – 40–60 мкм.

Структурные исследования выполняли

– с использованием аппарата «ИнфраЛЮМ ФТ-08». Перед снятием спектров образцы выдерживались в течение 24 ч в эксикаторе с влажностью 66 % (над насыщенным раствором нитрата аммония) при комнатной температуре.

– на дифрактометре фирмы Bruker марки D8 Advance с использованием КВ излучения. Для разделения экспериментальных спектров на компоненты применялась программа, предоставленная фирмой Bruker - DIFFRAC.EVA.

Прочностные свойства определяли на разрывной машине ZwickiLine «5kN zwicki» при скорости растяжения 10 мм/мин и комнатной температуре. Использовали образцы шириной 2 мм и длиной 30 мм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным реологических исследований (по характеру изменения вязкости от скорости сдвига) (рис. 1, а), все изученные растворы относятся к псевдопластичным жидкостям, т. е. в момент вращения шпинделя в образце ориентация макромолекул меняется – целлобиозные фрагменты, образующие спиральную конформацию макромолекул целлюлозы, стремятся расположиться параллельно движению поверхности шпинделя. В результате этого связь между отдельными слоями жидкости ослабевает, вязкость снижается. С ускорением вращения первоначальная структура изменяется, молекулы скользят относительно друг друга, и вязкость понижается.

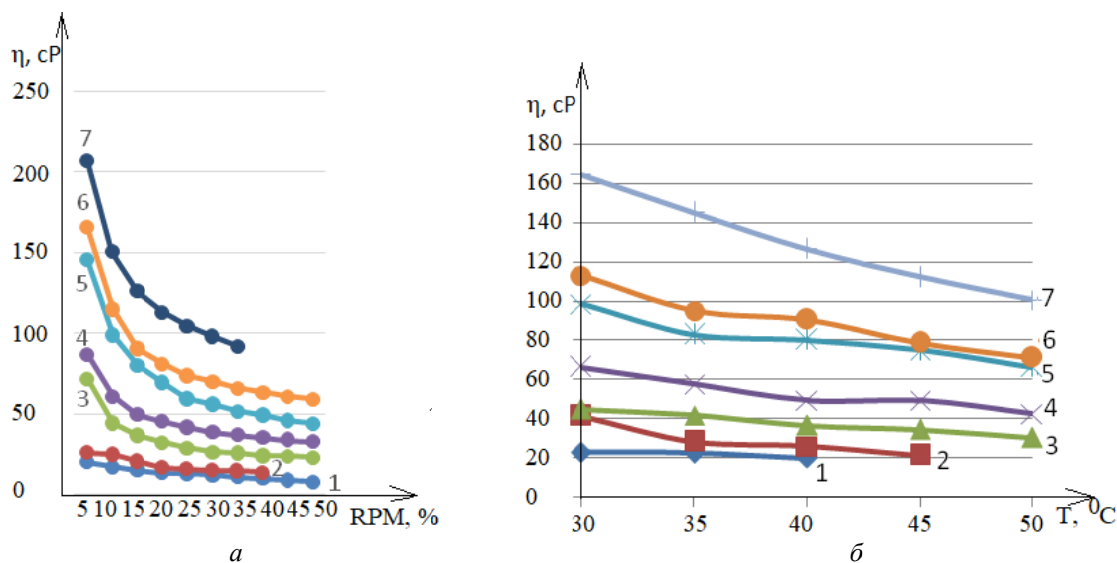


Рис. 1. Зависимость вязкости от скорости сдвига (RPM) при 40 °С (а); от температуры при RPM = 20 (б):
 1 – раствор ПУ; 2 – смесь 80 % ПУ 20 % Ц; 3 – смесь 60 % ПУ 40 % Ц; 4 – смесь 50 % ПУ 50 % Ц;
 5 – смесь 40 % ПУ 60 % Ц; 6 – смесь 80 % ПУ 20 % Ц; 7 – раствор Ц

Как видно из рис. 1, б, наибольшей вязкостью образцы обладают при 30 °С, при этой температуре напряжение сдвига имеет наибольшие значения. Повышение температуры от 40 до 50 °С мало сказывается на вязкости образцов.

Для идентификации структуры полученных материалов и подтверждения отсутствия в пленках растворителя были проведены ИК-спектральные исследования пленок (рис. 2). В областях 770 см^{-1} и 818 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения, характерные для внеплоско-

стных деформационных колебаний замещенных ароматических колец в положениях 1,2,3 и 1,2,4 соответственно. Дуплет валентных колебаний С=О группы, характерный для кето-соединений, располагается в областях 1535 см^{-1} , 1720 см^{-1} , а пик 1605 см^{-1} отвечает валентным колебаниям углеродного скелета ароматического кольца. Пик 1625 см^{-1} характерен для колебаний иминогруппы. С увеличением доли целлюлозы интенсивность этих полос поглощения уменьшается.

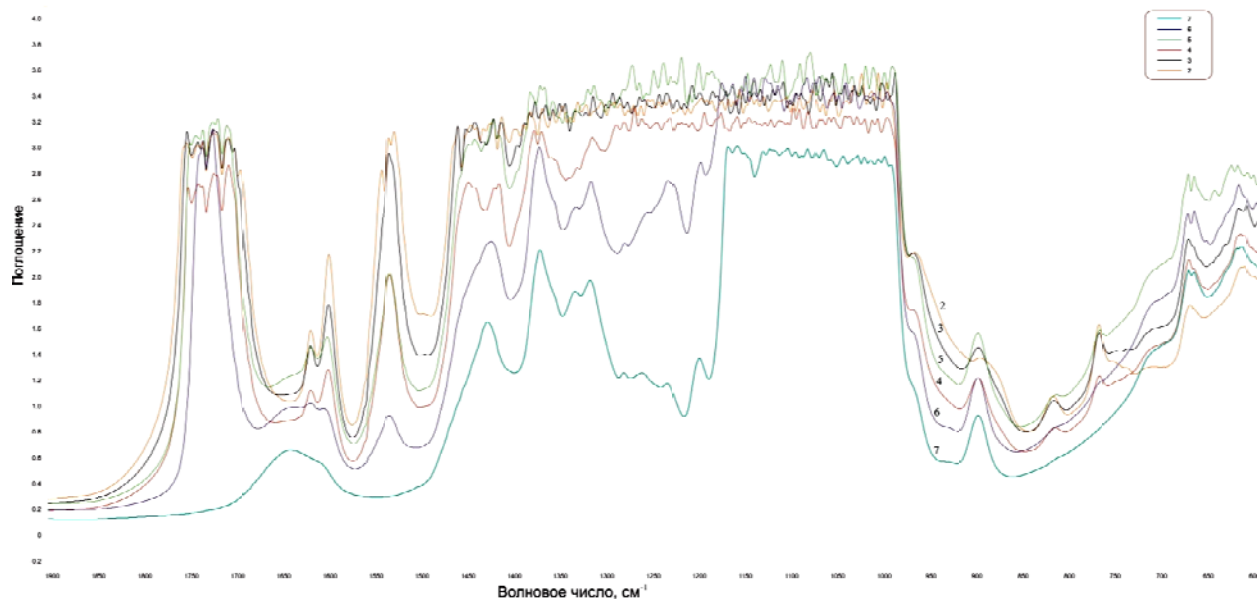


Рис. 2. ИК-спектры пленок:
 2 – смесь 80 % ПУ 20 % Ц; 3 – смесь 60 % ПУ 40 % Ц; 4 – смесь 50 % ПУ 50 % Ц;
 5 – смесь 40 % ПУ 60 % Ц; 6 – смесь 80 % ПУ 20 % Ц; 7 – 100 % Ц

На рис. 3 приведены дифрактограммы образцов пленки из исходной целлюлозной (образец 7) и пленок из смесей целлюлозы и ПУ (образцы 2–6), полученные в геометрии на отражение. Рефлекс в области $2\theta = 22,3^\circ$ есть на дифрактограммах всех пленок и характерен для кристаллической фазы целлюлозы [8]. Рефлекс в области $2\theta = 20,4^\circ$ характерен для аморфной фазы ПУ и проявляется в композиционных

пленках с его содержанием более 20 % (образцы 2–5). Два менее интенсивных рефлекса в области $2\theta = 15,3^\circ$ и $2\theta = 17,1^\circ$ характерны для аморфной фазы целлюлозы (образцы 2–6) [9]. Вычисленные по методике Bruker DIFFRAC.EVA. степени кристалличности представлены в таблице. Видно, что с увеличением количества каучука кристалличность уменьшается.

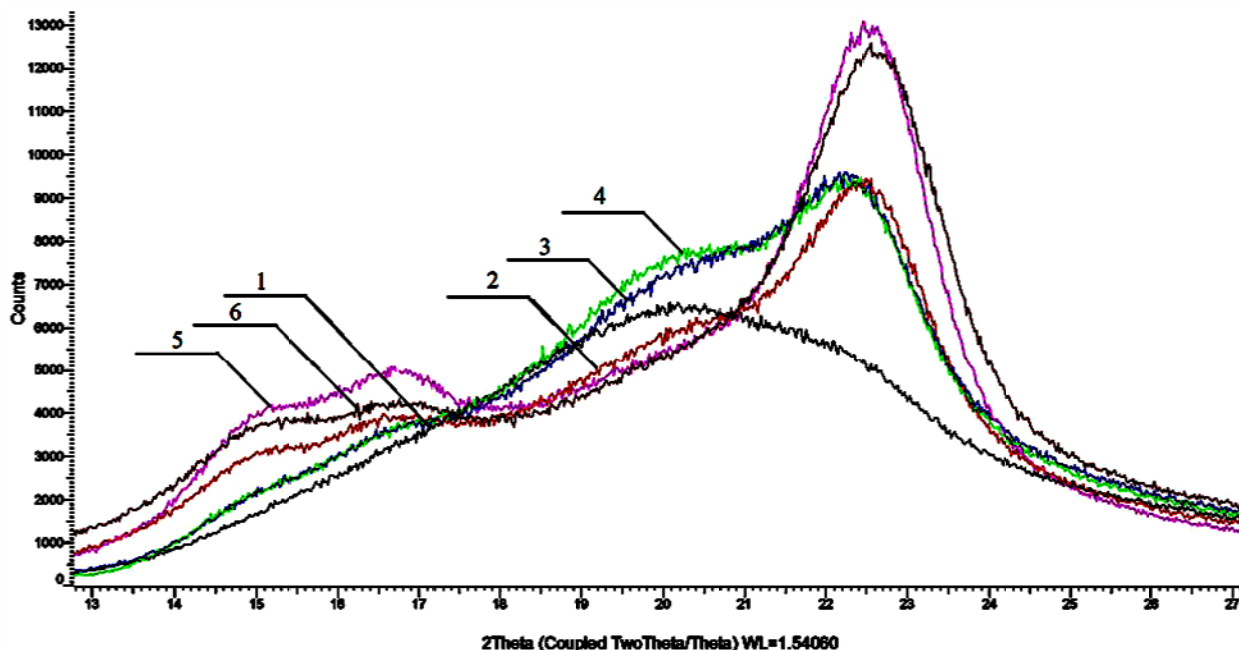


Рис. 3. Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния на отражение: 1 – смесь 80 % ПУ 20 % Ц; 2 – смесь 60 % ПУ 40 % Ц; 3 – смесь 50 % ПУ 50 % Ц; 4 – смесь 40 % ПУ 60 % Ц; 5 – смесь 80 % ПУ 20 % Ц; 6 – 100 % Ц

Степень кристалличности пленочных материалов на основе целлюлозы и полиуретанового каучука

Содержание ПУ, %	Степень кристалличности, %	Содержание ПУ, %	Степень кристалличности, %
0	25,3	50	16,8
20	22,8	60	15,5
40	17,2	80	13,4

Как видно из рис. 4, прочность пленок на основе смесей целлюлозы и полиуретанового каучука снижается с увеличением содержания полиуретана. Изменение относительного удлинения пленок проходит через концентрационный максимум. Максимальное удлинение имеют образцы при содержании 40 % ПУ и оно в три раза превышает этот показатель для целлюлозной пленки. Такой характер поведения

пленок, вероятно, связан с упорядочиванием структуры пленок за счет организации системы водородных связей [10].

При содержании полиуретанового каучука 25–45 % относительное удлинение возрастает, прочность падает незначительно, что делает эту рецептуру более интересной для дальнейшего изучения с целью определения направлений практического использования.

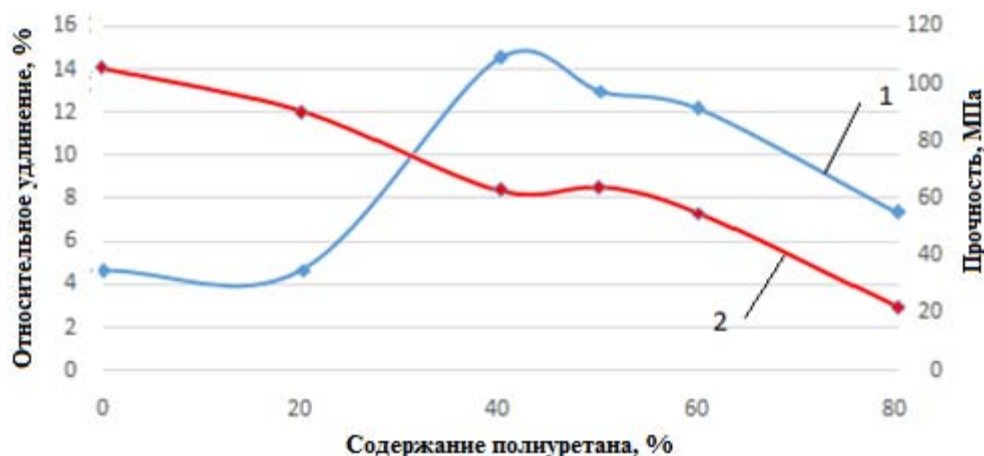


Рис. 4. Зависимость прочностных характеристик (1 – относительного удлинения, 2 – прочности) пленок от содержания полиуретана

Механические испытания показали, что практический интерес могут представлять образцы с содержанием полиуретанового каучука не более 50 %. Увеличение содержания полиуретанового каучука более 50 % приводит к значительному снижению прочностных характеристик (рис. 4).

Заключение

Исследования реологических свойств растворов смесей целлюлозы и полиуретана показали снижение вязкости с увеличением скорости вращения шпинделя, вероятно связанное с разрушением структуры композиционной системы вследствие сдвиговых деформаций. Структурными методами отмечено снижение кристалличности пленок с увеличением содержания в них полиуретанового каучука. Отмечено увеличение эластичности пленок, содержащих ПУ в сравнении с исходной целлюлозой в три раза, что может увеличить долговечность изделий на основе смесей Ц и ПУ. Наибольший практический интерес представляет смесь с содержанием ПУ 25–45 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Карливан, В. П. Методы исследования целлюлозы / В. П. Карливан. – Москва : Мир, 1981. – 265 с.
2. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров [Электронный ресурс] : учебник / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. – Электрон.дан. – СПб. : Лань, 2010. – 619 с. – Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=582 – Загл. с экрана.
3. Голова, Л. К. Растворы смесей целлюлозы с синтетическими полимерами в N-метилморфолин-N-оксиде / Л. К. Голова [и др.] // Высокомолекулярные соединения: А. – 2009. – Т. 51, № 3. – С. 1–14.
4. Голова, Л. К. Растворы целлюлозы и ее смесей с синтетическими полимерами в N-метилморфолин-N-оксиде :

получение, фазовое состояние, структура, / Л. К. Голова [и др.] // Высокомолекулярные соединения: А. – 2010. – Т. 52, № 11. – С. 2014–2024.

5. Sugimura K., Nishio Y. Cellulosic Polymer Blends 1: With Vinyl Polymers //Blends and Graft Copolymers of Cellulosics. – Springer, Cham, 2017. – С. 17-43.

6. Гриншпан, Д. Д. Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. статей / под ред. В. В. Свиридова. – Минск, 1998. – Вып. 1.

7. Dupont, A.-L. Cellulose in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide, optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions // Polymer. - 2003. Vol. 44 – P. 4117–4126.

8. Кленкова, Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы / Н. И. Кленкова. – Ленинград : Наука, 1976. – 367 с.

9. Никитин, В. М. Химия древесины и целлюлозы / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. – Лесная промышленность, 1978. – 368 с.

10. Zhang, Ch. Dissolution Mechanism of Cellulose in N,N-Dimethylacetamide/Lithium Chloride : Revisiting through Molecular Interactions / Ch. Zhang, Liu R., Xiang J., Kang H., Liu Zh., Huang Y. // The Journal of Physical Chemistry. – 2014. - № 118. – P. 9507 – 9514.

REFERENCES

1. Karlivan, V.P. Metody issledovaniyacelljulozy. – Moskva : Mir, 1981. – 265 s.
2. Azarov, V. I. Himijadrevesyinisinteticheskikhpolimerov [Elektronnyjresurs] :uchebnik / V. I. Azarov, A. V. Burov, A. V. Obolenskaja. – Jelektron. dan. – SPb. :Lan', 2010. – 619 s. – Rezhimodostupa: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=582 – Zagl. sjeckrana.
3. Golova, L.K. Rastvorysmesejcelljulozy s sinteticheskimpolimerami v N-metilmorfolin-N-okside / L. K. Golova [i dr.] // Vysokomolekuljarnyesoedinenija : A. - 2009. - T. 51, № 3. - S. 1-14.
4. Golova, L. K. Rastvorycelljulozyiesmesej s sinteticheskimpolimerami v N-metilmorfolin-N-okside :poluchenie, fazovoesostojanie, struktura, / L. K. Golova [i dr.] // Vysokomolekuljarnyesoedinenija : A. - 2010. - T. 52, № 11. - S. 2014-2024.
5. Sugimura K., Nishio Y. Cellulosic Polymer Blends 1: With Vinyl Polymers //Blends and Graft Copolymers of Cellulosics. – Springer, Cham, 2017. – S. 17-43.

6. Grinshpan, D. D. Himicheskieproblemysozdanijanovyhmaterialeovitehnologij. - sb. st. / pod red. V. V. Sviridova - Minsk, 1998. - Vyp.1.

7. Dupont, A.-L. Cellulose in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide, optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions // Polymer. - 2003. Vol. 44 - P. 4117-4126.

8. Klenkova, N. I. Strukturairakcionnajasposobnost' cel-ljulozy. - Leningrad : Nauka,1976. - 367 s. ;il.

9. Nikitin, V.M. Himijadrevesinyicelljulozy / V.M.Nikitin, A.V.Obolenskaja, V.P. Shhegolev- Lesnajakpromyshlennost', 1978. - 368 s.

10. Zhang, Ch. Dissolution Mechanism of Cellulose in N,N-Dimethylacetamide/Lithium Chloride : Revisiting through Molecular Interactions / Ch. Zhang, Liu R., Xiang J., Kang H., Liu Zh., Huang Y. // The Journal of Physical Chemistry. - 2014. - № 118.- P. 9507 - 9514.

M. A. Nevestenko, E. B. Chernyshova, O. I. Tuzhikov, A. I. Bogdanov

**STUDY OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF FILM MATERIALS
BASED ON CELLULOSE AND POLYURETHANE RUBBER**

Volgograd State Technical University

Abstract. The structure of films based on cellulose and polyurethane rubber was studied by IR-spectral analysis. The structure of pure cellulose and mixed compositions is evaluated by X-ray diffraction analysis. The increase in the relative elongation of film materials is shown, depending on the content of polyurethane in them. The results of the investigation of the rheological properties of solutions from cellulose and polyurethane.

Keywords: cellulose, polyurethane rubbers, rheology, degree of crystallinity, polymer-polymer composition.

CONTENTS

Part I. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MONOMERS	
<i>Popov Y. V., Korchagina T. K., Lobasenko V. S., Anikeeva S. V.</i> A METHOD FOR OBTAINING BIOLOGICALLY ACTIVE DIPHENYLOXIDE DERIVATIVES.....	7
<i>Popov Yu. V., Mokhov V. M., Nebykov D. N., Shcherbakova K. V., Davydova T. M.</i> APPLICATION OF INDUSTRIAL CATALYSTS IN THE PROCESS OF CROSS-COUPLING OF AMINES.....	9
<i>Popov Yu. V., Mokhov V. M., Latyshova S. E., Panov A. O., Pletneva M. Yu.</i> APPLICATION OF INDUSTRIAL HETEROGENEOUS CATALYSTS IN THE BENZONITRILE HYDROGENATION.....	14
<i>Shishkin V. E., Anishchenko O. V., Shevchenko M. A., Kosheleva I. A., Sokolov N. A.</i> NEW SINGLE-STAGE METHOD OF PRODUCING THE ORGANOPHOSPHOROUS AMIDINES.....	18
<i>Popov Yu. V., Korchagina T. K., Lobasenko V. S., Bukova I. V.</i> THE SYNTHESIS OF NEW HETEROCYCLIC STRUCTURES CONTAINING DIPHENYLOXIDE FRAGMENT.....	21
<i>Birukova E. G., Savin G. A.</i> SYNTHESIS OF NEW ANALOGES OF PHOSPHOLIPIDS OF ACETAL TYPE BASED ON TRIS(HYDROXYMETHYL)NITROMETHANE.....	23
<i>Babkin V. A., Skorchenko V. Yu., Ignatov A. V., Zaharov D. S., Andreev D. S., Rakhimov A. I., Titova E. S., Rakhimova N. A., Prochyukhan K. Yu., Zaikov G. E.</i> THE POTENTIAL SURFACE OF THE INTERACTION ENERGY OF MONOMER OF CATIONIC POLYMERIZATION OF CIS-PENTENE-2 WITH SULFURIC ACID.....	27
<i>Babkin V. A., Andreev D. S., Ignatov A. V., Rakhimov A. I., Titova E. S., Rakhimova O. S., Fomichev V. T.</i> QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF THE MECHANISM OF INITIATION OF CATIONIC POLYMERIZATION OF IZOLEEPHINE 2-METHYL BUTENE-1 IN THE PRESENCE OF THE COMPLEX CATALYST BORON FLUORIDE-FLUORINE HYDROGEN.....	31
<i>Burmistrov V. V., D'yachenko V. S., Pitushkin D. A., Rasskazova E. V., Ikryannikova V. V., Butov G. M., Saveleyev E. N., Orlinson B. S., Novakov I. A.</i> SYNTHESIS OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS BASED ON 2-(ADAMANTAN-2-YL)PENTANE-1-AMINE.....	39
<i>Mokhov V. M., Popov Yu. V., Nebykov D. N., Shcherbakova K. V., Nishchik E. V.</i> THE NITROARENES REDUCTION CATALYSED BY IMMOBILIZED NICKEL NANOPARTICLES.....	43
<i>Mokhov V. M., Popov Yu. V., Nebykov D. N., Nishchik E. V.</i> REDUCTIVE ALKYLATION OF CARBONYL COMPOUNDS BY NITROARENES CATALYSED BY IMMOBILIZED NICKEL NANOPARTICLES.....	46
Part II. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF POLYMERS	
<i>Dakhno A. V., Smirnov Y. P., Mashkov A. V., Ryzhenko E. V.</i> MODELING OF THE OPTIMUM MODE OF VULCANIZATION OF RUBBER-REINFORCED TAPES TRACTOR CATERPILLARS.....	49
<i>Zotov Yu. L., Gordon E. P., Borisov S. V., Zapravdina D. M., Smolenskaya A. A., Vershigora G. K.</i> DEVELOPMENT AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF MAGNESIUM-CONTAINING ADDITIVES F OR PROCESSING POLYVINYL CHLORIDE.....	56
<i>Strunina S. S., Gusev D. O., Sidorenko N. V.</i> DEVELOPMENT OF PHOTOPOLYMERIZING COMPOSITIONS BASED ON EPOXY RESIN AND GLYCIDYL ETHERS.....	59
<i>Zhurilov S. Y., Bryuzgin E. V., Klimov V. V., Navrotskiy A. V., Novakov I. A.</i> ADAPTIVE PROPERTIES OF POLYMER COATINGS BASED ON N-ISOPROPYLACRYLAMIDE ON THE TEXTURING ALUMINUM SURFACE.....	68

<i>Pham Kim Dao, Gorkovenko D. A., Gaidadin A. N., Navrotskiy V. A.</i> EFFECT OF POLY(DIALLYLDIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE) ON VULCANIZATION OF NATURAL RUBBER AND NATURAL RUBBER/ POLYVINYL CHLORIDE BLEND.....	69
<i>Khakimbolatova K. K., Serikbaeva K. T., Ergozhin E. E., Chalov T. K., Nikitina A. I.</i> SORPTION OF MOLYBDENUM (VI) IONS BY ANIONITES ON THE BASE OF EPOXY COMPOUNDS AND POLYETHYLENEIMINE.....	77
<i>Radchenko Ph. S., Ozerin A. S., Krotikova O. A.</i> THE INVESTIGATION OF THE PHOTOREDUCTION STABILITY OF SILVER IODIDE NANOPARTICLES STABILIZED WITH WEAK POLYELECTROLYTES.....	83
<i>Radchenko Ph. S., Ozerin A. S., Krotikova O. A.</i> THE REGULARITIES OF WEAK POLYELECTROLYTE ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON SILVER HALIDE SOLID SURFACE.....	88
<i>Chapurkin V. V., Medvedev V. P., Chapurkin S. V.</i> INFLUENCE OF FOTOSENSITIZER ON THE STRUCTURING OF FLUORINE RUBBER SKF-32.....	94
<i>Zakharchenko A. A., Vaniev M. A., Kochnov A. B., Shockova D. V., Borisov S. V., Novakov I. A.</i> INVESTIGATION ON POLYURETHANE MATERIALS PROPERTIES BASED ON PHOSPHORUS-CONTAINING POLYOL.....	98
<i>Sadmanova M. V., Aleinikova T. P., Nemchenkova E. S., Navrotskii V. A.</i> PECULIARITIES OF MICROSTRUCTURE OF POLYURETHANES.....	103
<i>Tuzhikov O. O., Bochkarev E. S., Buravov B. A., Sychev N. V., Mednikov S. V.</i> RESEARCH ON THE ANTIDEGRADANTSACTIVITY OF ELASTOMER COMPOUNDS BY THE «TOM» METHOD.....	109
<i>Tuzhikov O. O., Buravov B. A., Gadzhiev R. B., Gusev D. O., Botchkarev E. S., Dzherayom N., Tuzhikov O. I.</i> INFLUENCE OF THERMOELASTOPLASTS ON THE PROPERTIES OLIGOMER-POLYMER COMPOSITIONS.....	113
<i>Lopatina S. S., Vaniev M. A., Nilidin D. A., Sychyov N. V., Bryuzgin E. V., Onokolov S. Yu.</i> INFLUENCE OF TEMPERATURE ON WATER-SWELLABLE RUBBERS.....	120
<i>Lopatina S. S., Vaniev M. A., Nilidin D. A., Tuzhikov O. I., Chernyshova E. B., Yartseva V. M.</i> EFFICIENCY OF THE APPLICATION OF CHITOSANE IN WATER-SWELLING RUBBERS.....	123
<i>Tarasova Y. S., Sprygina E. M., Klimov V. V., Bryuzgin E. V., Navrotsiy A. V., Novakov I. A.</i> SYNTHESIS OF POLYELECTROLYTES ON THE ALUMINIUM SURFACE TO REGULATE THE LYOPHILIC PROPERTIES.....	127
<i>Mammadova S. A., Yagubov A. I., Fatullayeva P. A., Medjidov A. A., Abbasov M. G.</i> OBTAINING AND IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF POLYMERIC COMPOSITION MATERIALS BASED ON MODIFIED BENTONITES.....	135
<i>Derbisher E. V., Chertkova M. V., Derbisher V. E.</i> COPOLYMER OF HYDRAZIDE OF ACRYLIC ACID AND VINYL ALCOHOL AS ADDITIVE TO CEMENT COMPOSITIONS.....	140
<i>Novakov I. A., Orlinson B. S., Vaniev M. A., Sidorenko N. V., Saveliev E. N., Potaenkova E. A., Nachod M. A., Pichugin A. M., Kireeva. A. T.</i> COMPLEX DETERMINATION OF AMMONIA IN PHENOL FORMALDEHYDE RESINS.....	143
<i>Kablov V. F., Novopolitseva O. M., Kochetkov V. G., Keibal N. A., Naryshny D. A., Pudovkin V. V.</i> USING QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS TO STUDY THE REACTION IN THE SYSTEM OF RUBBER - ELEMENT-ORGANIC MODIFICATOR – MICROSFER.....	148
<i>Nevestenko M. A., Chernyshova E. B., Tuzhikov O. I., Bogdanov A. I.</i> STUDY OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF FILM MATERIALS BASED ON CELLULOSE AND POLYURETHANE RUBBER.....	154

Редактор РИО, ответственный за выпуск
В. В. Свитачева

Компьютерная верстка:
Е. В. Макарова

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77–61113 от 19 марта 2015 г.
Федеральной службы по надзору в сфере связи, информационных технологий
и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Адрес редакции и издателя: 400005, г. Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28.
Волгоградский государственный технический университет (ВолГТУ)
Телефон: гл. редактор – (8442) 24-80-00
E-mail: president@vstu.ru

Темплан 2018 г. Поз. № 12ж. Подписано в печать 27.04.2018 г. Формат 60 x 84 1/8.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл.-печ. л. 18,83. Уч.-изд. л. 18,05.
Тираж 150 экз. Заказ №
Оригинал-макет и электронная версия подготовлены РИО ИУНЛ ВолГТУ
400005, г. Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28, корп. 7.
Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолГТУ
400005, г. Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28, корп. 7.