

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИЗВЕСТИЯ

ВОЛГОГРАДСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

Серия

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Выпуск 7

№ 2(62)

Межвузовский сборник научных статей
Издается с января 2004 г.

2010



Волгоград
2010

Учредитель: ГОУ высшего профессионального образования
"Волгоградский государственный технический университет"

Сборник зарегистрирован в Управлении регистрации и лицензионной работы в сфере массовых коммуникаций Федеральной службы по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия ПИ № ФС77–25660 от 13 сентября 2006 г.

Главный редактор сборника "Известия ВолгГТУ"

д-р хим. наук, проф. член-корр. РАН *И. А. Новаков*

Редакционная коллегия серии: ректор ВолгГТУ, чл.-корр. РАН, д-р хим. наук проф. *И. А. Новаков* (главный редактор); зав. лабораторией института органической химии Уфимского научного центра РАН, академик РАН, д-р хим. наук проф. *Ю. Б. Монаков* (зам. главного редактора); зав. кафедрой «Технология органического и нефтехимического синтеза» ВолгГТУ, д-р хим. наук проф. *Ю. В. Попов* (зам. главного редактора); д-р хим. наук проф. ВолгГТУ *Г. Д. Бахтина*; д-р хим. наук проф. ВолгГТУ *Л. Н. Бутенко*; зам. директора Волжского политехнического института (филиала) ВолгГТУ, д-р хим. наук проф. *Г. М. Бутов*; д-р хим. наук проф. ВолгГТУ *В. В. Дербишер*; заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия» ВолгГТУ, д-р техн. наук проф. *В. Ф. Желтобрюхов*; д-р техн. наук проф. ВолгГТУ *С. Б. Зотов*; д-р хим. наук проф. ВолгГТУ *Ю. Л. Зотов*; директор Волжского политехнического института (филиала) ВолгГТУ, д-р техн. наук проф. *В. Ф. Каблов*; декан химико-технологического факультета ВолгГТУ, д-р хим. наук проф. *В. А. Навроцкий*; проректор по учебной работе ВолгГТУ, д-р хим. наук проф. *А. В. Навроцкий*; д-р хим. наук проф. ВолгГТУ *Б. С. Орлинсон*; д-р хим. наук проф. ВолгГТУ *С. С. Радченко*; заведующий кафедрой «Органическая химия» ВолгГТУ, д-р хим. наук проф. *А. И. Рахимов*; д-р хим. наук проф. ВолгГТУ *О. И. Тужиков*; д-р хим. наук проф. ВолгГТУ *В. В. Чапуркин*; д-р хим. наук проф. ВолгГТУ *В. Е. Шишкин*; канд. техн. наук доцент *Е. А. Зауэр* (ответственный секретарь).

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. № 2(62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – 176 с. – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 7).

ISSN 1990–5297

В сборнике представлены работы, посвященные исследованиям в области химии и технологии элементоорганических и каркасных мономеров, полимеров и композитов на основе новых и известных соединений.

Ил. 98. Табл. 52. Библиогр.: 525 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

I. ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

Березин А. С., Тужиков О. И.

- Механизмы растворения целлюлозы в прямых водных растворителях (обзор)..... 5

II. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

Бахтина Г. Д., Ветютнева Ю. В., Кочнов А. Б., Новаков И. А., Устинова К. С.

- Применение гексаметилфосфортриамина в качестве катализатора синтеза фосфорсодержащих метакрилатов..... 24

Шишкин В. Е., Медников Е. В., Попов Ю. В., Шевченко М. А.,

Анищенко О. В., Гурба Е. В., Чау Нят Банг

- Синтез С-фосфорилированных ацетамидинов, содержащих две фосфорильные группы..... 27

Шишкин В. Е., Медников Е. В., Попов Ю. В., Шевченко М. А.,

Анищенко О. В., Гурба Е. В.

- Взаимодействие С-фосфорилированных ацетамидинов с акрилонитрилом... 30

Должиков Ю. С., Чапуркин В. В., Чапуркин С. В., Шаповалов В. И.

- Динамика перераспределения колебательной энергии внутри изолированной многоатомной молекулы методом спектроскопии комбинационного рассеяния света..... 33

Ускач Я. Л., Зотов С. Б., Попов Ю. В., Кострюкова М. Н.

- Разработка технологии получения олигомеров поливинилбутилового эфира (винипола)..... 36

Ускач Я. Л., Зотов С. Б., Попов Ю. В., Кострюкова М. Н.

- Разработка технологии получения винилбутилового эфира..... 40

Рахимов А. И., Вострикова О. В.

- Полифторалкилирование производных адамантана..... 44

Рахимов А. И., Мирошниченко А. В., До Зыонг Фыонг Тхао

- Синтез аллиловых эфиров полифторированных спиртов..... 47

Рахимова Н. А., Кудашев С. В.

- Гидрофобизация бентонита полифторированными спиртами..... 49

Рахимова Н. А., Кудашев С. В.

- Исследование адсорбции диацетата-ди-ε-капролактамата меди на бентоните..... 53

Рахимов А. И., Каменева И. Ю., Тутанджи Ширин Мазин Абрахим

- О-дифторметилирование 2-(алкилсульфанил)-6-метилпиримидин-3(4H)-онов..... 57

Чапуркин В. В., Рахимов А. И., Чапуркин С. В.

- Об ацилировании кетонов диалкиловыми эфирами перфторкарбоновых кислот по Кляйзену..... 60

Мохов В. М., Попов Ю. В., Чан Тхань Вьет

- Модификация реакции Лейкарта-Валлаха с использованием катализа наночастицами меди..... 64

Мохов В. М., Попов Ю. В., Чан Тхань Вьет

- О восстановлении нитроароматических соединений гидразингидратом при катализе наночастицами металлов переменной валентности..... 69

Климова И. Ю., Козловцев В. А., Навроцкий В. А., Навроцкий А. В.

- Физико-химические принципы выбора катализаторов и температурных параметров синтеза бутадиена-1,3..... 72

Аронова Е. Б., Буровик Д. А., Кузнецова Н. Н., Гинак А. И.

- Пульсационные резонансные воздействия в твердофазных реакциях 4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидинов..... 78

III. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

<i>Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Брунилин Р. В., Потаёнова Е. А.</i> Изучение особенностей термоокислительной деструкции полиимидов на основе [(2-амино-) или (2-аминометил-)бидикло[2.2.1]гепт-3-ил)]анилинов.....	82
<i>Рахимова Н. А., Кириллова Е. М., Рахимов А. И., Мирошниченко А. В., Арестов Е. С.</i> Модификация поверхности стали отходами производства поликапроамида...	86
<i>Новаков И. А., Каблов В. Ф., Петрюк И. П., Михайлюк А. Е.</i> Использование металлических частиц различной дисперсности в эластомерных композитах.....	90
<i>Тужиков О. О., Хохлова Т. В., Сычев Н. В., Зотов С. Б., Тужиков О. И., Желтобрюхов В. Ф.</i> Исследование взаимодействия оксидов азота с резиновой крошкой в адиабатическом реакторе.....	96
<i>Новаков И. А., Нистратов А. В., Медведев В. П., Пыльнов Д. В., Лукасик В. А., Лымарева П. Н., Титова Е. Н., Гугина С. Ю.</i> Особенности влияния некоторых рецептурных факторов на физико-механические и динамические свойства полиуретанов на основе олигомерных композиций.....	102
<i>Козловцев В. А., Козловцев Р. В., Голованчиков А. Б., Кулагин Р. Н., Шаплыгин П. А., Лисицин Д. Е.</i> Регенерация ионообменных материалов под действием комбинированного электрического поля.....	112
<i>Радченко С. С., Ле Ван Конг</i> О возможности образования новых полимер-коллоидных комплексов полигидроксохлорида алюминия с катионоактивными водорастворимыми полимерами.....	119
<i>Мультиановская Н. А., Гайдадин А. Н., Хаймович А. М., Лебедев Н. Г.</i> Изучение межмолекулярного взаимодействия в системе политетрафторэтилен-эластомер методами квантовой химии.....	124
<i>Думский Ю. В., Чередникова Г. Ф., Думский С. Ю., Дочкина Т. В., Попов Ю. В., Бутов Г. М.</i> Новые подходы в получении и применении светлых нефтеполимерных смол-пленкообразователей.....	127
<i>Новаков И. А., Кракишин М. А., Новопольцева О. М.</i> Применение олигомеров в технологии переработки вулканизированных отходов резин на основе фторкаучуков.....	130
<i>Новаков И. А., Новопольцева О. М., Кучин А. В., Чукичева И. Ю., Соловьёва Ю. Д.</i> Оценка стабилизирующего действия терпенофенольных соединений в процессе старения полиизопренового каучука СКИ-3.....	133
<i>Орлянский В. М., Навроцкий А. В., Орлянский М. А., Новаков И. А.</i> Кинетические закономерности радикальной полимеризации акриламида в обратных эмульсиях и особенности стабилизации подобных эмульсий.....	136
<i>Малышева Ж. Н., Зубрева Ю. С., Навроцкий А. В., Новаков И. А.</i> Композиции катионных полиэлектролитов для дестабилизации дисперсий....	140
<i>Навроцкий А. В., Кришталь С. Г., Кришталь Е. Г.</i> Модификация натриевого монтмориллонита поли(диаллилдиметиламмония) хлоридом.....	146
<i>Зотов Ю. Л., Бутакова Н. А., Сидоров К. В.</i> Функционально-групповой состав продуктов окисления промышленных хлорпарафинов воздухом в присутствии стеарата кобальта.....	150
<i>Украинская С. И., Медведев В. П., Чапуркин В. В.</i> Разработка рецептур и исследование композиций на основе нового гидроксилсодержащего олигомерного каучука.....	154
<i>Ероцев С. А., Козловцев В. А., Навроцкий А. В.</i> Противокоррозионные свойства водорастворимых полимеров в кислых средах.....	159
<i>Духанин Г. П., Гайдадин А. Н., Саблин А. Н., Новаков И. А.</i> Литийпроводящий полимерный электролит на основе системы полипропиленкарбонат – перхлорат лития.....	163
<i>Платонова Е. Г., Корнюшко В. Ф., Отченашев О. П., Смирнов Ю. П.</i> Эластомерные электроды рукавного типа.....	167

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 547.458.81: 544.777

*А. С. Березин, О. И. Тужиков***МЕХАНИЗМЫ РАСТВОРЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРЯМЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ
(ОБЗОР)****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: toi500a@vstu.ru

Целлюлоза, являясь биоразлагаемым и возобновляемым полимером, представляет большую значимость в жизнедеятельности человека. К настоящему времени накоплено большое количество данных о ее прямых растворителях, которые требуют систематизации и обобщения. В обзоре рассмотрены ранее известные и полученные в последние годы данные о растворяющих целлюлозу системах на водной основе. Описаны особенности взаимодействия полимер – растворитель, обуславливающие растворимость целлюлозы в этих системах. Показаны возможные направления использования рассматриваемых растворителей целлюлозы.

Ключевые слова: целлюлоза, растворители целлюлозы, водно-щелочные растворители, водно-солевые растворители, кислотные растворители целлюлозы, сверхкритическая вода.

Введение

В связи с ограниченными запасами нефти, газа и угля растет объем исследований в области полимеров, получаемых из возобновляемых источников [1]. Интерес к этим полимерам обусловлен также тем, что они являются биоразлагаемыми [2]. Из возобновляемых полимеров особое внимание привлекает целлюлоза, которая, обладая рядом ценных свойств, нашла широкое применение в медицине, фармацевтике, целлюлозно-бумажной промышленности, в производстве волокон, пленок, мембран и т. д. [3–8]. Объем исследований в области строения и структуры целлюлозы, а также направлений ее использования постоянно растет.

В отличие от ряда синтетических полимеров переработка целлюлозы через расплавы невозможна, а через растворы затруднена. Это связано, во-первых, с низкой температурой ее термического распада (ниже температуры плавления) [9], а во-вторых, с наличием в структуре целлюлозы системы водородных связей с энергиями до 25,0 кДж/моль [10–12], делающих невозможным использование обычных растворителей. Кроме того, в целлюлозе имеются высокорекреационноспособные β ,D-гликозидные связи, которые могут подвергаться омылению и гидролизу даже в мягких условиях, что еще больше ограничивает круг потенциальных растворителей.

С учетом сказанного понятен нарастающий темп поиска новых растворяющих систем [13–25], пригодных для получения изделий из целлюлозы, в качестве среды для ее модификации, а также для анализа (например, определение молекулярной массы или молекулярномассового распределения).

1. Систематизация растворителей

Изначально систематизация велась с учетом их химической природы – кислоты, основания, комплексные соединения металлов [13, 17, 81]. Позднее предпринимались попытки классификации с использованием других принципов. В работах [20, 14] предлагается систематизировать растворители по группам, отличающимся друг от друга только количеством компонентов. В работе [26] предложено разделять неводные растворяющие системы по характеру их взаимодействия с целлюлозой на три группы: системы, взаимодействующие с целлюлозой по механизму прямого растворения; системы, взаимодействующие с целлюлозой с образованием различных нестабильных производных, и системы, взаимодействующие с целлюлозой с образованием растворимых стабильных производных целлюлозы. По мнению А. М. Бочка [27], целесообразно подразделять растворяющие целлюлозу системы на два класса: водные и неводные, а по характеру взаимодействия с целлюлозой – на истинные, комплексные и ре-

акционноспособные (derivатизирующие целлюлозу). Т. Хайнц [23, 24] предлагает различать реакционноспособные и прямые (нереакционноспособные) растворители, которые делятся на водные и неводные. Как видно из сказанного, единой классификации не существует, хотя есть много общего в системах, предложенных А. М. Бочком и Т. Хайнцем.

Прямыми растворителями целлюлозы принято считать соединения, растворяющие целлюлозу без образования ковалентных связей с ней. Зачастую растворение целлюлозы в этих системах носит комплексный характер за счет водородных, ион-дипольных и других взаимодействий.

К группе реакционноспособных растворителей, то есть химически взаимодействующих с целлюлозой, относят все системы, растворение в которых происходит через образование нестабильных производных целлюлозы (простые и сложные эфиры или ацетали), которые легко разрушаются при замене среды, например неводной на водную, или при изменении pH среды с регенерацией целлюлозы [24].

Разделение растворителей на водные и неводные основывается на учете роли воды в процессе растворения. Если вода, являясь компонентом растворяющей системы, участвует в процессе образования различных структур, через которые происходит растворение целлюлозы, то эта растворяющая система относится к водным. Вода в некотором количестве присутствует и в неводных растворителях и даже принимает участие в образовании комплексных структур. Однако здесь вода выступает в роли конкурента гидроксильных групп целлюлозы и ее присутствие ухудшает качество растворителя. Хотя в некоторых неводных системах, например в случае N,N,N-триэтиламин-N-оксида, ее присутствие необходимо для предотвращения самоассоциации молекул растворителя [12].

Отнесение растворяющей системы к той или иной группе часто противоречиво и вызывает много споров. Так, в работах Т. Хайнца комплексы металлов переменной валентности с аммиаком и аминами относятся к прямым растворителям, хотя известно [28], что растворение в этих системах происходит либо за счет образования диолатокомплекса через депротонированные атомы кислорода гидроксильных целлюлозы, либо за счет кислотно-основных взаимодействий. Эти растворители предпочтительнее выделить в отдельный класс комплекс

ных растворителей, как предлагает А. М. Бочек. Однако отнести к классу комплексных растворителей помимо комплексов металлов переменной валентности можно и другие растворяющие системы, компоненты которых образуют переходные комплексные соединения, позволяющие переводить целлюлозу в раствор (например считающиеся прямыми растворителями смеси NaOH/мочевина/вода, LiCl/диметилацетамид) и др.

Авторы считают, что правильным будет использование совмещенной классификации, основанной на предложениях Т. Хайнца и А. М. Бочка (рис. 1). Как видно из рисунка, к прямым водным растворителям относятся водно-щелочные системы, расплавы гидратов неорганических солей, концентрированные водные растворы неорганических кислот, сверхкритическая вода. Ниже представлены имеющиеся на сегодняшний день данные об особенностях растворения целлюлозы в указанных системах.

2. Современные представления о строении целлюлозы

Строение целлюлозы изучается более 100 лет, чему посвящены сотни публикаций. Прогресс в этой области тесно связан с использованием и дальнейшим совершенствованием рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, твердофазной ^{13}C ЯМР-спектроскопии высокого разрешения, нейтронографического анализа, а также моделирования [29].

Известно, что целлюлоза составляет структурную основу растительных клеток. Она присутствует во всех растениях – от высших до примитивных микроорганизмов. Содержание целлюлозы в растительном материале колеблется в зависимости от происхождения от 15 до 99 % (масс.) [28, 30].

В целлюлозе различают следующие структурные уровни [31]:

- молекулярный (химическая структура, конфигурация и конформация макромолекул, молекулярно-массовое распределение, наличие функциональных групп и их внутримолекулярное взаимодействие);
- надмолекулярный (способ упаковки цепных молекул в элементарном кристалле фибриллы, строение кристаллической решетки внутри фибриллы, их размеры, степень упорядоченности);
- морфологический (пространственная упаковка макрофибрилл, наличие слоев роста, микро- и макропор).

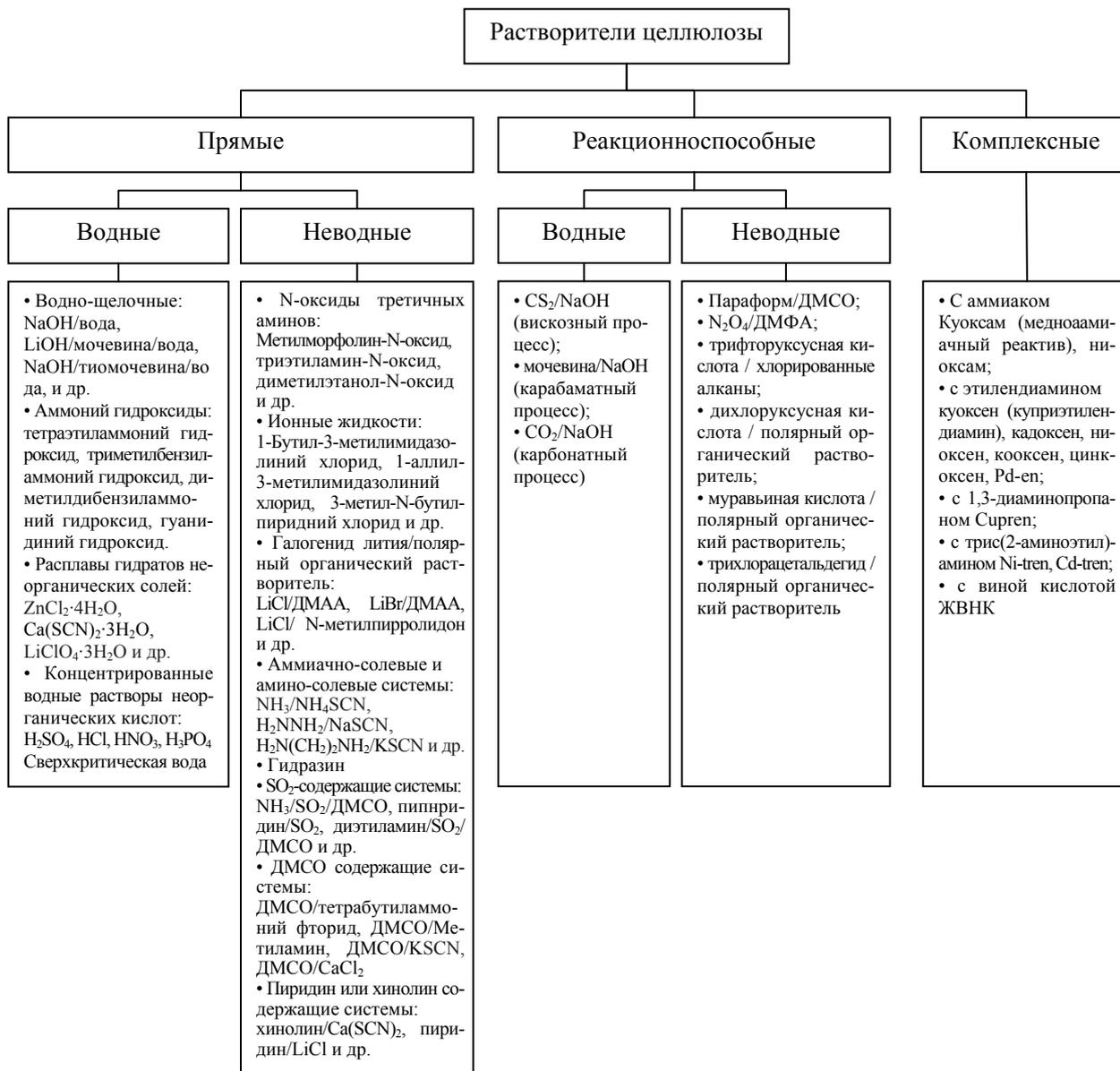


Рис. 1. Классификация растворяющих целлюлозу систем

Макромолекула целлюлозы (рис. 2) построена из остатков D-глюкозы (ангидроглюкопиранозы), соединенных между собой β-(1-4)-гликозидными связями, при этом повторяющимся звеном полимера является остаток целлобиозы [28].

Степень полимеризации (СП) природной целлюлозы может достигать 30000 [34]. Существенное влияние на значение степени полимеризации оказывают ее происхождение, методы обработки и выделения целлюлозы. Для целлю-

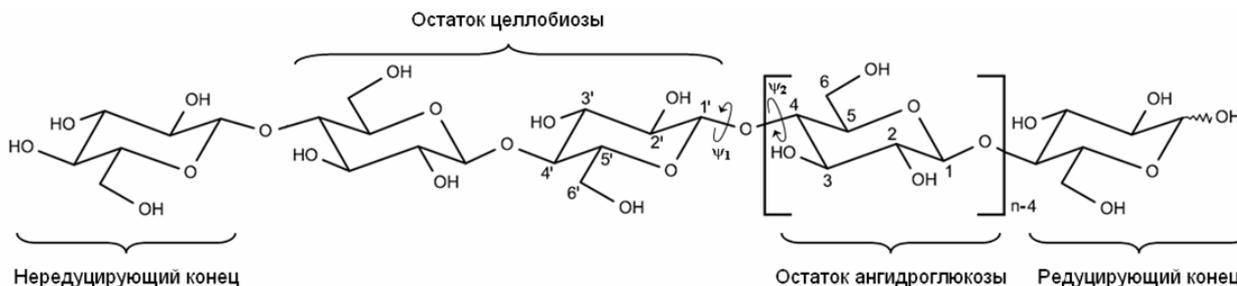


Рис. 2. Молекулярная структура целлюлозы [28, 32, 33]

люлозы в стенке растений характерно наличие на кривой ММР одного узкого максимума. Однако жесткие условия выделения приводят к появлению двух-трех максимумов [35].

В каждом глюкопиранозном звене целлюлозы в положении $C_{(2)}$, $C_{(3)}$ и $C_{(4)}$ имеются гидроксильные группы с характерными для первичных и вторичных спиртов свойствами, однако расположенные на концах цепи гидроксильные группы отличаются по свойствам. Находящаяся при $C_{(1)}$ OH-группа, которая образуется при замыкании пиранозного кольца, является полуацетальной. Поэтому она обладает редуцирующими свойствами, а OH-группа при $C_{(4)}$ другого концевое звена представляет собой нередуцирующую спиртовую гидроксильную группу [28, 30].

D-глюкопиранозный цикл может принимать две устойчивые конформации типа кресла, которые переходят друг в друга через промежуточные формы (полукресла, твист-формы и ванны). Наиболее выгодной, обладающей наименьшей энергией, является конформация кресла $C_{(1)}$, где все атомы водорода ориентированы аксиально, а все гидроксильные группы, в том числе и группа CH_2OH – экваториально. Данная конформация звеньев целлюлозы обеспечивает вытянутую конформацию цепи полимера. Образующий макромолекулу полимера целлобиозный фрагмент имеет винтовую ось симметрии второго порядка 2_1 , что обеспечивает спиральную конформацию макромолекулы целлюлозы с числом звеньев в витке спирали, равным двум, шагом 0,515 нм и углами внутреннего вращения относительно гликозидной связи $\psi_1 = -210^\circ$ и $\psi_2 = -150^\circ$ [28, 30, 35]. При этой конфигурации гидроксильные группы вза-

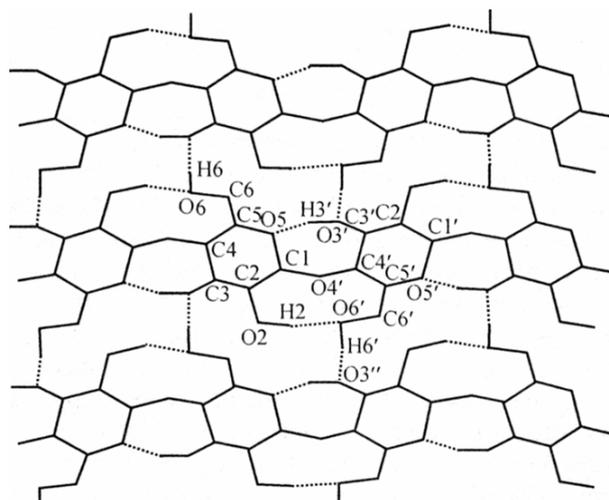


Рис. 3. Система внутри- и межмолекулярных водородных связей в упорядоченных областях природной целлюлозы [33]

имоделят между собой с образованием внутримолекулярных – $O'_{(3)}H \dots O_{(5)}$ и $O_{(2)}H \dots O'_{(6)}$, и межмолекулярных – $O'_{(6)}H \dots O''_{(3)}$ водородных связей (рис. 3). Наличие в целлюлозе системы водородных связей определяет ее строение, физические и химические свойства [36]. Прочность этих связей составляет примерно 25,0 кДж/моль [12, 31].

В твердом состоянии формирование сетки водородных связей в целлюлозе не происходит хаотично. Образуется упорядоченная структура с кристаллоподобными свойствами. Как и другим кристаллическим полимерам, целлюлозе свойственен полиморфизм. К настоящему времени в литературе имеются сведения о шести полиморфных модификациях целлюлозы [29]: I, II, III_I, III_{II}, IV_I и IV_{II}, отличающихся кристаллической решеткой – формой и параметрами ее элементарной ячейки (табл. 1).

Таблица 1

Параметры элементарной кристаллической ячейки полиморфных модификаций целлюлозы [29]

Тип полиморфа	Ось симметрии	Количество цепей в ячейке	Параметры элементарной ячейки					
			a, Å	b, Å	c, Å	α , °	β , °	γ , °
I α	1	1	6,717	5,962	10,400	118,08	114,80	80,37
I β	2_1	2	7,784	8,201	10,38	90	90	96,55
II мерсеризированная (лен)	2_1	2	8,01	9,04	10,36	90	90	117,1
II мерсеризированная (рами)	2_1	2	8,10	9,05	10,31	90	90	117,1
II регенерированная (fortisan)	2_1	2	8,03	9,04	10,35	90	90	117,11
III _I	2_1	1	4,450	7,850	10,31	90	90	105,10
IV _I	1	2	8,03	8,13	10,34	90	90	90
IV _{II}	1	2	7,99	8,10	10,34	90	90	90

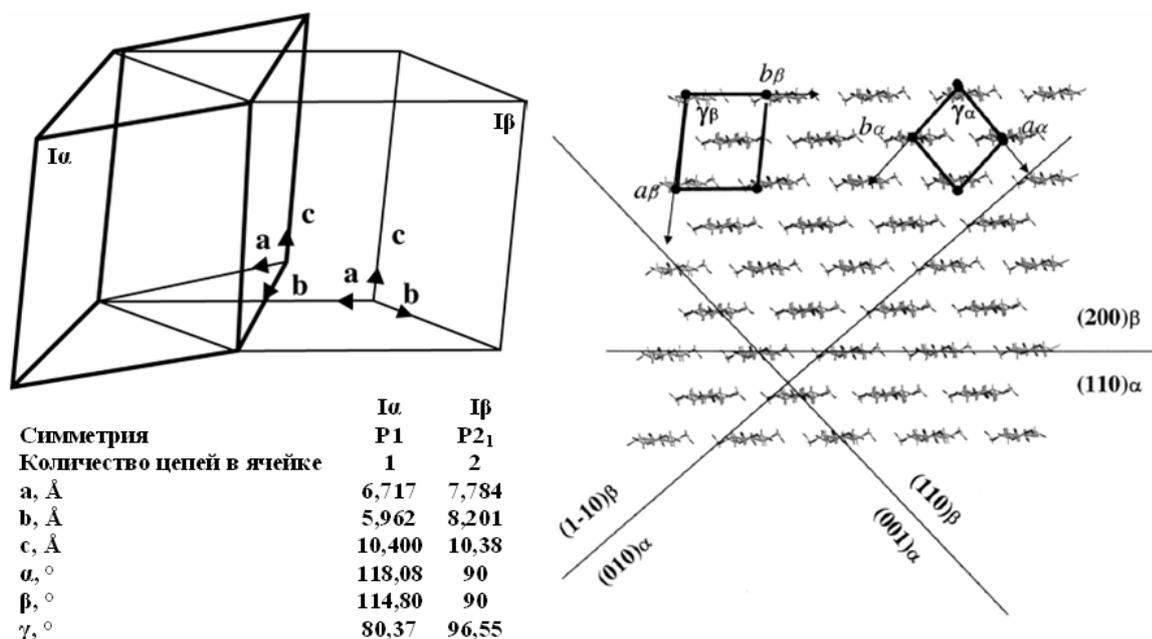


Рис. 4. Сравнительная ориентация триклинной ячейки целлюлозы I_{α} в сравнении с моноклинной ячейкой целлюлозы I_{β} [38]

Нативная целлюлоза состоит из двух полиморфных форм I_{α} и I_{β} . Элементарная ячейка целлюлозы I_{α} представляет собой триклинную ячейку, а I_{β} – моноклинную (рис. 4). Количественное соотношение кристаллических фаз зависит от происхождения целлюлозы: I_{α} – низкосимметричная, преобладает в целлюлозах, полученных из примитивных организмов, а I_{β} преобладает в целлюлозах, полученных из высших растений. Целлюлоза I_{β} в энергетическом отношении является более стабильной модификацией, нежели I_{α} , и при тепловой обработке последняя необратимо переходит в целлюлозу I_{β} . Обе полиморфные модификации имеют параллельную упаковку цепей [29, 37,38].

Целлюлоза II, вторая наиболее интенсивно исследуемая форма, может быть получена из целлюлозы I одним из двух методов: а) регенерацией, представляющей собой процесс растворения целлюлозы I в растворителе с последующим повторным осаждением; б) мерсеризацией, которая представляет собой процесс разбухания нативных волокон в концентрированном гидроксиде натрия. Целлюлозы III_I и III_{II} образуются (в обратимом процессе) из целлюлозы I и II при обработке в жидком аммиаке или некоторых аминах и последующем выпаривании избытка аммиака. Полиморфы IV_I и IV_{II} могут быть получены путем отжига целлюлоз III_I и III_{II} при температуре порядка 260–280 °C в глицерине или растворе щелочи [29, 37].

Образуемые водородными связями упорядоченные области формируют кристаллиты, диаметр которых составляет в среднем около 3,5 нм, а длина варьируется от 20–85 нм (у различных типов искусственных целлюлозных волокон) до 65–220 нм (у природной целлюлозы) [32, 35].

Согласно теории об аморфно-кристаллическом строении целлюлозы, кристаллические участки постепенно переходят в аморфные, а последние – снова в кристаллические (рис. 5). Поскольку длина макромолекул целлюлозы (2,5 мкм и более) намного превышают размеры кристаллических участков, каждая целлюлозная цепь проходит последовательно ряд кристаллических и аморфных участков [30]. Ассоциаты макромолекул целлюлозы с чередующимися кристаллическими и аморфными областями образуют элементарные фибриллы, которые являются простейшим элементом фибриллярной структуры клеточной стенки. Диаметр элементарных фибрилл в зависимости от происхождения целлюлозы составляет 1,5–3,5 нм, а количество макромолекул – от 600 до 1500. Элементарные фибриллы, в свою очередь, образуют более крупные ассоциаты с поперечным сечением от 4 до 10–20 нм – микрофибриллы, своеобразную матрицу структуры целлюлозы, располагающуюся в областях со значительно менее упорядоченной структурой. Микрофибриллы формируют волокна целлюлозы, диаметр которых порядка 100–200 нм [32, 34].

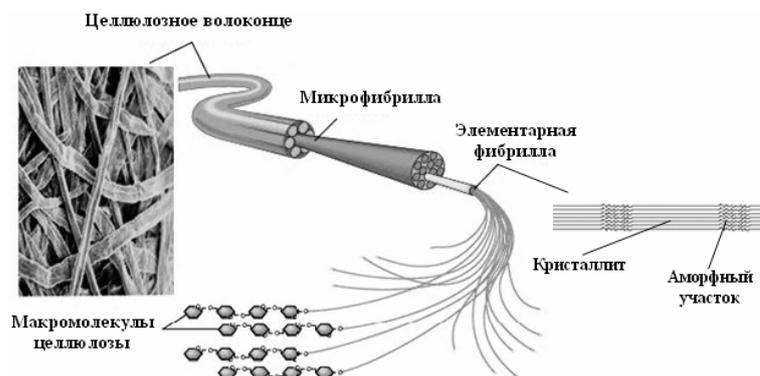


Рис. 5. Надмолекулярная структура целлюлозы [34,40]

Таким образом, целлюлоза является сложным структурированным полимером, химическое строение которого делает возможным возникновение системы водородных связей, которые в свою очередь формируют надмолекулярную структуру полимера.

3. Водно-щелочные растворяющие системы

Известно [40, 41], что растворы гидроксидов щелочных металлов вызывают набухание целлюлозы, а также способны взаимодействовать с ней с образованием щелочной целлюлозы (процесс мерсеризации) [42].

В 1939 г. Гесс показал [43], что в 7–8 %-ном (масс.) водном растворе NaOH при температуре ниже 0 °С образуется сильно набухшая, низкокристаллическая целлюлоза, получившая название Na-целлюлоза-Q. Позднее в своей работе Пакшвер и др. установили, что растворимость целлюлозы с различной СП в 9,5 %-ном водном растворе NaOH может достигать 40 % [44]. Однако развития эти работы не получили.

Начатые К. Камиде в середине 1980-х гг. прошлого века систематические исследования позволили установить [45], что в указанной Гессем температурно-концентрационной области происходит растворение целлюлозы, которое носит прямой характер. По данным К. Камиде, для растворения целлюлозы необходимо, чтобы концентрация щелочи в водном растворе находилась в интервале от 7 до 11 % (масс.), оптимальная – 9 % (масс.), а температуре была 4 °С и ниже.

Из щелочных гидроксидов только растворы NaOH способны растворять нативную целлюлозу. Регенерированная целлюлоза растворима как в водных растворах гидроксида натрия (8–10 %-ный раствор), так и гидроксида лития (6 %-ный раствор) [45, 46].

Механизм растворения ее до конца не определен. Наиболее вероятным механизмом растворения целлюлозы в растворе NaOH при пониженных температурах принято считать механизм, предложенный К. Камиде [45]. Растворение начинается с проникновения в аморфные участки целлюлозы гидратированных ионов натрия и гидроксил-ионов, которые сольватируют макромолекулы целлюлозы. Затем происходит разрушение внутри- и межмолекулярных водородных связей в соседних кристаллических областях и создание новых аморфных областей. По мнению К. Камиде, при взаимодействии целлюлозы с гидроксидом натрия разрушение межмолекулярных водородных связей происходит достаточно легко, но для полного растворения целлюлозы необходимо разрушение внутримолекулярных водородных связей, наличие которых в Na-целлюлозе ограничивает ее растворимость [45, 47, 48].

Большинство авторов сходятся во мнении, что при растворении целлюлозы главная роль отводится гидратированным молекулам NaOH, которые образуют ядро, окруженное некоторым количеством связанной и свободной воды [45, 49, 50]. По данным К. Камиде [45], предполагаемая структура водного раствора NaOH с концентрацией 9 % (масс.) следующая: сольватированные восемь молекулами воды ионы Na^+ и OH^- (по 4 моля воды каждый) образуют катионное и анионное ядра, вокруг которых в среднем из 0,2 моль воды формируется вторая сольватационная оболочка, а затем из примерно из 22,8 моль свободной воды – внешняя оболочка (рис. 6, а). Гидратированные ионы натрия и гидроксоионы образуют прочные водородные связи с целлюлозой, при этом свободная вода (внешняя оболочка) взаимодействует со всеми компонентами системы целлюлоза-NaOH-вода и играет важную роль для поддер-

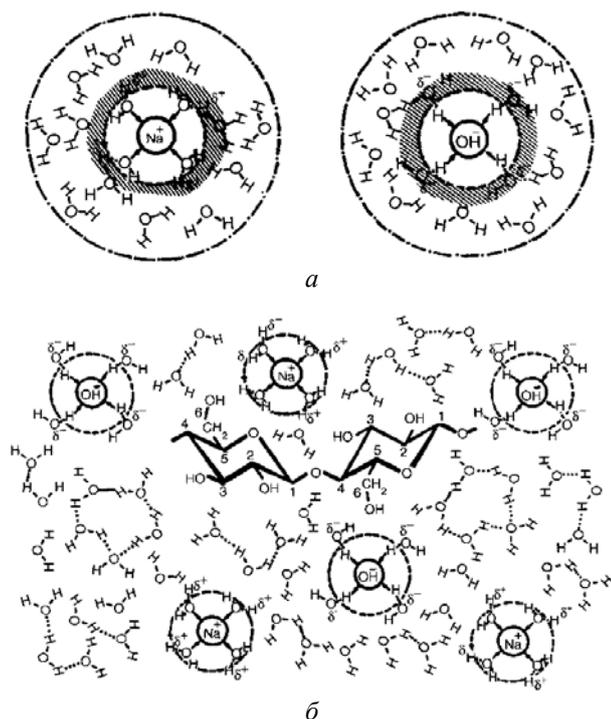


Рис. 6. Предполагаемая структура водного NaOH с концентрацией 9 % (масс.) (а) и раствора целлюлозы в этой системе (б) [45]

жания электрической природы системы и системы водородных связей (рис. 6, б).

Похожие данные были получены в работе Наварда и Будтовой [49], по которым раствор целлюлозы в водном гидроксиде натрия состоит из трех частей: 1) свободной воды; 2) гидрата $\text{NaOH} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, образующего ядро с оболочкой из молекул аморфной воды; 3) гидратов NaOH, связанных с целлюлозой. Однако авторы не смогли объяснить ограниченный концентрационный интервал NaOH, в котором происходит растворение целлюлозы.

В дальнейших своих исследованиях [50] предложенная ранее интерпретация была признана ошибочной. Авторы предположили, что для растворения целлюлозы необходимо не менее 4 молекул NaOH на один ангидроглюкозный цикл и массовое соотношение целлюлоза:NaOH=1:1, а вместо гидрата $\text{NaOH} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в системе присутствует эвтектическая смесь гидрата $\text{NaOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с 4 молекулами H_2O . По мнению авторов, присутствие гидрата $\text{NaOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, во-первых, позволяет растворителю быть жидким при низкой температуре, а во-вторых, обеспечивает растворение целлюлозы (СП 170) в 7–10 %-ном растворе NaOH, при этом процесса мерсеризации не наблюдается. Если содержание щелочи менее 6–7 %, растворения полиме-

ра не происходит из-за отсутствия необходимого количества NaOH, а также из-за слишком большого для проникновения размера гидратированных молекул щелочи. Содержание щелочи свыше 18–20 % ведет к образованию Na-целлюлозы.

Уменьшение температуры, по данным работы [50], приводит к упрочнению растворяющих целлюлозу гидратов NaOH, которые предотвращают образование межмолекулярных водородных связей в целлюлозе. В работе [42] говорится, что снижение температуры действует подобно увеличению концентрации NaOH. Использование низкой температуры также увеличивает скорость растворения целлюлозы [51].

Из приведенных данных видно, механизм растворения целлюлозы в водном растворе гидроксида натрия еще требует уточнения. Тем не менее очевидно, что образование гидратов NaOH, а также комплекса Na-целлюлоза лежит в основе механизма растворения.

Известен ряд различных способов растворения целлюлозы в 7–10 %-ном (масс.) водном NaOH при температуре от -10 до $+5$ °C [47, 52–56]. Независимо от способа растворения концентрация целлюлозы в растворе не превышает 5–6 % (масс.), однако время приготовления раствора различное и может составлять от 1,5 до 8 ч. Получение гомогенных растворов возможно только в случае невысокой СП целлюлозы (до 250–300). Образцы с более высокой молекулярной массой растворяются частично. Для повышения их растворимости целлюлозу подвергают различной обработке: паровым взрывом, кислотным гидролизом или энзимами [47, 56], в результате которой разрушается система водородных связей, изменяется макроструктура полимера, происходит снижение его СП и кристалличности [12, 57].

Растворы целлюлозы в водном NaOH склонны к гелеобразованию при хранении. По данным Камиде [45] для растворов характерно наличие верхней (ВТГ) и нижней (НТГ) температуры гелеобразования, которые находятся близко друг к другу. С ростом молекулярной массы целлюлозы и ее концентрации в растворе ВТГ снижается, а НТГ повышается, пересекаясь между собой в районе 5 °C. Гели, образующиеся при температуре ниже НТГ, являются обратимыми, а выше ВТГ – необратимыми. Образование необратимых гелей при повышении температуры или концентрации полимера подтверждается и данными работы [58]. По

мнению авторов, гелеобразование может быть связано с возникновением водородных связей или гидрофобной ассоциацией макромолекул, что может быть результатом разрушения гидратов NaOH при повышенной температуре [50].

Еще в работах [44, 59] было показано, что введение мочевины улучшает растворимость целлюлозы в водном NaOH. Позднее Жанг и др. [60] установили, что растворы с добавкой мочевины обладают хорошей стабильностью во времени.

Помимо мочевины еще ряд других добавок улучшает растворимость целлюлозы (срывается время растворения) и повышает стабильность готовых растворов. Это оксид цинка [61], тиомочевина [62], смесь тиомочевины и мочевины [63], а также полиэтиленгликоль [64].

По мнению Эгаля [61], действие оксида цинка заключается в образовании комплекса между ZnO и NaOH – ионов гидроксоцинка $Zn(OH)_3^-$ и $Zn(OH)_4^{2-}$, которые способствуют повышению растворимости целлюлозы и препятствуют гелеобразованию. ZnO ограниченно растворим в системе NaOH/вода и его концентрация в растворе не превышает мольного соотношения NaOH:ZnO=10:1. Процесс гелеобразования характерен и в присутствии ZnO, но происходит при более высокой температуре. Наличие оксида цинка в изделиях, вследствие неполноты удаления его в процессе высаживания целлюлозы, негативно сказывается на их физико-механических свойствах [61].

Использование вместо ZnO мочевины или тиомочевины позволяет избежать этого недостатка, так как они полностью вымываются водой. За последние годы Жанг и др., а также Гу и др. исследовали ряд водно-щелочных систем с добавками мочевины и тиомочевины [62, 63, 65]. Ими показано, что хорошей растворяющей способностью обладают водные системы LiOH/мочевина, NaOH/мочевина, NaOH/тиомочевина, а также NaOH/тиомочевина/мочевина. Авторами отмечается отсутствие химического взаимодействия между компонентами растворителя и целлюлозой.

Влияние мочевины или тиомочевины на механизм растворения еще требует изучения. Из работы [66] следует, что введение мочевины не приводит к ее химическому взаимодействию с NaOH или целлюлозой с образованием новых соединений. Авторы предполагают, что мочевина и тиомочевина могут играть роль своеобразной ловушки свободной воды, присутствующей в растворе.

По результатам проведенных исследований Жанг и другие предполагают [65, 67], что взаимодействие гидратов щелочей с гидратами мочевины (или тиомочевины), свободной водой и целлюлозой приводит к образованию особого туннельного комплекса (рис. 7, а и 8), стабильного при низких температурах. Гидраты NaOH (или LiOH) разрушают внутри- и межмолекулярные водородные связи целлюлозы, а гидраты мочевины являются акцепторами водородных связей и связывают молекулы растворителя, препятствуя тем самым повторной ассоциации макромолекул целлюлозы. Отмечается, что по силе растворители располагаются в ряду LiOH/мочевина > NaOH/мочевина >> KOH/мочевина, последний не растворяет целлюлозу.

Растворение целлюлозы в водном растворе NaOH с добавлением тиомочевины, по мнению Жанг и др. [68, 69], также происходит за счет образования комплекса между компонентами раствора. При этом разрушается плотная упаковка целлюлозных цепей, и NaOH, взаимодей-

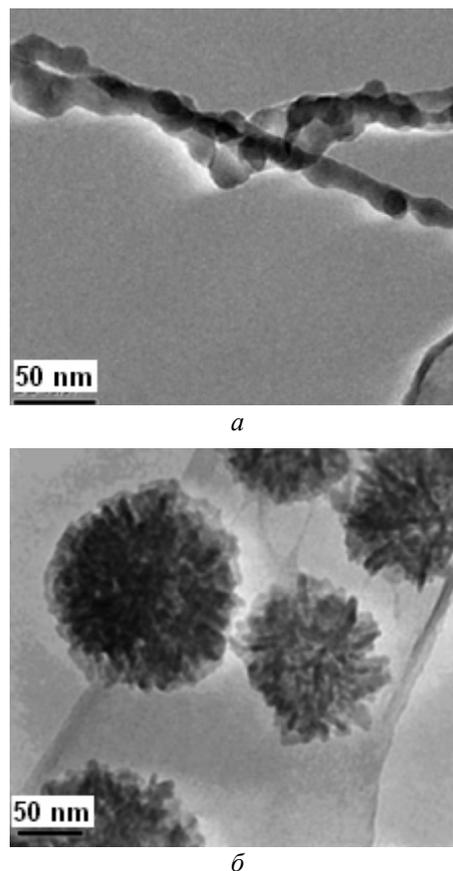


Рис. 7. Снимки растворов целлюлозы в LiOH/мочевина и NaOH/тиомочевина, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии:

а – раствор целлюлозы ($4 \cdot 10^{-4}$ г/мл) в водной системе 4,6% (масс.) LiOH / 15 % (масс.) мочевины [67]; б – раствор целлюлозы ($1 \cdot 10^{-3}$ г/мл) в водной системе 9,5 % (масс.) NaOH / 4,5 % (масс.) тиомочевины [68]



Рис. 8. Схематическое изображение комплекса, образующегося при растворении целлюлозы в системе LiOH/мочевина [67]

ствую с тиомочевинной, изолирует макромолекулы полимера друг от друга. В отличие от растворов NaOH или LiOH с мочевиной образуется комплекс сферообразного типа (рис. 7, б), в котором, по мнению авторов, макромолекулы целлюлозы имеют конформацию клубка. Образующийся комплекс стабилен только при пониженной температуре, что и объясняет важность ее обеспечения при растворении целлюлозы. Авторы работы [70] считают, что NaOH и тиомочевина оказывают синергетическое влияние на процесс растворения.

Образование при растворении целлюлозы отличных друг от друга комплексов можно объяснить различиями в строении и полярности мочевины и тиомочевины.

Механизм растворения в смешанном водном растворителе NaOH/тиомочевина/мочевина с точки зрения образования комплексных структур не изучался. Известно, что растворение происходит достаточно быстро и без образования новых химических соединений [63]. Можно предположить, что растворение происходит по обоим ранее рассмотренным механизмам.

Использование мочевины или тиомочевины, в отличие от оксида цинка, возможно только в определенных количествах, превышение которых приводит к гелеобразованию уже в процессе приготовления раствора [61]. Этот факт подтверждается и в работе [51].

Гелеобразование в водно-щелочных растворах с добавлением мочевины или тиомочевины происходит при более высоких температурах, нежели без них. Известно, что приготовление растворов требует использования низких температур до (-20 °С). Однако готовые растворы не стабильны при этих температурах. Для растворов характерно наличие верхней и нижней температуры гелеобразования. Верхняя температурная граница гелеобразования зависит от молекулярной массы целлюлозы и ее концен-

трации в растворе. Увеличение любого из этих показателей ведет к снижению верхней температуры гелеобразования. В большинстве случаев растворы стабильны во времени в температурном интервале от 0 до 5 °С [71, 72].

Механизм гелеобразования, по мнению авторов [73, 74], заключается в разрушении комплексных структур и ассоциации макромолекул целлюлозы посредством водородных взаимодействий. Однако структура гелей отличается в зависимости от растворяющей системы. Так, для растворов целлюлозы в системе NaOH/тиомочевина характерно образование бугорковой структуры с размерами элементарных единиц до 47 нм, что может быть следствием образования сферообразных комплексов.

Использование при растворении целлюлозы в водном NaOH в качестве добавки полиэтиленгликоля (ПЭГ) позволяет получать стабильные во времени растворы целлюлозы с концентрацией до 13 % (масс.) [64]. Авторы считают, что ПЭГ выступает в роли акцептора водородных связей, подобно мочеvine или тиомочевине, при этом большой размер его молекул способствует большей стабильности растворов.

Растворимость целлюлозы в водно-щелочных системах зависит от макроструктуры и СП полимера, его кристалличности, условий растворения т. д. [57, 75]. В большинстве случаев концентрация целлюлозы в растворе не превышает 5–6 % (масс.). По мнению авторов [51], температура приготовления раствора, концентрация щелочи, количество вводимой мочевины должны подбираться для конкретного образца целлюлозы. В табл. 2 представлены данные по выбору состава растворителя для образца целлюлозы различной молекулярной массы.

Таблица 2

Максимальные значения СП целлюлозы, растворимой в водно-щелочной системе, в зависимости от ее состава

СП	$M_w \cdot 10^{-4}$	Состав растворителя, % масс.
200	3,16	8% NaOH
250	3,95	9% NaOH
425	6,7	6% NaOH / 4% мочевины
500	7,9	6% NaOH / 5% тиомочевина
620	9,8	8% NaOH / 6,5% тиомочевина / 8% мочевины
690	10,97	9,5% NaOH / 4,5% тиомочевина
700	11,06	7% NaOH / 12% мочевины
835	13,19	9% NaOH / 1% ПЭГ
2500	39,5	4,2% LiOH / 12% мочевины

Использование дешевых доступных реагентов делает водно-щелочные растворяющие системы экономически привлекательными. Важным их достоинством является низкая токсичность. В литературе описано использование этих растворителей, как в лабораторных, так и в промышленных условиях.

Несмотря на ряд недостатков, таких как низкая молекулярная масса растворенной целлюлозы, гелеобразование в растворах, имеются данные об использовании системы NaOH/вода для получения волокон, которые по свойствам не уступают вискозным и медно-аммиачным [76–78], а также для получения пленочных [79, 80] и пористых [81, 82] материалов. Предлагается использовать водные растворы NaOH для получения целлюлозных композитов с CdS с целью их использования для фотокаталитического получения водорода [83].

В работах [84–86] описаны способы получения волокон CelsoI и BiocelsoI из растворов целлюлозы в водном NaOH с добавлением ZnO и мочевины.

Авторы [87, 88] предлагают использовать растворы целлюлозы в водных системах NaOH/мочевина и LiOH/мочевина для изучения молекулярных характеристик полимера. Водно-щелочные растворители с добавкой мочевины также можно использовать для получения волокон [89], пленок [90, 91], мембран [92], композитов [93], смесей полимеров [94] как среду для модификации целлюлозы [95–97] и т. д.

Для систем NaOH/тиомочевина имеются данные о возможном их использовании для получения волокон [98, 99], пленок [62], мембран [100] и т. д.

Данные об использовании при переработке целлюлозы в смешанных системах NaOH/тиомочевина/мочевина касаются пока только получения волокон [101, 102].

Растворяющую систему NaOH/вода/ПЭГ предлагается использовать для получения композитов [103].

4. Водно-солевые системы (расплавы гидратов неорганических солей)

Еще в начале прошлого века Веймарн показал [104], что при повышенной температуре в концентрированных водных растворах неорганических солей целлюлоза способна набухать и даже растворяться. Дальнейшие исследования позволили выявить ряд водно-солевых систем, обладающих хорошей растворяющей и относительно невысокой деструктурирующей способно-

стью в отношении целлюлозы – это концентрированные водные растворы $ZnCl_2$, $Ca(SCN)_2$ и $LiSCN$ [105–107]. Начатые в конце 1990-х годов Фишером и другими систематические исследования позволили выявить новые растворяющие целлюлозу водно-солевые системы, лучшей из которых является $LiClO_4 \cdot 3H_2O$.

Разными авторами в разное время неоднократно предпринимались попытки объяснить механизм растворения. Известно, что взаимодействие углеводов (в том числе и целлюлозы) с ионами металлов носит комплексный характер [108]. Хорошо известны такие комплексные растворители целлюлозы, как медноаммиачный раствор, куприэтилендиамин, Ni-tren и др., растворение целлюлозы в которых происходит за счет образования диолатокомплекса через депротонированные атомы кислорода $O_{(3)}$ и $O_{(2)}$ целлюлозы [28]. В отличие от приведенных систем, в водно-солевых системах депротонирования гидроксильных групп не происходит.

Основываясь на данных, полученных при взаимодействии водных растворов хлорида цинка различной концентрации с метил- β -D-глюкопиранозой, Ричардс предположил [109], что набухание целлюлозы происходит за счет координирования цинка с атомами кислорода гидроксильных групп $O_{(2)H}$ и $O_{(3)H}$ целлюлозы. Увеличение концентрации хлорида цинка повышает стабильность образующего комплекса, и максимальная стабильность наблюдается в 8–10 М (60–70 % (масс.)) растворах. Авторы объясняют это тем, что при малом количестве воды возникает дефицит лигандов, вследствие чего ионы цинка и координируют с гидроксилами целлюлозы. Превышение указанного диапазона концентраций ведет к самомассоциации хлорида цинка, что негативно сказывается на набухании.

Позднее Чен и Ксю в своих работах [110, 111] подтвердили предположения Ричардса указав, что формирование комплекса хлорид цинка – целлюлоза лежит и в основе ее растворения. Для растворения целлюлозы необходимо, чтобы концентрация $ZnCl_2$ в исходном растворе была 64–67 % (масс.). По мнению авторов, образование комплекса ведет к повышению чувствительности целлюлозы к гидролизу, особенно при температуре выше 65 °С, что может быть использовано для гомогенного получения глюкозы [110, 112].

Японскими исследователями было показано [113, 114], что растворение целлюлозы в водном тиоцианате кальция также происходит через

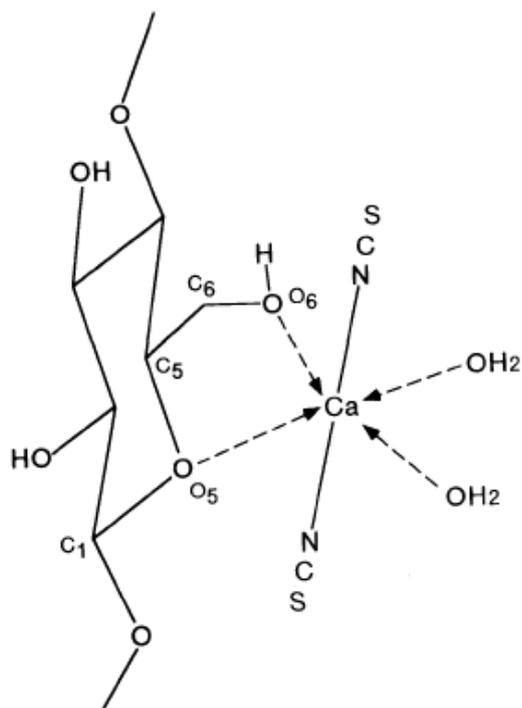


Рис. 9. Схематическое представление взаимодействия целлюлозы водным тиоцианатом кальция [114]

образование комплекса, но посредством координирования атомов кислорода гидроксильных групп $O_{(5)}H$ и $O_{(6)}H$ (рис. 9), при этом происходит разрушение внутри- и межмолекулярных водородных связей. Содержание соли в системе должно быть не менее 48,5 % (масс.), что соответствует формуле $Ca(SCN)_2 \cdot xH_2O$ ($x \leq 4$) + yH_2O ($y \leq 6$), при этом тиоцианат кальция в основном находится в недиссоциированном состоянии. Гидратированные молекулы $Ca(SCN)_2$ проникают в аморфные и межплоскостные области кристаллической целлюлозы, вызывая ее набухание и затем растворение.

Как видно, вода играет важную роль, ее количество должно быть строго определенным, поэтому корректнее говорить о растворении целлюлозы не в растворе соли, а в расплаве ее гидрата. Это подтверждают исследования Фишера и др. [115–122], согласно которым растворяющая способность соли зависит от следующих параметров: кислотность, содержание воды и свойства координационной сферы катионов, которые зачастую влияют друг на друга. Авторы показали, что более высокая кислотность свидетельствует о большей эффективности растворителя [115], а увеличение содержания воды ухудшает качество растворителя [122], что, как и в случае $ZnCl_2$, $Ca(SCN)_2$, происходит в результате конкуренции молекул воды с гидроксильными группами целлюлозы.

Влияние структурных особенностей координационной сферы катионов показано на примере $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ (растворитель) и $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ (нерастворитель) (рис. 10). В случае перхлората вода полностью связана с катионами, и анионы не оказывают воздействия на координационную сферу ионов лития. Разрушение водных мостиков приводит к свободному координационному состоянию, поэтому молекулы воды могут легко быть заменены гидроксильными группами целлюлозы. В молекуле нитрата вода связана не только между катионами, но также находится в промежуточном положении (в междуузлии). Анион связан с катионом, вследствие чего возникает нехватка молекул воды на катионе. Ионы нитрата не могут быть заменены гидроксильными группами, потому что предпочтительным является насыщение координационной сферы молекулами воды из междуузлий [117, 121, 122].

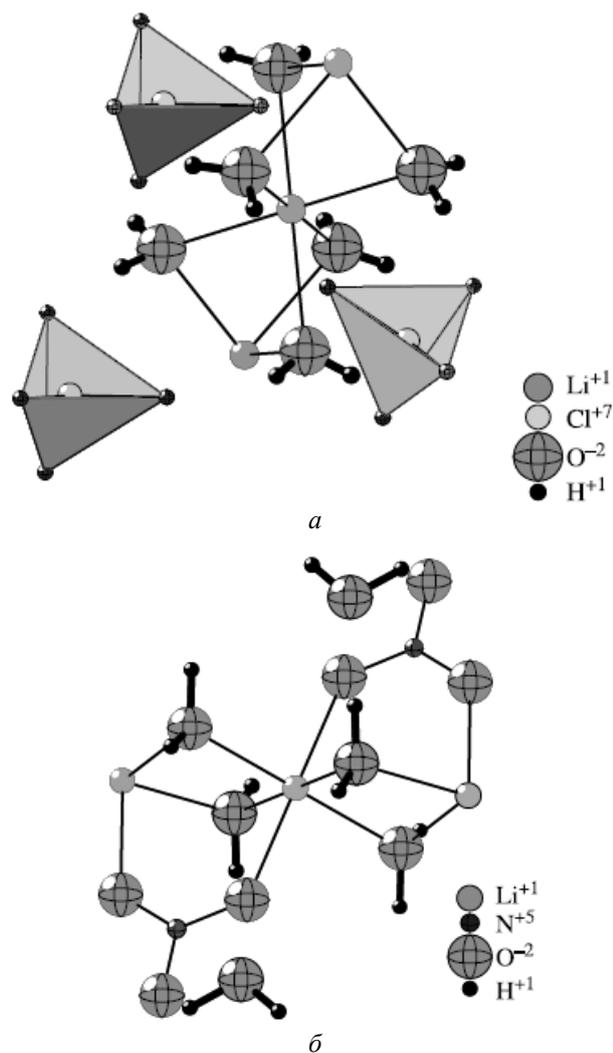


Рис. 10. Кристаллическая структура $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ (а) и $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ (б) [121]

Таблица 3

Соли и смеси солей, расплавы которых вызывают набухание и растворение целлюлозы

Тип	Вызывающие набухание целлюлозы	Растворяющие целлюлозу
Чистые соли	$\text{LiCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($2 \leq x \leq 5$) (ж) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($3 \leq x \leq 4$) (ж) $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \leq 4$) + $y\text{H}_2\text{O}$ ($y \leq 6$) (ж) $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x < 6$) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{LiI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Смеси солей	$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / > 25\% \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 / \text{H}_2\text{O}$ $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / > 10\% \text{NaClO}_4 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \leq 25\% \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 / \text{H}_2\text{O}$ $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \leq 10\% \text{NaClO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ $\text{LiCl} / \text{ZnCl}_2 / \text{H}_2\text{O}$ $\text{NaSCN} / \text{KSCN} / \text{LiSCN} / \text{H}_2\text{O}$ $\text{NaSCN} / \text{KSCN} / \text{Ca}(\text{SCN})_2 / \text{H}_2\text{O}$ $\text{LiCl} / \text{ZnCl}_2 / \text{H}_2\text{O}$

На основании ^{13}C , ^1H и ^7Li ЯМР-исследований авторы заключили, что растворение имеет «прямой» характер. Для литиевых солей предпочтительней является координирование с гидроксильными группами $\text{O}_{(2)}\text{H}$ и $\text{O}_{(3)}\text{H}$ целлюлозы [117, 120, 121]. При этом, по данным Раман-спектроскопии, происходит характерный переход целлюлозы I в целлюлозу II даже в солевых гидратах, которые только вызывают набухание целлюлозы [118].

В табл. 3 представлены гидраты солей, для которых определен гидратный состав, позволяющий растворять целлюлозу.

Растворимость целлюлозы в расплавах гидратов солей различна и зависит от молекулярной массы полимера и температуры растворения. Лучшей растворяющей способностью обладают гидраты ZnCl_2 , $\text{Ca}(\text{SCN})_2$, концентрация целлюлозы в которых может достигать 30 % (масс.) [123, 124]. В $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ концентрация целлюлозы (СП 756) может достигать 5 % (масс.) [115].

Растворение целлюлозы во всех гидратах солей сопровождается снижением ее степени полимеризации [115, 125, 125], однако предварительно подвергнутая электронно-лучевой обработке целлюлоза в расплаве $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ не разрушается [120]. Повышение температуры растворения увеличивает скорость и степень деструкции.

В литературе имеются данные об использовании водных ZnCl_2 , $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ для получения волокон [123, 125, 127], пленок [125, 128] и пористых материалов [129, 130] а также для получения смесей полимеров [131].

Для растворов целлюлозы в водном тиоцианате кальция при понижении температуры свойственно образование термообратимых гелей, которые могут быть использованы для получения прочных волокон с низкой фибриллизуемостью [132]. В работах [110, 112, 133] описана возможность применения водного хлорида цинка для гомогенного гидролиза целлюлозы.

Расплавы $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и ряда других солей могут быть использованы в качестве среды для получения производных целлюлозы (карбоксиметилирование, ацетилирование) [119, 122].

5. Концентрированные водные растворы неорганических кислот

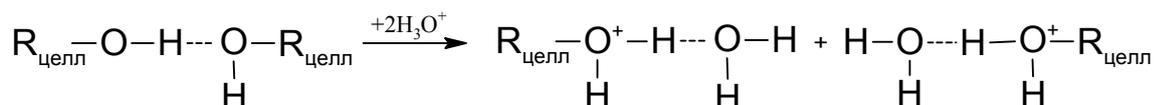
Растворение целлюлозы в концентрированных минеральных кислотах изучается давно. Целлюлоза растворяется в концентрированных серной, азотной, фосфорной и сверхконцентрированной соляной кислотах [13, 17]. Растворение во всех кислотах сопровождается гидролизом целлюлозы (снижение молекулярной массы), степень которого увеличивается с повышением температуры [134–137]. Однако при растворении в концентрированной фосфорной кислоте гидролиз идет значительно медленнее, чем в других кислотах [138, 139], что предопределило большую интенсивность исследований ее взаимодействия с целлюлозой.

Мнение о механизме растворения в концентрированных кислотах является до сих пор достаточно противоречивым. Так, в работе [140] указывается, что растворение в концентриро-

ванной фосфорной кислоте может быть связано с образованием эфирных С-О-Р связей. Факт этерификации отмечен и при взаимодействии целлюлозы с концентрированными серной [141] и азотной [137] кислотами. Тем не менее большинством исследователей считается, что реакция этерификации целлюлозы является побочной, и при этом происходит растворение именно целлюлозы, а не ее эфира [28, 137, 142]. В случае использования в качестве растворителя концентрированной азотной кислоты протекает и процесс окисления целлюлозы

выделяющимися при растворении оксидами азота [143].

Считается [13, 144], что концентрированная кислота адсорбируется на поверхности целлюлозного волокна – происходит набухание целлюлозы, а затем сольватированные частицы (макромолекулы и их агрегаты) переходят в раствор. Ионы гидроксония H_3O^+ , присутствующие в кислоте, разрывают межмолекулярные водородные связи в целлюлозе, образуют с гидроксилами целлюлозы свои связи и придают ей заряд:



Противоположно заряженные гидратированные ионы (анионы кислоты), благодаря электростатическому притяжению, проникают в целлюлозу, в том числе и в кристаллические участки, вызывая внутрикристаллитное набухание и далее растворение целлюлозы. При этом считают, что целлюлоза растворяется в концентрированной кислоте в виде описанных Кнехтом [145] и позднее Экенстамом [146] комплексов – оксониевых соединений, получивших название кислотных целлюлоз или аддитивных соединений Кнехта:

в серной кислоте	$[C_6H_{10}O_5 \cdot 4H_2O \cdot H_2SO_4]_n$
в соляной кислоте	$[C_6H_{10}O_5 \cdot 4H_2O \cdot HCl]_n$
в азотной кислоте	$[C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O \cdot HNO_3]_n$
в фосфорной кислоте	$[C_6H_{10}O_5 \cdot 2H_2O \cdot H_3PO_4]_n$

Большое значение при растворении целлюлозы имеет вода. Ее количество должно быть достаточным для ионизации кислоты, но недостаточным для разложения аддитивного соединения.

В связи с вышесказанным, концентрация серной кислоты, необходимая для растворения целлюлозы, по различным данным находится в интервале от 60 до 75 % (масс.) [13, 41, 141]. Для растворения в азотной кислоте необходимо, чтобы ее содержание было около 68 % (масс.) [13, 137]. Использование соляной кислоты в качестве растворителя возможно только при ее содержании в исходном растворе 40–42 % (масс.) [135, 144].

Исследование растворимости целлюлозы в фосфорной кислоте [147, 148] показали, что растворение возможно при использовании кислоты с концентрацией более 80 % (масс.). На-

илучшая растворяющая способность, по разным данным, наблюдается при использовании 80–85 %-ной фосфорной кислоты [20, 28].

Концентрированные кислоты не нашли применения в процессах переработки целлюлозы в изделия в силу различных причин, таких как гидролитическая активность (а значит снижение молекулярной массы целлюлозы), коррозионность, большая длительность процесса растворения (от 2 до 400 ч) и т. д. Только для фосфорной кислоты описаны условия приготовления растворов целлюлозы, пригодных для формования пленок и волокон [20].

Имеются данные по использованию концентрированных серной, соляной и фосфорной кислот для получения низкомолекулярной низкокristаллической (аморфизированной) целлюлозы, которая применяется в пищевой промышленности, в фармацевтике для получения таблетированных препаратов или для последующего энзимного гидролиза [135, 136, 149–152], а также для гомогенного гидролиза целлюлозы [28, 134, 153].

Благодаря низкой гидролитической активности фосфорная кислота нашла применение в анализе целлюлозы – определение молекулярно-массового распределения методом фракционирования [154]. Имеются публикации по использованию концентрированной фосфорной кислоты в качестве среды для гомогенного окисления и синтеза производных целлюлозы [28, 155].

6. Сверхкритическая вода

Химия жидкостей в суб- и сверхкритическом состоянии одна из наиболее бурно развивающихся областей химической науки. Боль-

шим потенциалом обладает использование суб- и сверхкритической воды [156]. Критическое состояние воды соответствует температуре 373,946 °С и давлению 22,064 МПа, при которых плотность воды равна 322 кг/м³. Вода в условиях ниже этой точки получила название субкритической, а выше – сверхкритической воды [157].

При обработке целлюлозы водой в суб- и сверхкритическом состоянии протекают процессы ее гидролитического или пиролизического разложения. Варьирование температуры и давления позволяет получать различные продукты: при использовании сверхкритической воды основными продуктами является продукты гидролиза, а при использовании субкритической – продукты разложения сахаров [156].

Изучая процесс гидролиза целлюлозы в сверхкритической воде (320–400 °С и 25 МПа), Араи с сотрудниками предположили, что гидролиз может протекать в гомогенных условиях, то есть в растворе целлюлозы [157]. Растворение, по мнению авторов, происходит за счет разрыва внутри- и межмолекулярных водородных связей под действием воды в сверхкритических условиях. Это предположение находит подтверждение в работе [159], в которой методом моделирования было показано, что увеличение температуры и давления воды ведет к значительному уменьшению количества водородных связей.

Дальнейшие исследования поведения целлюлозы в суб- и сверхкритической воде Араи и др. [157, 160, 161] показали, что растворяющей способностью в отношении целлюлозы обладает только вода в сверхкритическом состоянии. Растворение целлюлозы происходит за доли секунды. Целлюлоза, регенерированная из полученных растворов, имеет полиморфную модификацию II и высокую степень кристалличности (60–80 %), что, по мнению авторов, говорит о прямом характере растворения. Степень полимеризации целлюлозы в зависимости от условий обработки колеблется в интервале от 30 до 50 при исходной СП 230. Увеличение времени обработки ведет к дальнейшей деполимеризации целлюлозы.

Из кинетических данных о процессе гидролиза [161] следует, что температура начала процесса растворения при 25 МПа равна 370 °С, хотя микроскопическое исследование дает 350 °С [158]. Снизить температуру растворения можно повышением плотности воды. Самая низкая

температура (около 320 °С) растворения наблюдается при давлении воды 850 кг/м³. Дальнейшее повышение плотности ведет к росту температуры растворения [157].

В последних работах Дегучи и др. [162, 163], основываясь на полученных и уже имеющихся данных, заявляют, что растворение целлюлозы в сверхкритической воде (температура 320–340 °С и давление 25 МПа) происходит подобно растворению крахмала в горячей воде – в результате трансформации кристаллической целлюлозы в аморфную, которая далее и растворяется в горячей воде под давлением. Известно, что при температуре выше 200 °С изменяются свойства целлюлозы: при температуре 220–245 °С целлюлоза переходит в стеклообразное состояние [164], а при достижении температуры 220 °С в целлюлозе резко снижаются водородные взаимодействия в целлюлозе [165]. По мнению Дегучи и др. [163], трансформация целлюлозы в горячей воде под давлением является результатом синергетического вклада термических свойств целлюлозы и свойств сверхкритической воды.

Применение сверхкритической воды в процессах получения изделий из целлюлозы вряд ли возможно. Этот способ растворения может быть применим для быстрого получения целлюлозы II [160], для получения олигосахаридов [166], а также непосредственно для гомогенного гидролиза целлюлозы [158].

Заключение

Развитие химии и технологии целлюлозы имеет большое значение для науки и промышленности. Несмотря на то, что целлюлоза изучается уже на протяжении нескольких столетий, полного представления о ее строении пока нет. Остро стоящая проблема поиска эффективных растворителей для нее заставляет ученых во всем мире работать над этой проблемой, и уже есть успехи. Знание особенностей взаимодействия целлюлозы с различными растворяющими системами позволяет определить их применимость в процессах ее переработки в изделия. Авторы статьи надеются, что этот обзор поможет в этом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources / Ed. by M.N. Belgacem, A. Gandini. – Elsevier, 2008. – 560 p.
2. Biodegradable Polymers for Industrial Applications / Ed. by R. Smith. – London: Woodhead, 2005. – 552 p.

3. *Hoenich, N. A.* Cellulose for Medical Applications: Past, Present, and Future / N.A. Hoenich // *BioResources*. – 2006. – Vol. 1. – No. 2. – P. 270–280.
4. *Kamel, S.* Pharmaceutical Significance of Cellulose: A Review / S. Kamel, N. Ali, K. Jahangir, A. El-Gendy // *eX-PRESS Polymer Letters*. – 2008. – Vol. 2. – No. 11. – P. 758–778.
5. *Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization, and Properties* / Ed. by K. Oksman, M. Sain. – San Diego: American Chemical Society, 2006. – 256 p.
6. *Regenerated Cellulose Fibers* / Ed. by C. Woodings. – Cambridge: Woodhead, 2000. – 352 p.
7. *Synthetic Membranes*. 2 Vols. Vol. 1. Desalination / Ed. by A.F. Turbak. – Washington: American Chemical Society, 1981. – 448 p.
8. *Hon, D.N.-S.* Cellulosic Adhesives / D.N.-S. Hon // *Adhesives from Renewable Resources*. / Ed. by R.W. Hemingway, A.H. Conner, S.J. Branham. – Washington DC, 1989. – Ch. 21. – P. 289–304.
9. *Hatakeyama, T.* Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites / T. Hatakeyama, H. Hatakeyama. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. – 331 p.
10. *Kondo, T.* The Relationship between Intramolecular Hydrogen Bonds and Certain Physical Properties of Regioselectively Substituted Cellulose Derivatives / T. Kondo // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1997. – Vol. 35. – No. 4. – P. 717–723.
11. *Nishiyama, Y.* Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I_α from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction / Y. Nishiyama, J. Sugiyama, H. Chanzy, P. Langan // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 125. – No. 47. – P. 14300–14306.
12. *Бочек, А. М.* Водородные связи в целлюлозе и их влияние на ее растворимость в водных и неводных средах (обзор) / А. М. Бочек // *Журнал прикладной химии*. – 2003. – № 11. – Т. 76. – С. 1761–1770.
13. *Turbak, A. F.* A Critical Review of Cellulose Solvent Systems / A.F. Turbak, R.B. Hammer, R.E. Davies, N.A. Portnoy // *Solvent Spun Rayon, Modified Cellulose Fibers and Derivatives* / Ed. by A.F. Turbak. – Washington: American Chemical Society, 1977. – Ch. 2. – P. 12–24.
14. *Данилов, С. Н.* Исследование растворов целлюлозы / С.Н. Данилов, Т.И. Самсонова, Л.С. Болотникова // *Успехи химии*. – 1970. – Т. 39. – Вып. 2. – С. 336–359.
15. *Philipp, B.* Non-aqueous Solvents of Cellulose / B. Philipp, H. Schleicher, W. Wagenknecht // *Cellulose Chemistry and Technology* / Ed. by J.C. Arthur, Jr. – Washington: American Chemical Society, 1977. – Ch. 20. – P. 278–297.
16. *Gagnaire, D.* Cellulose organic solutions: A nuclear magnetic resonance investigation / D. Gagnaire, D. Mancier, M. Vincendon // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1980. – Vol. 18. – No. 1. – P. 13–25.
17. *Hudson, S. M.* The Solubility of Unmodified Cellulose: A Critique of the Literature / S.M. Hudson, J. A. Cuculo // *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. – 1980. – Vol. 18, No. 1. – P. 1–82.
18. *Philipp, B.* Organic solvents for cellulose / B. Philipp // *Polymer News*. – 1990. – Vol. 15. – No. 6. – P. 170–175.
19. *Augustine, A.V.* Direct solvents for cellulose / A. V. Augustine, S.M. Hudson, J.A. Cuculo // *Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications* / Ed. by B. Focher, V. Crescenzi, A. Marzetti. – Routledge, 1991. – 424 p.
20. *Гриншпан, Д. Д.* Неводные растворители целлюлозы / Д. Д. Гриншпан. – Минск: Университетское, 1991. – 275 с.
21. *Philipp, B.* Organic Solvents for Cellulose as a Biodegradable Polymer and Their Applicability for Cellulose Spinning and Derivatization / B. Philipp // *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. – 1993. – Vol. 30. – No. 9–10. – P. 703–714.
22. *Heinze, T.* The Role of Novel Solvents and Solution Complexes for the Preparation of Highly Engineered Cellulose Derivatives / T. Heinze, W.G. Glasser // *Cellulose Derivatives: Modification, Characterization, and Nanostructures* / Ed. by T.J. Heinze, W.G. Glasser. – Washington: American Chemical Society, 1998. – Ch. 1. – P. 2–18.
23. *Heinze, T.* Unconventional methods in cellulose functionalization / T. Heinze, T. Liebert // *Progress in Polymer Science*. – 2001. – Vol. 26. – No. 9. – P. 1689–1762.
24. *Heinze, T.* Solvents Applied in the Field of Cellulose Chemistry - A Mini Review / T. Heinze, A. Koschella // *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. – 2005. – Vol. 15. – No. 2. – P. 84–90.
25. *Lu, A.* Advance in solvents of cellulose / A. Lu, L. N. Zhang // *Acta Polymerica Sinica*. – 2007. – Vol. 2007. – No. 10. – P. 937–944.
26. *Голова, Л. К.* Механизм растворения целлюлозы в неводных растворяющих системах / Л. К. Голова, В. Г. Куличихин, С.П. Папков // *Высокомолекулярные соединения*. – 1986. – Т. 28А. – № 9. – С. 1795–1809.
27. *Бочек, А. М.* Растворы целлюлозы и ее производных в неводных средах и пленки на их основе: дисс. ... д-ра хим. наук: 02.00.06 / А.М. Бочек. – СПб., 2002. – 306 с.
28. *Klemm, D.* *Comprehensive Cellulose Chemistry*: 2 vols. Vol. 1-2 / D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht. – Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
29. *Zugenmaier, P.* *Crystalline Cellulose and Derivatives: Characterization and Structures*. – Berlin: Springer, 2007. – 286 p.
30. *Фенгел, Д.* Древесина (химия, ультраструктура, реакции): пер. с англ. / Д. Фенгел, Г. Вегнер; под ред. А. А. Леонovichа. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 512 с.
31. *Krässig, H. A.* *Cellulose: Structure Accessibility and Reactivity*. – Philadelphia: Gordon and Breach Publishers, 1993. – 376 p.
32. *Klemm, D.* *Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material* / D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – Vol. 44. – No. 22. – P. 3358–3393.
33. *Жбанков, Р. Г.* Физика целлюлозы и ее производных / Р. Г. Жбанков, П. В. Козлов. – Минск: Наука и техника, 1983. – 296 с.
34. *Ioelovich, M.* Cellulose as a nanostructured polymer: A short review / M. Ioelovich // *BioResources*. – 2008. – Vol. 3. – No. 4. – P. 1403–1418.
35. *Гальбрайт, Л. С.* Целлюлоза и ее производные / Л. С. Гальбрайт // *Соросовский образовательный журнал*. – 1996. – № 11. – С. 47–53.
36. *Kondo, T.* Hydrogen Bonds in Cellulose and Cellulose Derivatives / T. Kondo // *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*. – 2-nd ed. / Ed. by S. Dumitriu. – New York, 2004. – P. 69–98.
37. *Алешина, Л. А.* Современные представления о строении целлюлоз (обзор) / Л. А. Алешина, С. В. Глазкова, Л. А. Луговская и др. // *Химия растительного сырья*. – 2001. – № 1. – С. 5–36.
38. *Pérez S.* Conformations, Structures, and Morphologies of Celluloses / S. Pérez, K. Mazeau // *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*. – 2-nd ed. / Ed. by S. Dumitriu. – New York: Marcel Dekker, 2004. – P. 41–68.

39. Chemistry Review. Carbohydrates [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://nutrition.jbpub.com/resources/chemistryreview9.cfm>
40. Целлюлоза и ее производные. В 2 т. Т. 1 / Под ред. Н. Байкэза, Л. Сегала: пер. с англ. под ред. З. А. Роговина. – М.: Мир, 1974. – 501 с.
41. Роговин, З. А. Химия целлюлозы / З. А. Роговин. – М.: Химия. – 520 с.
42. Porro, F. Solid-State ^{13}C NMR Study of Na–Cellulose Complexes / F. Porro, O. Bédoué, H. Chanzy, L. Heux // *Biomacromolecules*. – 2007. – Vol. 8. – No. 8. – P. 2586–2593.
43. Sobue, H. Natriumhydroxyd-Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur / H. Sobue, H. Kiessig, K. Hess // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – В. 43. – S. 309–328
44. Кипершлак, Е. З. Низкотемпературная растворимость целлюлозы в водных щелочных растворах, содержащих мочевины / Е. З. Кипершлак, А. Б. Пакшвер, Ю. Я. Малюгин, О. А. Никитина // *Химические волокна*. – 1979. – № 6. – С. 26–27.
45. Kamide, K. Cellulose and Cellulose Derivatives: Molecular Characterization and Its Applications / K. Kamide. – Amsterdam, Boston: Elsevier, 2005. – 652 p.
46. Kamide, K. Light Scattering and Viscometric Study of Cellulose in Aqueous Lithium Hydroxide / K. Kamide, M. Saito // *Polymer Journal*. – 1986. – Vol. 18. – No. 8. – P. 569–579.
47. Kamide, K. Dissolution of Natural Cellulose into Aqueous Alkali Solution: Role of Super-Molecular Structure of Cellulose / K. Kamide, K. Okajima, K. Kowsaka // *Polymer Journal*. – 1992. – Vol. 24. – No. 1. – P. 71–86.
48. Kamide, K. Determination of Intramolecular Hydrogen Bonds and Selective Coordination of Sodium Cation in Alkalicellulose by CP/MASS ^{13}C NMR / K. Kamide, K. Kow-saka, K. Okajima // *Polymer Journal*. – 1985. – Vol. 17. – No. 5. – P. 707–711.
49. Roy, C. Structure of Cellulose–Soda Solutions at Low Temperatures / C. Roy, T. Budtova, P. Navard, O. Bedue // *Biomacromolecules*. – 2001. – Vol. 2. – No. 3. – P. 687–693
50. Egal, M. Structure of Aqueous Solutions of Microcrystalline Cellulose/Sodium Hydroxide below 0°C and the Limit of Cellulose Dissolution / M. Egal, T. Budtova, P. Navard // *Biomacromolecules*. – 2007. – Vol. 8. – No. 7. – P. 2282–2287.
51. Wang, Y. The Kinetics of Cellulose Dissolution in Sodium Hydroxide Solution at Low Temperatures / Y. Wang, Y. Deng // *Biotechnology and Bioengineering*. – 2009. – Vol. 102. – No. 5. – P. 1398–1405.
52. Łaskiewicz, B. Solubility of Bacterial Cellulose and Its Structural Properties // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1998. – Vol. 67. – No. 11. – P. 1871–1876.
53. Isogai, A. Dissolution of Cellulose in Aqueous NaOH Solutions / A. Isogai, R. H. Atalla // *Cellulose*. – 1998. – Vol. 5. – No. 4. – P. 309–319.
54. Kuo, Y. N. Investigation of solubility of microcrystalline cellulose in aqueous NaOH / Y.N. Kuo, J. Hong // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2005. – Vol. 16. – No. 5. – P. 425–428.
55. Yamane, C. Industrial Preparation Method of Cellulose-Alkali Dope with High Solubility / C. Yamane, M. Saito, K. Okajima // *Sen'i Gakkaishi*. – 1996. – Vol. 52. – No. 6. – P. 310–317.
56. Le Moigne, N. Structural changes and alkaline solubility of wood cellulose fibers after enzymatic peeling treatment / N. Le Moigne, K. Jardeby, P. Navard // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. – Vol. 79. – No. 2. – P. 325–332.
57. Le Moigne, N. Dissolution mechanisms of wood cellulose fibres in NaOH–water / N. Le Moigne, P. Navard // *Cellulose*. – 2010. – Vol. 17. – No. 1. – P. 31–45.
58. Roy, C. Rheological Properties and Gelation of Aqueous Cellulose–NaOH Solutions / C. Roy, T. Budtova, P. Navard // *Biomacromolecules*. – 2003. – Vol. 4. – No. 2. – P. 259–264.
59. Łaskiewicz, B. Solubility of bacterial cellulose and its structural properties / B. Łaskiewicz // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1998. – Vol. 67. – No. 11. – P. 1871–1876.
60. Zhou, J. Solubility of Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solution / J. Zhou, and L. Zhang // *Polymer Journal*. – 2000. – Vol. 32. – No. 10. – P. 866–870.
61. Egal, M. Structure and properties of cellulose/NaOH aqueous solutions, gels and regenerated objects: PhD thesis / M. Egal – Paris, 2006. – 243 p.
62. Zhang, L. Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution / L. Zhang, D. Ruan, S. Gao // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. – 2002. – Vol. 40. – No. 14. – P. 1521–1529.
63. Jin, H. Direct dissolution of cellulose in NaOH/thiourea/urea aqueous solution / H. Jin, C. Zha, L. Gu // *Carbohydrate Research*. – 2007. – Vol. 342. – No. 6. – P. 851–858.
64. Yan, L. Dissolving of cellulose in PEG/NaOH aqueous solution / L. Yan, Z. Gao // *Cellulose*. – 2008. – Vol. 15. – No. 6. – P. 789–796.
65. Cai, J. Rapid Dissolution of Cellulose in LiOH/Urea and NaOH/Urea Aqueous Solutions / J. Cai, L. Zhang // *Macromolecular Bioscience*. – 2005. – Vol. 5. – No. 6. – P. 539–548.
66. Egal, M. The dissolution of microcrystalline cellulose in sodium hydroxide-urea aqueous solutions / M. Egal, T. Budtova, P. Navard // *Cellulose*. – 2008. – Vol. 15. – No. 3. – P. 361–370.
67. Cai, J. Hydrogen-Bond-Induced Inclusion Complex in Aqueous Cellulose/LiOH/Urea Solution at Low Temperature / J. Cai, L. Zhang, C. Chang et al. // *ChemPhysChem*. – 2007. – Vol. 8. – No. 10. – P. 1572–1579.
68. Lue, A. Inclusion A. Complex Formation of Cellulose in NaOH–Thiourea Aqueous System at Low Temperature / A. Lue, L. Zhang, D. Ruan // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2007. – Vol. 208. – No. 21. – P. 2359–2366.
69. Cai, J. Dynamic Self-Assembly Induced Rapid Dissolution of Cellulose at Low Temperatures / J. Cai, L. Zhang, S. Liu et al. // *Macromolecules*. – 2008. – Vol. 41. – No. 23. – P. 9345–9351.
70. Yan, L. Dissolving Cellulose in a NaOH/ Thiourea Aqueous Solution: A Topochemical Investigation / L. Yan, J.Chen, P.R. Bangal // *Macromolecular Bioscience*. – 2007. – Vol. 7. – No. 9. – P. 1139–1148.
71. Cai, J. Unique Gelation Behavior of Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solution / J. Cai, L. Zhang // *Biomacromolecules*. – 2006. – Vol. 7. – No. 1. – P. 183–189.
72. Ruan, D. Gelation behaviors of cellulose solution dissolved in aqueous NaOH/thiourea at low temperature / D. Ruan, A. Lue, L. Zhang // *Polymer* 2008. – Vol. 49. – No. 4. – P. 1027–1036.
73. Weng, L. Thermal Gelation of Cellulose in a NaOH/ Thiourea Aqueous Solution / L. Weng, L. Zhang, D. Ruan et al. // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20. – No. 6. – P. 2086–2093.
74. Lue, A. Rheological Behaviors in the Regimes from Dilute to Concentrated in Cellulose Solutions Dissolved at Low Temperature / A. Lue, L. Zhang // *Macromolecular Bioscience*. – 2009. – Vol. 9. – No. 5. – P. 488–496.
75. Qi, H. Effects of temperature and molecular weight on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution / H. Qi, C. Chang, L. Zhang // *Cellulose*. – 2008. – Vol. 15. – No. 6. – P. 779–787.
76. Yamane, C. Structures and Mechanical Properties of Cellulose Filament Spun from Cellulose/Aqueous NaOH Solution System / C. Yamane, M. Mori, M. Saito, K. Okajima // *Polymer Journal*. – 1996. – Vol. 28. – No. 12. – P. 1039–1047

77. Yamane, C. New Spinning Process of Cellulose Filament Production from Alkali Soluble Cellulose Dope-Net Process / C. Yamane, M. Saito, K. Okajima // *Sen'i Gakkaishi*. – 1996. – Vol. 52. – No. 7. – P. 378–384.
78. Иовлева, М. М. О новых волокнах, получаемых из систем целлюлоза – водный раствор гидроксида натрия / М. М. Иовлева. – Химические волокна. – 1996. – № 1. – С. 11–14.
79. Matsui, T. Structure and Morphology of Cellulose Films Coagulated from Novel Cellulose/Aqueous Sodium Hydroxide Solutions by Using Aqueous Sulfuric Acid with Various Concentrations / T. Matsui, T. Sano, C. Yamane et al. // *Polymer Journal*. – 1995. – Vol. 27. – No. 8. – P. 797–812.
80. Yang, G. Structure of Regenerated Cellulose Films from Cellulose/Aqueous NaOH Solution as a Function of Coagulation Conditions / G. Yang, H. Miyamoto, C. Yamane, K. Okajima // *Polymer Journal*. – 2007. – Vol. 39. – No. 1. – P. 34–40.
81. Gavillon, R. Aerocellulose: New Highly Porous Cellulose Prepared from Cellulose-NaOH Aqueous Solutions / R. Gavillon, T. Budtova // *Biomacromolecules*. – 2008. – Vol. 9. – No. 1. – P. 269–277.
82. Sescousse, R. Influence of processing parameters on regeneration kinetics and morphology of porous cellulose from cellulose–NaOH–water solutions / R. Sescousse, T. Budtova // *Cellulose*. – 2009. – Vol. 16. – No. 3. – P. 417–426.
83. Ke, D. CdS/Regenerated Cellulose Nanocomposite Films for Highly Efficient Photocatalytic H₂ Production under Visible Light Irradiation / D. Ke, S. Liu, K. Dai // *Journal of Physical Chemistry, C: Nanomaterials and Interfaces*. – 2009. – Vol. 113. – No. 36. – P. 16021–16026.
84. Ciechańska, D. Formation of Fibres from Bio-modified Cellulose Pulp / D. Ciechańska, D. Wawro, W. Stęplewski et al. // *Fibres & Textiles in Eastern Europe*. – 2005. – Vol. 13. – No. 6 (54). – P. 19–23
85. Wawro, D. Manufacture of Cellulose Fibres from Alkaline Solutions of Hydrothermally-Treated Cellulose Pulp / D. Wawro, W. Stęplewski, A. Bodek // *Fibres & Textiles in Eastern Europe*. – 2009. – Vol. 17. – No. 3 (74). – P. 18–22.
86. Vehviläinen, M. Effect of wet spinning parameters on the properties of novel cellulosic fibres / M. Vehviläinen, T. Kamppuri, M. Rom et al. // *Cellulose* 2008. – Vol. 15. – No. 5. – P. 671–680.
87. Zhou, J. Behavior of Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solution Characterized by Light Scattering and Viscometry / J. Zhou, L. Zhang, J. Cai // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. – 2004. – Vol. 42. – No. 2. – P. 347–353.
88. Cai, J. Dilute Solution Properties of Cellulose in LiOH/Urea Aqueous System // J. Cai, Y. Liu, L. Zhang // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. – 2006. – Vol. 44. – No. 21. – P. 3093–3101.
89. Cai, J. Multifilament Fibers Based on Dissolution of Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solution: Structure and Properties / J. Cai, L. Zhang, J. Zhou et al. // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 19. – No. 6. – P. 821–825.
90. Zhang, L. Structure and Properties of Regenerated Cellulose Films Prepared from Cotton Linters in NaOH/Urea Aqueous Solution / L. Zhang, D. Ruan, J. Zhou // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2001. – Vol. 40. – No. 25. – P. 5923–5928.
91. Liu, S. Effects of polymer concentration and coagulation temperature on the properties of regenerated cellulose films prepared from LiOH/urea solution / S. Liu, L. Zhang // *Cellulose*. – 2009. – Vol. 16. – No. 2. – P. 189–198.
92. Cai, J. Influence of coagulation temperature on pore size and properties of cellulose membranes prepared from NaOH–urea aqueous solution / J. Cai, L. Zhang, L. Zhang // *Cellulose*. – 2007. – Vol. 14. – No. 3. – P. 205–215.
93. Ruan, D. Structure and Properties of CdS/Regenerated Cellulose Nanocomposites / D. Ruan, Q. Huang, L. Zhang // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2005. – Vol. 290. – No. 10. – P. 1017–1024.
94. Yang, G. Cellulose/Casein Blend Membranes from NaOH/Urea Solution / G. Yang, L. Zhang, H. Han, J. Zhou // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2001. – Vol. 81. – No. 13. – P. 3260–3267.
95. Zhou, Q. Homogeneous hydroxyethylation of cellulose in NaOH/urea aqueous solution / Q. Zhou, L. Zhang, M. Li et al. // *Polymer Bulletin*. – 2005. – Vol. 53. – No. 4. – P. 243–248.
96. Song, Y. Homogeneous Quaternization of Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solutions as Gene Carriers / Y. Song, Y. Sun, X. Zhang et al. // *Biomacromolecules*. – 2008. – Vol. 9. – No. 8. – P. 2259–2264.
97. Qi, H. Homogenous carboxymethylation of cellulose in the NaOH/urea aqueous solution / H. Qi, T. Liebert, F. Meister, T. Heinze // *Reactive and Functional Polymers*. – 2009. – Vol. 69. – No. 10. – P. 779–784.
98. Ruan, D. Structure and Properties of Novel Fibers Spun from Cellulose in NaOH/Thiourea Aqueous Solution / D. Ruan, L. Zhang, J. Zhou et al. // *Macromolecular Bioscience*. – 2004. – Vol. 4. – No. 12. – P. 1105–1112.
99. Ruan, D. A Rapid Process for Producing Cellulose Multi-Filament Fibers from a NaOH/Thiourea Solvent System / D. Ruan, L. Zhang, A. Lue et al. // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2006. – Vol. 27. – No. 17. – P. 1495–1500.
100. Liang, S. Fabrication and Properties of Cellulose Hydrated Membrane with Unique Structure / S. Liang, L. Zhang, Y. Li, J. Xu // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2007. – Vol. 208. – No. 6. – P. 594–602.
101. Zhang, S. Novel Fibers Prepared from Cellulose in NaOH/Thiourea/Urea Aqueous Solution / S. Zhang, F. Li, J. Yu, L. Gu // *Fibers and Polymers*. – 2009. – Vol. 10. – No. 1. – P. 34–39.
102. Zhang, S. Coagulation studies of cellulose/NaOH/thiourea/urea/H₂O fiber spinning system / S. Zhang, F. Li, J. Yu, L. Gu // *e-Polymers*. – 2009. – No. 098.
103. Han, D. Preparation of all-cellulose composite by selective dissolving of cellulose surface in PEG/NaOH aqueous solution / D. Han, L. Yan // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. – Vol. 79. – No. 3. – P. 614–619.
104. Weimarn, P. P. Zur Dispersoidchemie der Zellulose, I / P.P. Weimarn // *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide*. – 1912. – B. 11. – N. 1. – S. 41–43.
105. Katz, J.R. Zur Erklärung der Quellkraft der Rhodanide und über Verbindungen von Cellulose mit Neutralsalzen / J.R. Katz, J.C. Derksen // *Rec. Trav. Chim.* – 1930. – Vol. 50. – P. 149–152.
106. Letters, K. Viskosimetrische Untersuchungen über die Reaktion von Zellulose mit konzentrierten Chlorzinklösungen / K. Letters // *Kolloid Zeitschrift*. – 1932. – B. 58. – N. 2. – S. 229–239.
107. Erbring, H. Über Zellulose-Neutralsalzlösungen / H. Erbring, H. Geinitz // *Kolloid Zeitschrift*. – 1938. – B. 84. – N. 1. – S. 25–42.
108. Алексеев, Ю. Е. Комплексы природных углеводов с катионами металлов // Ю. Е. Алексеев, А. Д. Гарновский, Ю. А. Жданов // *Успехи химии*. – 1998. – Т. 67. – Вып. 8. – С. 723–744.
109. Richards, N. J. Complex formation between aqueous zinc chloride and cellulose-related D-glucopyranosides / N. J. Richards, D.G. Williams // *Carbohydrate Research*. – 1970. – Vol. 12. – No. 3. – P. 409–420.

110. Cao, N. J. Cellulose Hydrolysis Using Zinc Chloride as a Solvent and Catalyst / N.J. Cao, Q. Xu, C.S. Chen et al. // Applied Biochemistry and Biotechnology. – 1994. – Vol. 45–46. – No. 1. – P. 521–530.
111. Xu, Q. Ultraviolet Spectra and Structure of Zinc–Cellulose Complexes in Zinc Chloride Solution / Q. Xu, L. F. Chen // Journal of Applied Polymer Science. – 1999. – Vol. 71. – No. 9. – P. 1441–1446.
112. Cao, N. J. Acid Hydrolysis of Cellulose in Zinc Chloride Solution / N.J. Cao, Q. Xu, L.F. Chen // Applied Biochemistry and Biotechnology 1995. – Vol. 51–52. – No. 1. – P. 21–28.
113. Hattori, M. Structural Changes in Wood Pulp Treated by 55 wt% Aqueous Calcium Thiocyanate Solution / M. Hattori, Y. Shimaya, M. Saito // Polymer Journal. – 1998. – Vol. 30. – No. 1. – P. 37–42.
114. Hattori, M. Aqueous Calcium Thiocyanate Solution as a Cellulose Solvent. Structure and Interactions with Cellulose / M. Hattori, T. Koga, Y. Shimaya, M. Saito // Polymer Journal. – 1998. – Vol. 30. – No. 1. – P. 43–48.
115. Fischer, S. The behaviour of cellulose in hydrated melts of the composition $\text{LiX}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{I}^-$, NO_3^- , CH_3COO^- , ClO_4^-) / S. Fischer, W. Voigt, K. Fischer // Cellulose. – 1999. – Vol. 6. – No. 3. – P. 213–219.
116. Leipner, H. Structural changes of cellulose dissolved in molten salt hydrates / H. Leipner, S. Fischer, E. Brendler, W. Voigt // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2000. – Vol. 201. – No. 15. – P. 2041–2049.
117. Brendler, E. ^7Li NMR as probe for solvent–cellulose interactions in cellulose dissolution / E. Brendler, S. Fischer, H. Leipner // Cellulose. – 2001. – Vol. 8. – No. 4. – P. 283–288.
118. Schenzel, K. NIR FT Raman spectroscopy – a rapid analytical tool for detecting the transformation of cellulose polymorphs / K. Schenzel, S. Fischer // Cellulose 2001. – Vol. 8. – No. 1. – P. 49–57.
119. Fischer, S. Evaluation of molten inorganic salt hydrates as reaction medium for the derivatization of cellulose / S. Fischer, K. Thümmeler, K. Pfeiffer et al. // Cellulose. – 2002. – Vol. 9. – No. 3–4. – P. 293–300.
120. Fischer, S. Anorganische Salzhydratschmelzen – ein unkonventionelles Löse- und Reaktionsmedium für Cellulose: Dr. rer. nat. habil / S. Fischer. – Freiberg, 2003. – 177 s.
121. Fischer, S. Inorganic molten salts as solvents for cellulose / S. Fischer, H. Leipner, K. Thümmeler et al. // Cellulose. – 2003. – Vol. 10. – No. 3. – P. 227–236.
122. Fischer, S. Unconventional dissolution and derivatization of cellulose / S. Fischer // Lenzinger Berichte. – 2004. – Iss. 83. – P. 71–78.
123. Pat. US 4999149, IPC D 01 F 2/02; D 01 F 2/00. Production of high strength cellulose fiber using zinc chloride, organic solvents and aqueous solution / L.F. Chen. Appl. 21.10.88; Publ. 12.03.91.
124. Kuga, S. The Porous Structure of Cellulose Gel Regenerated from Calcium Thiocyanate Solution / S. Kuga // Journal of Colloid and Interface Science. – 1980. – Vol. 77. – No. 2. – P. 413–417.
125. Гриншпан, Д. Д. Процесс получения гидратцеллюлозных волокон и пленок из водных растворов целлюлозы в хлориде цинка / Д. Д. Гриншпан, Л. Г. Луцкий, Н. Г. Цыганкова и др. // Химические волокна. – 1988. – № 6. – С. 6–9.
126. Philipp, B. Degradation of cellulose - mechanisms and applications / B. Philipp // Pure and Applied Chemistry. – 1984. – Vol. 56. – No. 3. – P. 391–402.
127. MacDonald, D. M. The Spinning of Unconventional Cellulose Solutions // Solvent Spun Rayon, Modified Cellulose Fibers and Derivatives / Ed. by A.F. Turbak. – Washington: American Chemical Society, 1977. – Ch. 3. – P. 25–39.
128. Xu, Q. Characterization of cellulose film prepared from zinc-cellulose complexes / Q. Xu, L.F. Chen // Biomass and Bioenergy. – 1994. – Vol. 6. – No. 5. – P. 415–417.
129. Jin, H. Nanofibrillar cellulose aerogels / H. Jin, Y. Nishiyama, M. Wada, S. Kuga // Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – Vol. 240. – No. 1–3. – P. 63–67.
130. Hoepfner, S. Synthesis and characterisation of nanofibrillar cellulose aerogels / S. Hoepfner, L. Ratke, B. Milow // Cellulose. – 2008. – Vol. 15. – No. 1. – P. 121–129.
131. Гриншпан, Д. Д. Свойства концентрированных растворов смесей целлюлозы с синтетическими полимерами в системе хлорид цинка-вода / Д. Д. Гриншпан, Т. Д. Бильдюкевич, Л. А. Баран и др. // Химические волокна. – 1993. – № 3. – С. 21–23.
132. Hattori, M. Gelation of cellulose/calcium thiocyanate solution and its application to spinning for fiber / M. Hattori, Y. Shimaya, M. Saito // Hydrocolloids. 2 vols. Vol. 1 / Ed. by K. Nishinari. – Amsterdam: Elsevier, 2000. – P. 271–276.
133. Pat. US 4525218, IPC C 13 K 1/02; C 13 K 1/00. Selective hydrolysis of cellulose to glucose without degradation of glucose using zinc chloride / L. F. Chen, C. M. Yang. Appl. 11.05.82; Publ. 25.06.85.
134. Camacho, F. Microcrystalline-Cellulose Hydrolysis with Concentrated Sulphuric Acid / F. Camacho, P. Gonzalez-Tello, E. Jurado, A. Robles // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 1996. – Vol. 67. – No. 4. – P. 350–356.
135. Pat. WO 1980/000843, IPC C 08 B 15/02. Depolymerized cellulosic material with a low crystalline ratio obtained from cellulose fibres and method of preparation / J. Sachetto, J. Michel, S. Cucculo, A. Regnault. Appl. 23.10.79; Publ. 01.05.80.
136. Pat. US 5674507, IPC A 61 K 9/20; C 08 B 15/02; A 61 K9/20; C 08 B 15/00. Low crystallinity cellulose excipients / G.S. Banker, S.F. Wei. Appl. 25.04.95; Publ. 07.10.97.
137. Герт, Е. В. Особенности фазового превращения целлюлозы через аддитивное соединение Кнехта / Е. В. Герт, О. В. Зубец, М. В. Шишлюк и др. // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – Вып. 4. – С. 616–620.
138. Stamm, A. J. The viscosity of cellulose in phosphoric acid solution / A.J. Stamm, W.E. Cohen // Journal of Physical Chemistry. – 1938. – Vol. 42. – No. 7. – P. 921–933.
139. Martin, R. A. Cellulose Studies: Part XXI. The Rate of Degradation of Cellulosic Materials to the Oligosaccharide Stage in Phosphoric Acid Solution / R.A. Martin, E. Pacsu // Textile Research Journal. – 1956. – Vol. 26. – No. 3. – P. 192–204.
140. Conte, P. Dissolution Mechanism of Crystalline Cellulose in H_3PO_4 As Assessed by High-Field NMR Spectroscopy and Fast Field Cycling NMR Relaxometry / P. Conte, A. Maccotta, C. De Pasquale et al. // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2009. – Vol. 57. – No. 19. – P. 8748–8752.
141. Sakai, Y. Combination of Sulfuric Acid with Cellulose during the Hydrolysis with a Small Amount of Concentrated Sulfuric Acid / Y. Sakai // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1965. – Vol. 38. – No. 6. – P. 863–868.
142. Zhang, J. Dissolution of Microcrystalline Cellulose in Phosphoric Acid-Molecular Changes and Kinetics / J. Zhang, J. Zhang, L. Lin et al. // Molecules. – 2009. – Vol. 14. – No. 12. – P. 5027–5041.
143. Gert, E. V. Possibilities of nitric acid preparation of powder cellulose forms // Cellulose. – 1996. – Vol. 3. – No 1. – P. 217–228.
144. Азаров, В. И. Химия древесины и химических полимеров: учебник для вузов / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.

145. *Knecht, E.* Ueber ein labiles Nitrat der Cellulose / E. Knecht // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. – 1904. – В. 37. – N. 1. – S. 549–552.
146. *Ekenstam, A.* Über das Verhalten der Cellulose in Mineralsäure-Lösungen, I. Mitteil.: Die Bestimmung des Molekulargewichts in Phosphorsäure-Lösung / A. Ekenstam // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. – 1936. – В. 69. – N. 3. – S. 549–552.
147. *Виноградов, В. В.* Взаимодействие целлюлозы с водными растворами ортофосфорной кислоты / В. В. Виноградов, Л. Н. Мизеровский, О. П. Акаев // Химические волокна. – 2002. – № 3. – С. 15–18.
148. *Мизеровский, Л. Н.* Взаимодействие целлюлозы с водными растворами ортофосфорной кислоты / Л. Н. Мизеровский, В. В. Афанасьева // Химические волокна. – 2002. – № 5. – С. 20–24.
149. *Ohwoavworhua, F. O.* Phosphoric Acid-Mediated Depolymerization and Decrystallization of α -Cellulose Obtained from Corn Cob: Preparation of Low Crystallinity Cellulose and Some Physicochemical Properties / F. O. Ohwoavworhua, T. A. Adelakun // Tropical Journal of Pharmaceutical Research. – 2005. – Vol. 4. – No. 2. – P. 509–516.
150. Pat. US 3397198, IPC A 23 L 1/308; A 61 K 8/73; A 61 Q 11/00. Degraded cellulose and its manufacture D.S. Greidinger, Bernstein H., Epstein S. Appl. 18.06.64; Publ. 13.08.68.
151. *Kumar, V.* Compression, Compaction, and Disintegration Properties of Low Crystallinity Celluloses Produced Using Different Agitation Rates During their Regeneration from Phosphoric Acid Solutions / V. Kumar, S. H. Kothari, G.S. Banker // AAPS PharmSciTech. – 2001. – Vol. 2. – No. 2. – P. 22–28.
152. *Zhang, Y.-H.P.* A Transition from Cellulose Swelling to Cellulose Dissolution by α -Phosphoric Acid: Evidence from Enzymatic Hydrolysis and Supramolecular Structure / Y.-H.P. Zhang, J. Cui, L.R. Lynd, L.R. Kuang // Biomacromolecules. – 2006. – Vol. 7. – No. 2. – P. 644–648.
153. *Badger, P. C.* Ethanol from Cellulose: A General Review // Trends in new crops and new uses / Ed. by J. Janick, A. Whipkey. – Alexandria: ASHS Press, 2002. – P. 17–21.
154. *Оболенская, А. В.* Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособ. для вузов / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович и др. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
155. *Pagliari, M.* New iodination of cellulose in phosphoric acid / M. Pagliaro // Carbohydrate Research. – 1999. – Vol. 315. – No. 3–4. – P. 350–353.
156. *Галкин, А. А.* Вода в суб- и сверхкритическом состоянии – универсальная среда для осуществления химических реакций / А. А. Галкин, В. В. Лунин // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – Вып. 1. – С. 24–40.
157. *Ogihara, Y.* Direct observation of cellulose dissolution in subcritical and supercritical water over a wide range of water densities (550–1000 kg/m³) / Y. Ogihara, R.L. Smith Jr., H. Inomata, K. Arai // Cellulose. – 2005. – Vol. 12. – No. 6. – P. 595–606.
158. *Sasaki, M.* Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water / M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima et al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2000. – Vol. 39. – No. 8. – P. 2883–2890.
159. *Ito, T.* Hydrogen Bond and Crystal Deformation of Cellulose in Sub/Super-critical Water / T. Ito, Y. Hirata, F. Sawa, N. Shirakawa // Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 - Regular Papers Short Notes & Review Papers. – 2002. – Vol. 41. – No. 9. – P. 5809–5814.
160. *Sasaki, M.* Production of Cellulose II from Native Cellulose by Near- and Supercritical Water Solubilization / M. Sasaki, T. Adschiri, K. Arai // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2003. – Vol. 51. – No. 18. – P. 5376–5381.
161. *Sasaki, M.* Kinetics of Cellulose Conversion at 25 MPa in Sub- and Supercritical Water / M. Sasaki, T. Adschiri, K. Arai // AIChE Journal. – 2004. – Vol. 50. – No. 1. – P. 192–202.
162. *Deguchi, S.* Cooking cellulose in hot and compressed water / S. Deguchi, K. Tsujiib, K. Horikoshi // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 2006. – Iss. 31. – P. 3293–3295.
163. *Deguchi, S.* Crystalline-to-amorphous transformation of cellulose in hot and compressed water and its implications for hydrothermal conversion / S. Deguchi, K. Tsujiib, K. Horikoshi // Green Chemistry. – 2008. – Vol. 10. – No. 2. – P. 191–196.
164. *Polymers: A property database.* – 2nd ed. / Ed. by B. Ellis, R. Smith. – Boca Raton: CRC Press, 2008. – 1052 p.
165. *Watanabe, A.* Study on Temperature-Dependent Changes in Hydrogen Bonds in Cellulose I_β by Infrared Spectroscopy with Perturbation-Correlation Moving-Window Two-Dimensional Correlation Spectroscopy / A. Watanabe, S. Morita, Y. Ozaki // Biomacromolecules. – 2006. – Vol. 7. – No. 11. – P. 3164–3170.
166. *Yu, Y.* Characteristics and Precipitation of Glucose Oligomers in the Fresh Liquid Products Obtained from the Hydrolysis of Cellulose in Hot-Compressed Water / Y. Yu, H. Wu // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2009. – Vol. 48. – No. 23. – P. 10682–10690.

A. S. Berezin, O. I. Tuzhikov

DISSOLUTION MECHANISMS OF CELLULOSE IN DIRECT AQUEOUS SOLVENTS. (REVIEW)

Volgograd State Technical University

Abstract. Cellulose is a biodegradable and renewable polymer and has a great importance in a human life. A large amount of data about direct solvents of cellulose accumulated to the present time. These data require systematization and generalization. In present review previously known and received in recent years data on the cellulose solubility in aqueous dissolving systems are considered. The polymer – solvent interaction features, which cause the cellulose dissolution in different systems, are described. Possible uses of considered cellulose solvents are shown.

Keywords: cellulose, cellulose solvents, aqueous alkali solvents, aqueous salt solvents, acidic solvents, supercritical water.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 547.26.118

Г. Д. Бахтина, Ю. В. Ветютнева, А. Б. Кочнов, И. А. Новаков, К. С. Устинова

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИДА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ МЕТАКРИЛАТОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: bachtina@vstu.ru

Представлены данные о синтезе бесцветных фосфорсодержащих диметакрилатов взаимодействием дихлорангидридов кислот фосфора с глицидилметакрилатом в присутствии гексаметилфосфортриамида. Синтезированные мономеры могут представлять интерес для получения органических стекол и многослойных стеклянных материалов с пониженной горючестью.

Ключевые слова: фосфорсодержащие метакрилаты, дихлорангидриды кислот фосфора, глицидилметакрилат, синтез, катализаторы, гексаметилфосфортриамид, влияние на полимеризацию.

Светопрозрачные материалы – органические стекла и многослойные стеклянные конструкции находят все более широкое применение в строительстве, транспортном машиностроении, светотехнической промышленности, приборостроении. Это вызывает повышенные требования к их характеристикам, в том числе и негорючести. Для увеличения огнеустойчивости данных материалов значительный интерес представляет применение фосфорсодержащих метакрилатов (ФМ). Они могут быть использованы в качестве сомономеров при получении органических стекол, а также в составе заливочных композиций при изготовлении многослойных стеклопакетов (триплексов), в том числе на основе силикатного стекла [1, 2]. При этом в большинстве случаев необходимо, чтобы данные модификаторы наряду с высокой (со)полимеризационной активностью не вызывали окрашивания вышеуказанных материалов, а также не снижали их светопрозрачности. Выпускаемый в промышленности фосфорсодержащий диметакрилат ФОМ-II (ТУ 2435-349-05763458-2003) является окрашенным продуктом, что ограничивает область его применения. Причиной появления окраски при синтезе данного мономера является не только применение исходных технических продуктов без дополнительной очистки, но также катализатора и ингибитора, образующих в реакционной среде окрашенные комплексы.

Авторами исследована возможность синтеза ряда фосфорсодержащих метакрилатов взаимодействием дихлорангидридов кислот фосфора с глицидилметакрилатом (ГМА) в присутст-

вии в качестве катализатора гексаметилфосфортриамида (гексаметапола – ГМП). При этом для предотвращения полимеризации в процессе синтеза мономеров в качестве ингибитора применялся 2,6-ди(третбутил)-4-метилфенол (ионол). Установлено, что сочетание выбранных катализатора и ингибитора при использовании очищенных перегонкой исходных реагентов позволило получать практически бесцветные мономеры [3]. Каталитическая активность ГМП в данной реакции, по-видимому, может быть объяснена его известной высокой электронодонорной способностью [4], приводящей к образованию молекулярных комплексов с исходными дихлорангидридами. Факт возникновения этих комплексов подтверждают ИК-спектральные исследования. Данные комплексы, полученные при мольном соотношении компонентов 1:1, представляют собой кристаллические вещества. Их образование сопровождается экзотермическими тепловыми эффектами.

Сопоставление каталитической активности ряда азотсодержащих соединений при получении фосфорсодержащего диметакрилата ФОМ-II-Ф взаимодействием дихлорангидрида фенолфосфорной кислоты с ГМА показало, что ГМП не уступает рекомендованным для этого четвертичным аммониевым солям [5], в частности, триэтилбензиламмонийхлориду (ТЭБАХ), а также диметилпропиленмочевине (ДМПМ) (рис. 1).

С увеличением количества ГМП и с повышением температуры скорость реакций получения фосфорсодержащих диметакрилатов увеличивается (рис. 2 и 3). Найденное значение энер-

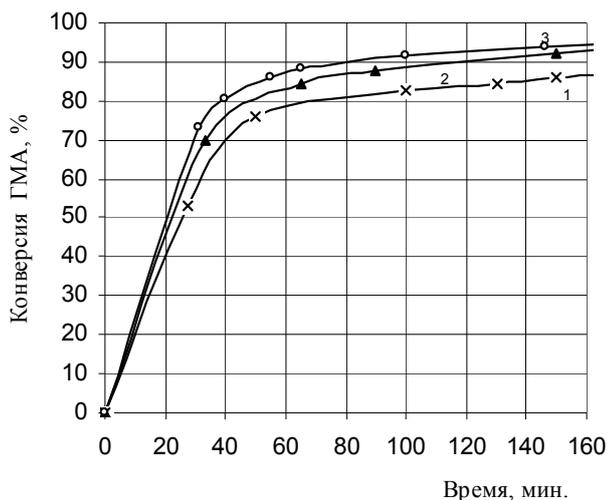


Рис. 1. Сравнение активностей азотсодержащих катализаторов синтеза ФОМ-II-Ф, количество катализатора – 0,0535 моль/л, температура – 80 °С:
1 – ДМПМ; 2 – ТЭБАХ; 3 – ГМП

гии активации при синтезе фосфорсодержащего диметакрилата ФОМ-II-Ф составляет 71,8 кДж/моль. Однако повышение скорости за счет указанных выше факторов не всегда целесообразно из-за экзотермичности реакции и может приводить к образованию полимера в реакционной массе синтеза.

Установлено, что фосфорсодержащие метакрилаты на основе дихлорангидридов метилфосфоновой кислоты (ФОМ-II), хлорметилфосфоновой кислоты (ФОМ-II-ХМ) и фенилфосфорной кислоты (ФОМ-II-Ф) могут быть получены в присутствии 0,5–1,0 % ГМП от массы реагентов при температуре 70–80 °С, при продолжительности, обеспечивающей получение кислотного числа реакционной смеси не более 20 мг NaOH на 1 г продукта. Продолжительность процесса зависит не только от природы катализатора, его концентрации и температуры, но и от условий теплоотвода на начальной стадии и необходимости прогревания реакционных смесей на заключительных этапах синтеза в связи с уменьшением концентрации реагентов. Поэтому на данный фактор оказывает влияние объем загрузки в конкретных используемых условиях теплоотвода.

Определено, что выбранный в качестве ингибитора полимеризации ионол и взятый в количестве 0,2 % от суммы исходных реагентов обеспечивает стабильность реакционной массы в процессе синтеза и при последующем хранении полученных мономеров. Длительное термостатирование фосфорсодержащих диметакрилатов при температуре 80 °С (более 5 часов) подтвердило достаточность выбранного коли-

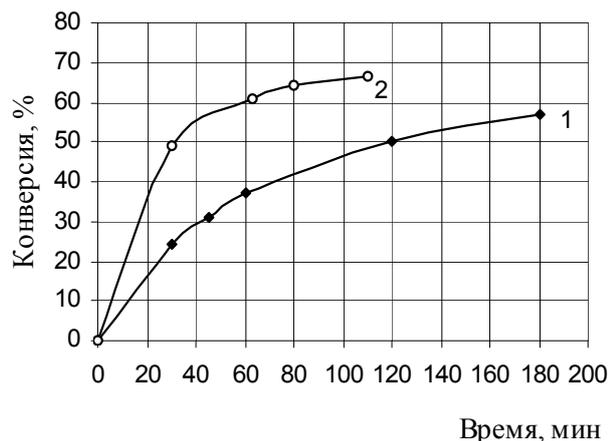


Рис. 2. Влияние количества ГМП (% от массы реагентов) на конверсию при получении диметакрилата ФОМ-II-Ф, температура – 80 °С:
1 – 0,5; 2 – 1,0

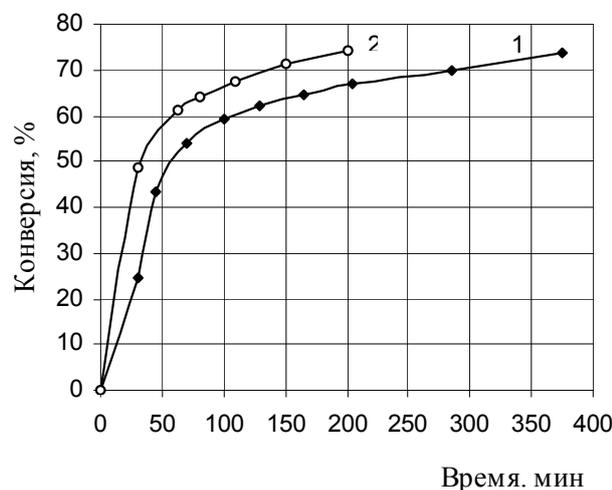


Рис. 3. Влияние температуры на конверсию при получении диметакрилата ФОМ-II-Ф (количество ГМП – 1,0 % от массы реагентов):
1 – 70 °С; 2 – 80 °С

чества ингибитора для предотвращения преждевременной полимеризации.

Так как фосфорсодержащие диметакрилаты не могут быть очищены перегонкой в связи с их высокой полимеризационной активностью и низкой термической стабильностью, то для получения полимерных материалов их используют непосредственно без стадии выделения, то есть они содержат катализатор синтеза и ингибитор.

Ранее на примере радикальной полимеризации модельного мономера – метилметакрилата в присутствии перекиси бензоила было показано, что введение ионола приводит к увеличению индукционного периода полимеризации, однако скорость процесса при этом снижается

незначительно с ростом концентрации данного ингибитора [6].

Оценка влияния катализатора синтеза ГМП на радикальную полимеризацию метилметакрилата в массе в присутствии перекиси бензоила была осуществлена при температуре 70 °С. Количество перекиси бензоила составляло 0,2 % мольн. Кинетика полимеризации изучалась dilatометрически на начальной стадии процесса. При этом было установлено, что присутствие ГМП в исследованных пределах (0,1–1,0 % масс.) в малой степени влияет на скорость полимеризации ММА в присутствии указанного инициатора (см. таблицу).

Влияние ГМП на скорость полимеризации метилметакрилата

Количество ГМП в ММА, % масс.	Скорость полимеризации, моль/(л·мин)
Отсутствие	0,039
0,1	0,037
0,5	0,034
1,0	0,035

Синтезированные в присутствии ГМП практически бесцветные фосфорсодержащие диметакрилаты имеют характеристики на уровне промышленного фосфорсодержащего диметакрилата ФОМ-II [7]. Они могут быть использованы для получения органических стекол, а также других светопрозрачных композиционных полимерных материалов. Установлено, что при изготовлении триплексов на основе силикатных стекол, заливочные композиции, модифицированные фосфорсодержащими диметак-

рилатами, могут полимеризоваться в присутствии фотоинициаторов под действием УФ-излучения [2].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бахтина, Г. Д. Сополимеры метилметакрилата с фосфорсодержащими метакрилатами / Г. Д. Бахтина, Ю. В. Ветютнева, А. Б. Кочнов, И. А. Новаков // Пластические массы. – 2008. – № 4. – С. 9–12.
2. Нистратова, В. Д. Исследование состава и свойств заливочных композиций / В. Д. Нистратова, В. Н. Олифиренко, Е. В. Бычкова, Л. Г. Панова // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: доклад Междунар. конф. "КОМПОЗИТ-2004", г. Саратов, 6–8 июля 2004 г. – Саратов: Изд-во СГТУ. – 2004. – С. 204–207.
3. Пат. 2284330 РФ, МПК С 07 F 9/09. Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов. – Заявл. 11.07.2005; опубл. 27.09.2006, Бюл. № 27.
4. Норман, А. Гексаметилфосфортриамид в органической химии / А. Норман // Успехи химии. – 1970. – № 6. – Т. 39. – С. 990–1049.
5. А. с. 423801 СССР, МКИ С 07 F 9/14. Способ получения хлорфосфорсодержащих олигоэфиракрилатов / Ф. Н. Боднарюк, Т. С. Боднарюк, Л. Б. Логвис. – № 1810727/23-5; заявл. 14.07.72; опубл. 15.04.74. Бюл. № 14. – С. 83.
6. Ветютнева, Ю. В. Сополимеризация фосфорхлорсодержащего диметакрилата с метилметакрилатом / Ю. В. Ветютнева [и др.] // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2 (50) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – С. 104–107. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 6).
7. Ветютнева, Ю. В. Синтез фосфорсодержащих метакрилатов взаимодействием хлорангидридов кислот фосфора с глицидилметакрилатом / Ю. В. Ветютнева [и др.] // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2 (50) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – С. 83–87. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 6).

G. D. Bakhtina, J. V. Vetjutneva, A. B. Kochnov, I. A. Novakov, K. S. Ustinova

APPLICATION OF HEXAMETHYLPHOSPHOROTRIAMIDE IN THE CAPACITY OF SYNTHESIS CATALYST PHOSPHORUS-CONTAINING METHACRYLATES

Volgograd State Technical University

Abstract. Data about a synthesis uncolored phosphorus-containing dimethacrylates by interacting organ phosphorus dihalides with glycidyl methacrylate in the presence of hexamethylphosphorotriamide are introduced. Synthesized monomers can be of interest for obtaining of low combustible polymer glasses and triplexes.

Keywords: phosphorus-containing methacrylates, organ phosphorus dihalides, glycidyl methacrylate, a synthesis, catalysts, hexamethylphosphorotriamide, polymerisation.

УДК 547.241.298.2.057

*В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, Ю. В. Попов, М. А. Шевченко,
О. В. Анищенко, Е. В. Гурба, Чау Нят Банг*

**СИНТЕЗ С-ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ АЦЕТАМИДИНОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ДВЕ ФОСФОРИЛЬНЫЕ ГРУППЫ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

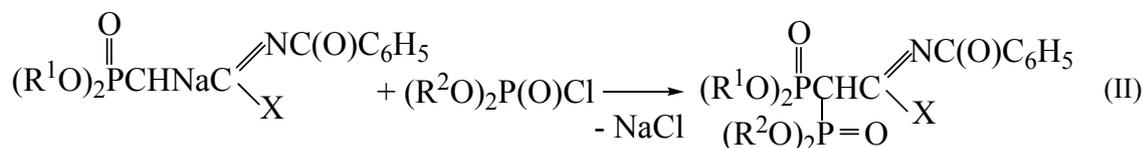
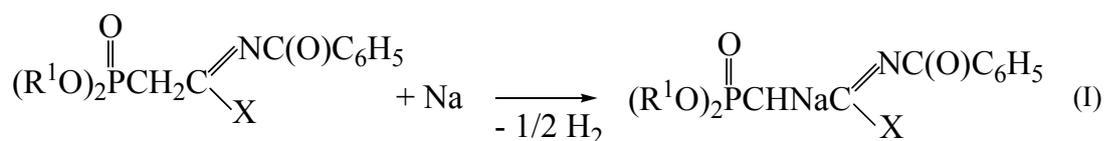
Исследовано взаимодействие натриевых производных С-фосфорилированных ацетамидинов с диалкилхлорфосфатами. Реакции протекают селективно в мягких условиях с образованием N-замещенных бис(диалкоксифосфорил)ацетамидинов. На основе СН-кислотных свойств С-фосфорилированных ацетамидинов разработан удобный метод синтеза веществ, содержащих в своей структуре две фосфорильные группы.

Ключевые слова: С-фосфорилированные ацетамидины, N-замещенные бис(диалкоксифосфорил)ацетамидины, СН-кислотные свойства, фосфорилирование.

Фосфорорганические амидины обладают разнообразными видами биологической активности и представляют интерес для медицины и сельского хозяйства [1]. Предварительно проведенный компьютерный скрининг предполагаемой биологической активности показал, что увеличение количества фосфорильных групп в амидинах приводит к возрастанию многих видов пестицидной и фармакологической активностей. Поэтому синтез новых структур амидинов, содержащих несколько фосфорильных групп, является актуальным.

К настоящему времени способы получения фосфорорганических амидинов, основанные на использовании СН-кислотных свойств активированной метиленовой группы, в литературе мало описаны – они, по мнению авторов, являются перспективными. Ранее на кафедре ТОНС проводились исследования по изучению СН-

кислотных свойств фосфорсодержащих имидазатов [2], а также некоторых амидинов [3–5], и был получен ряд веществ, проявляющих различные виды биологической активности. Было установлено, что в С-фосфорилированных ацетамидинах метиленовая группа, связанная с электроноакцепторными фосфонатной и амидиновой группами, обладает кислотными свойствами, то есть при взаимодействии этих соединений с натрием происходит замещение одного атома водорода метиленовой группы с образованием натриевых производных [3]. С целью синтеза новых структур амидинов, содержащих две фосфорильные группы, было осуществлено фосфорилирование натриевых производных С-фосфорилированных ацетамидинов. В качестве фосфорилирующих агентов использовали диалкилхлорфосфаты: диметилхлорфосфат и диэтилхлорфосфат.



где R¹ = i-C₃H₇, C₄H₉; R² = CH₃, C₂H₅; X = -N(C₂H₅)₂, -N(C₃H₇)₂, -N(C₄H₉)₂; -N(CH₂CH₂)₂O.

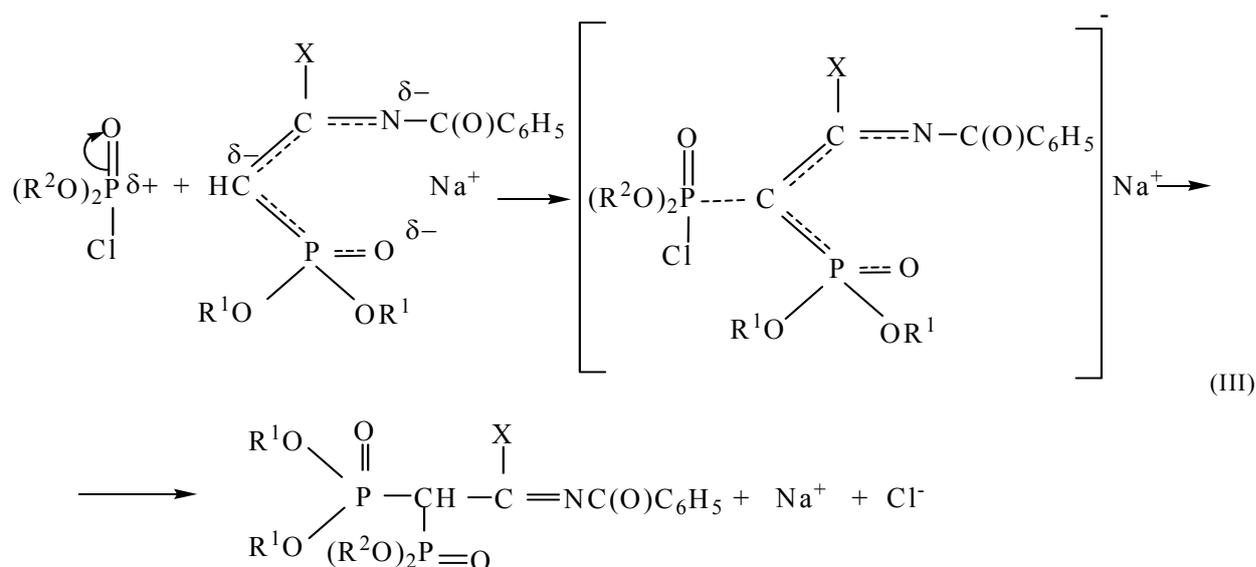
Натриевые производные получали действием металлического натрия на С-фосфорилированные ацетамидины в среде диоксана. Реакцию (I) проводили при нагревании до 40–50 °С и интенсивном перемешивании до полного превращения натрия. Так как выход натриевого производного является близким к количественному, то вторую стадию процесса – фосфори-

лирование (II) проводили без выделения последнего. Для этого в реакционную массу, полученную вышеописанным способом, при перемешивании и температуре 20÷30 °С добавляли по каплям расчетное количество диалкилхлорфосфата в растворителе. После добавления диалкилхлорфосфата для завершения процесса температуру повышали до 50 °С и вели пере-

мешивание в течение 3 часов. Мольное соотношение натрий:С-фосфорилированный ацетамидин:диалкилхлорфосфат = 1:1:1 соответственно. Наиболее активным в данных условиях проявил себя диметилхлорфосфат. Для выделения целевого вещества реакцию массу охлаждали до температуры 20÷30 °С, хлорид натрия отделяли фильтрацией, растворитель удаляли отгонкой в вакууме. Выход продуктов ре-

акции составил более 80 %. Целевыми соединениями реакции фосфорилирования являются N-замещенные бис(диалкоксифосфорил)ацетамидины.

Предполагаем, что реакция фосфорилирования натриевых производных С-фосфорилированных ацетамидинов протекает по механизму S_N2, который можно представить схемой (III).



Очистку полученных соединений проводили методом колоночной адсорбционной хроматографии на силикагеле марки μLC 5/40. Идентификацию синтезированных соединений проводили по данным элементного анализа, молекулярной рефракции, определения молекулярной массы, ИК- и ПМР-спектроскопии.

Синтезированные соединения представляют собой вязкие светло-оранжевые жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях и плохо растворимые в воде.

С помощью программы «PASS» института биомедицинской химии им. Ореховича РАМН был проведен компьютерный скрининг биологической активности, по результатам которого у N-замещенных-бис(диалкоксифосфорил)ацетамидинов с высокой вероятностью прогнозируется противоопухолевая, противовоспалительная активности, а также возможно использование их в качестве регулятора кальция и гипополипидимического средства.

Таким образом, N-замещенные бис(диалкоксифосфорил)ацетамидины образуются с высоким выходом при взаимодействии натриевых производных С-фосфорилированных ацетамидинов с диалкилхлорфосфатами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*N*¹-морфолино-*N*²-бензоил(2-диметоксифосфорил,2-дибутоксифосфорил)ацетамидин. К раствору 1,38 г (0,0033 моль) *N*¹-морфолино-*N*²-бензоил(дибутоксифосфорил)ацетамидина в 4 мл сухого диоксана при перемешивании и температуре 20÷30 °С прибавляют небольшими порциями 0,07 г (0,0033 моль) натрия. Реакционную массу перемешивают до полного исчезновения натрия. К раствору полученного натриевого производного ацетамидина при перемешивании и температуре 20÷30 °С добавляют по каплям 0,52 г (0,0033 моль) диметилхлорфосфата в 2 мл диоксана. Температуру реакционной массы повышают до 50 °С и перемешивают в течение 3 часов. Соль хлорида натрия отделяют фильтрацией, растворитель удаляют отгонкой в вакууме (при 15–20 гПа), остаток вакуумируют в течение 1 часа при 50 °С и 2–4 гПа. Получают 1,5 г *N*¹-морфолино-*N*²-бензоил(2-диметоксифосфорил,2-дибутоксифосфорил)ацетамидина. Выход 85 %. n_D^{20} 1,4975, d_4^{20} 1,1709. M_{R_D} 133,07, выч. 132,66. Найдено, %: N 5,33, P 11,59. $C_{23}H_{32}O_8N_2P_2$. Вычислено, %: N 5,26, P 11,65.

Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), м.д.: 0,84 т (6H, CH_3); 1,31 м (8H, CH_2); 2,83 д (1H, CHP); 3,45 к (4H, NCH_2); 3,65 т (4H, CH_2O); 3,85 д (6H, CH_3OP); 4,01 м (4H, CH_2OP); 7,34 м (5H, C_6H_5)

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 996-1072 (POC); 1210-1230 (P=O); 1676 (C=N); 1725 (C=O); 1627 (C-C_{ар}).

N^1, N^1 -дибутил- N^2 -бензоил(2-диэтоксифосфорил, 2-дибутоксифосфорил)ацетамидин. Синтезировали аналогично из 2 г (0,0043 моль) N^1, N^1 -дибутил- N^2 -бензоил(дибутоксифосфорил)-ацетамида, 0,1 г (0,0043 моль) натрия и 0,74 г (0,0043 моль) диэтилхлорфосфата. Получают 2,3 г N^1, N^1 -дибутил- N^2 -бензоил(2-диэтоксифосфорил, 2-дибутоксифосфорил)-ацетамида. Выход 89 %. n_D^{20} 1,4875, d_4^{20} 1,0753. M_{rD} , 161,15 выч. 160,98. Найдено, %: N 4,80, P 10,52. $\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{O}_7\text{N}_2\text{P}_2$. Вычислено, %: N 4,65, P 10,30.

Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), м.д.: 0,89 т (18H, CH_3); 1,33 м (16H, CH_2); 2,76 д (1H, CHP); 3,48 т (4H, NCH_2); 3,97 м (8H, CH_2OP); 7,24 м (5H, C_6H_5)

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 952-1026 (POC); 1212-1236 (P=O); 1686 (C=N); 1720 (C=O); 1630 (C-C_{ар}).

N^1, N^1 -диэтил- N^2 -бензоил(2-диметоксифосфорил, 2-дибутоксифосфорил)ацетамидин. Синтезировали аналогично из 1,50 г (0,0037 моль) N^1, N^1 -диэтил- N^2 -бензоил(дибутоксифосфорил)-ацетамида, 0,08 г (0,0037 моль) натрия и 0,53 г (0,0037 моль) диметилхлорфосфата. Получают 1,63 г N^1, N^1 -диэтил- N^2 -бензоил(1-диметоксифосфорил, 1-дибутоксифосфорил)-ацетамида. Выход 87 %. n_D^{20} 1,4625, d_4^{20} 1,0402. M_{rD} , 133,85, выч. 133,09. Найдено, %: N 5,64, P 12,36. $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_7\text{N}_2\text{P}_2$. Вычислено, %: N 5,53, P 12,25.

Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), м.д.: 0,90 т (12H, CH_3); 1,37 м (8H, CH_2); 2,77 д (1H, CHP); 3,31 к (4H, NCH_2); 3,62 д (6H, CH_3OP); 3,89 м (4H, CH_2OP); 7,32 м (5H, C_6H_5);

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 992-1061 (POC); 1215-1237 (P=O); 1655 (C=N); 1725 (C=O); 1626 (C-C_{ар}).

N^1, N^1 -дибутил- N^2 -бензоил(2-диметоксифосфорил, 2-дибутоксифосфорил)ацетамидин. Синтезировали аналогично из 2 г (0,0043 моль) N^1, N^1 -дибутил- N^2 -бензоил(дибутоксифосфорил)-ацетамида, 0,099 г (0,0043 моль) натрия и 0,62 г (0,0043 моль) диметилхлорфосфата. Получают 2,17 г N^1, N^1 -дибутил- N^2 -бензоил(2-диметоксифосфорил, 2-дибутоксифосфорил)-ацетамида. Выход 86 %. n_D^{20} 1,4915, d_4^{20} 1,0925, M_{rD} 156,01, выч. 155,04. Найдено, %: N 4,81, P 10,61. $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{O}_7\text{N}_2\text{P}_2$. Вычислено, %: N 4,76, P 10,54.

Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), м.д.: 0,93 т (12H, CH_3); 1,27 м (16H, CH_2); 2,77 д (1H, CHP); 3,23 т (4H,

NCH_2); 3,91 д (6H, CH_3OP); 4,65 м (4H, CH_2OP); 7,30 м (5H, C_6H_5);

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 992-1062 (POC); 1215-1240 (P=O); 1684 (C=N); 1734 (C=O); 1636 (C-C_{ар}).

N^1, N^1 -дипропил- N^2 -бензоил(2-диэтоксифосфорил, 2-диизопропокси-фосфорил)ацетамидин. Синтезировали аналогично из 2 г (0,0049 моль) N^1, N^1 -дипропил- N^2 -бензоил(диизопропокси-фосфорил)ацетамида, 0,11 г (0,0049 моль) натрия и 0,84 г (0,0049 моль) диэтилхлорфосфата. Получают 2,25 г N^1, N^1 -дипропил- N^2 -бензоил(2-диэтоксифосфорил, 2-диизо-пропокси-фосфорил)-ацетамидин. Выход 84 %. n_D^{20} 1,4865, d_4^{20} 1,4099. M_{rD} 111,28, выч. 110,52. Найдено, %: N 5,35, P 11,54. $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_7\text{N}_2\text{P}_2$. Вычислено, %: N 5,13, P 11,35.

Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), м.д.: 0,92 д (12H, CH_3); 1,05 т (6H, CH_3); 1,23 м (4H, CH_2); 2,80 д (1H, CHP); 3,23 т (4H, NCH_2); 4,46 м (6H, CHOP); 7,29 м (5H, C_6H_5);

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 998-1064 (POC); 1217-1245 (P=O); 1677 (C=N); 1740 (C=O); 1625 (C-C_{ар}).

ЯМР ^1H -спектры регистрировали на спектрометре "Varian Mercury 300 ВВ", рабочая частота 300 МГц, растворитель четыреххлористый углерод.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Медников, Е. В. Синтез N-замещенных фосфорсодержащих иминоэфиров и изучение их свойств: дис. ... канд. хим. наук / Е. В. Медников: 05.17.04. – Волгоград, 1982. – 211 с.
2. Шишкин, В. Е. С-фосфорилированные ацетимидаты – новый класс фосфорорганических СН-кислотных соединений / В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, О. В. Анищенко, Б. И. Но // Доклады академии наук. – 2001. – Т. 380. – № 5. – С. 645–648.
3. Пат. 2334753 РФ, МПК С 07 F9/40. С-фосфорилированные ацетамидины, содержащие реакционноспособную СН-кислотную метиленовую группу в качестве исходных соединений для получения бромпроизводных С-фосфорилированных ацетамидинов / Ю. В. Попов, Е. В. Медников, О. В. Анищенко и др. – № 2007121638/04; Заявлено 08.06.07. Опубл. 27.09.08. Бюл. № 3. Приоритет 08.06.07.
4. Шишкин, В. Е. Алкилирование С-фосфорилированных ацетамидинов, основанное на подвижности атомов водорода метиленовой группы: межвуз. сб. науч. тр. № 1 (39) / В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, Ю. В. Попов, М. А. Шевченко, О. В. Анищенко / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – С. 60–63. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 5).
5. Шишкин, В. Е. С-фосфорилированные ацетамидины с активированной метиленовой группой в реакции ацилирования: межвуз. сб. науч. тр. № 2 (50) / В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, Ю. В. Попов, М. А. Шевченко, О. В. Анищенко / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – С. 56–58. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 6).

V. E. Shishkin, E. V. Mednikov, Yu. V. Popov, M. A. Shevchenko,
O. V. Anishenko, E. V. Gyrba, Chay Nyat Bang

SYNTHESIS OF C-PHOSPHORYLATED ACETAMIDINES CONTAINING TWO PHOSPHORYL GROUPS

Volgograd State Technical University

Abstract. Interaction of sodium derivatives of C-phosphorylated acetamidines with dialkylchlorophosphates has been studied. The reactions occur in moderate conditions with a formation of N-substituted bis(dialkoxyphosphoryl) acetamidines. On the base of CH-acidic properties of C-phosphorylated acetamidines a suitable method synthesis of the substances containing in the structure two phosphoryl groups has been worked up.

Keywords: C-phosphorylated acetamidines, N-substituted bis(dialkoxyphosphoryl) acetamidines, CH-acidic properties, phosphorylation.

УДК 547.241.298.2.057

В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, Ю. В. Попов, М. А. Шевченко,
О. В. Анищенко, Е. В. Гурба

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С-ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ АЦЕТАМИДИНОВ С АКРИЛОНИТРИЛОМ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

В статье изучено взаимодействие С-фосфорилированных ацетамидинов, обладающих СН-кислотными свойствами, с акрилонитрилом в присутствии этилата натрия. Приведены свойства полученных цианэтилированных производных С-фосфорилированных ацетамидинов.

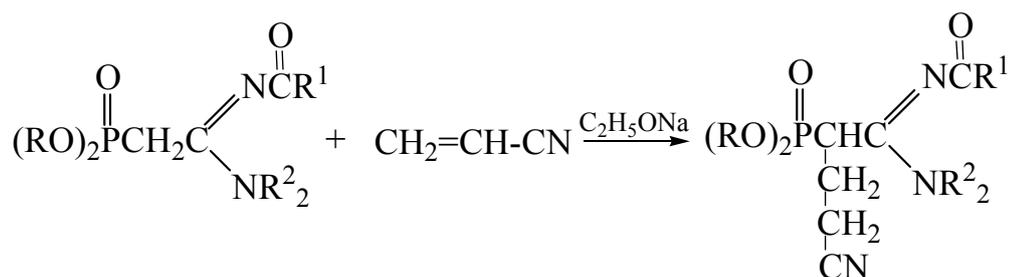
Ключевые слова: С-фосфорилированные ацетамидины, цианэтилированные производные С-фосфорилированных ацетамидинов, реакция Михаэля, СН-кислотные свойства, биологически активные соединения.

Соединения, содержащие СН-кислотную метиленовую группу, в присутствии оснований способны вступать в реакцию нуклеофильного присоединения к ненасыщенным С=С связям, активированным электроотрицательными заместителями. Эта реакция Михаэля [1, 2] широко используется в органическом синтезе.

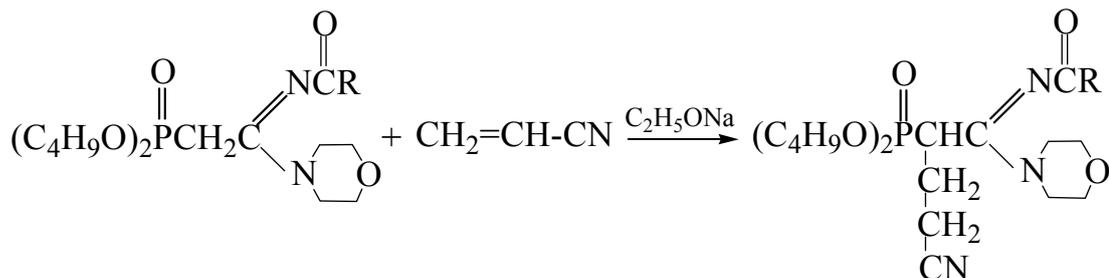
Целью данной работы является изучение взаимодействия ранее синтезированных С-фосфорилированных ацетамидинов [3], содержа-

щих СН-кислотную метиленовую группу, с акрилонитрилом для получения биологически активных соединений, так как известно о фунгицидной и бактерицидной активностях фосфорсодержащих нитрилов [4].

Установлено, что взаимодействие С-фосфорилированных ацетамидинов с акрилонитрилом в присутствии этилата натрия проходит с образованием С-цианэтилированных производных С-фосфорилированных ацетамидинов:



где R= i-C₃H₇, C₄H₉; R¹=CH₃, C₆H₅; R²=C₂H₅, C₃H₇;



где R=CH₃, C₆H₅.

Нуклеофильное присоединение С-фосфорилированных ацетамидинов к акрилонитрилу происходит по β -углеродному атому. Такое направление реакции присоединения объясняется сильной поляризацией кратной углерод-углеродной связи, обусловленной электроноакцепторными свойствами цианогруппы.

Процесс проводили в среде безводного диоксиана при соотношении реагентов 1 : 1÷1,05, в присутствии основного катализатора – этилата натрия. Добавление катализатора к смеси реагентов при комнатной температуре сопровождается повышением температуры. Количество катализатора – 10–20 % (моль) от количества ацетамида. В начальный момент взаимодействия нет необходимости в дополнительном нагреве, так как реакция начинается самопроизвольно даже при комнатной температуре. Затем для повышения степени превращения исходных реагентов и ускорения реакции проводили дополнительное нагревание реакционной массы до 60 °С, процесс проводили в течение двух часов. Окончательную очистку проводили методом колоночной адсорбционной хроматографии на силикагеле марки μ LC 5/40. В качестве элюента была использована смесь растворителей – диэтиловый эфир:ацетон = 1:1 (об.). Индивидуальность полученных соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии на силикагеле.

Полученные цианэтилированные производные С-фосфорилированных ацетамидинов представляют собой вязкие жидкости желтого цвета, хорошо растворимые в органических растворителях и нерастворимые в воде. Выход целевых соединений составил 73–82 %.

Состав и структуру цианэтилированных производных С-фосфорилированных ацетамидинов устанавливали по данным элементного анализа, молекулярной рефракции, ИК-, ПМР-спектрам.

В ИК-спектрах С-цианэтилированных амидинов помимо характерных для С-фосфорилированных амидинов полос поглощения имеется полоса поглощения, соответствующая $C\equiv N$ связи в виде узкой полосы сильной интенсивности в области 2248 cm^{-1} .

У синтезированных соединений ожидается проявление фунгицидной и бактерицидной активностей.

Таким образом, разработан удобный метод синтеза производных С-фосфорилированных ацетамидинов, содержащих в молекуле активную функциональную группу $-C\equiv N$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЯМР 1H -спектры регистрировали на спектрометре "Varian Mercury 300 ВВ", рабочая частота 300 МГц, растворитель четыреххлористый углерод.

ИК-спектры записаны на приборе "SPECORD M 82". Спектры жидких веществ снимали в тонком слое.

N¹,N¹-Диэтил-N²-ацетил(2-диизопропокси-фосфорил-4-циано)бутан-амидин. К смеси, состоящей из 2,0 г (0,0063 моль) N^1,N^1 -диэтил- N^2 -ацетил-(диизопропокси)фосфорил)ацетамида и 0,34 г (0,0065 моль) акрилонитрила, растворенных в 8 мл осушенного диоксиана, при интенсивном перемешивании небольшими порциями в качестве катализатора прибавляли концентрированный раствор этилата натрия в количестве 0,07 г (0,0010 моль, 15 % от количества исходного амида) в этиловом спирте. Наблюдали разогревание реакционной массы. Смесь выдерживали 2 часа при температуре 60 °С, после чего отфильтровали катализатор и отгоняли в вакууме растворитель. Окончательную очистку полученного соединения проводили методом адсорбционной колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – диэтиловый эфир: ацетон = 1:1 (об.) (R_f 0,68, силуфол, ацетон: гексан = 2:1. Проявление парами иода).

Выход соединения составил 1,92 г (82 %). n_D^{20} 1,4668, d_4^{20} 1,0642, M_{rD} 97,22, выч. 97,90. Найдено, %: N 11,54; P 8,48. $C_{17}H_{32}N_3O_4P$. Вычислено, %: N 11,26; P 8,31.

Спектр ЯМР 1H (CCl_4), м.д.: 1,15 т (6H, CH_3), 1,24 д (12H, CH_3), 1,97 с (3H, $CH_3C(O)$), 2,08 м (2H, CH_2CP), 2,48 т (2H, CH_2N), 3,21 м (1H, CHP), 3,53 т (4H, NCH_2), 4,57 м (4H, CH_2OP);

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 976-1070 (POC), 1258 (P=O), 1678 (C=N), 1726 (C=O), 2248 ($C\equiv N$);

N¹,N¹-Дипропил-N²-ацетил(2-дибутоксифосфорил-4-циано)бутанамидин. Синтезировали аналогично из 3,2 г (0,0073 моль) N^1,N^1 -дипропил- N^2 -ацетил(дибутоксифосфорил)ацетамида, 0,39 г (0,0073 моль) акрилонитрила и 0,07 г (0,0010 моль, 15 % от количества исходного амида) этилата натрия.

Выход 2,3 г (73 %). n_D^{20} 1,4838, d_4^{20} 1,0542, M_{rD} 116,38, выч. 115,41. Найдено, %: N 10,02; P 7,50. $C_{21}H_{40}N_3O_4P$. Вычислено, %: N 9,79; P 7,23.

Спектр ЯМР 1H (CCl_4), м.д.: 0,89 т (12H, CH_3), 1,37 м (12H, CH_2), 1,95 с (3H, $CH_3C(O)$), 2,07 м (2H, CH_2CP), 2,47 т (2H, CH_2N), 3,03 м (1H, CHP), 3,42 т (4H, NCH_2), 3,91 м (4H, CH_2OP);

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 980-1072 (POC), 1246 (P=O), 1678 (C=N), 1728 (C=O), 2248 (C \equiv N);

*N*¹,*N*¹-Дипропил-*N*²-бензоил(2-дибутоксифосфорил-4-циано)бутанамидин. Синтезировали аналогично из 2,8 г (0,0064 моль) *N*¹,*N*¹-дипропил-*N*²-бензоил(дибутоксифосфорил)ацетамидина, 0,35 г (0,0067 моль) акрилонитрила и 0,08 г (0,0013 моль, 20 % от количества исходного амидина) этилата натрия.

Выход 2,5 г (80 %). n_D^{20} 1,5120, d_4^{20} 1,0665. M_{rD} 134,21, выч. 134,89. Найдено, %: N 8,38, P 6,42. $C_{26}H_{42}O_4N_3P$. Вычислено, %: N 8,55, P 6,31.

Спектр ЯМР ¹H (CCl₄), м.д.: 0,76 т (12H, CH₃), 1,30 м (8H, CH₂), 1,95 м (2H, CH₂CP), 2,42 т (2H, CH₂CN), 2,91 м (1H, CHP), 3,42 т (4H, NCH₂), 3,72 м (4H, CH₂OP), 7,27 м (6H, C₆H₅);

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 982-1054 (POC), 1246 (P=O), 1588 (C=Car), 1678 (C=N), 1756 (C=O), 2248 (C \equiv N).

*N*¹-Морфолино-*N*²-бензоил(2-дибутоксифосфорил-4-циано)бутанамидин. Синтезировали аналогично из 2,9 г (0,0068 моль) *N*¹-морфолино-*N*²-бензоил(дибутоксифосфорил)ацетамидина, 0,36 г (0,0068 моль) акрилонитрила и 0,07 г (0,0010 моль, 15 % от количества исходного амидина) этилата натрия.

Выход 2,4 г (74 %). n_D^{20} 1,5102, d_4^{20} 1,0646. M_{rD} 134,05, выч. 133,17. Найдено, %: N 8,61; P 6,27. $C_{24}H_{36}N_3O_5P$. Вычислено, %: N 8,80; P 6,49.

Спектр ЯМР ¹H (CCl₄), м.д.: 0,89 т (6H, CH₃), 1,38 м (8H, CH₂), 1,93 м (2H, CH₂CP), 2,45 т (2H, CH₂N), 3,24 м (1H, CHP), 3,45 т (4H, NCH₂), 3,67 т (4H, CH₂O), 3,93 м (4H, CH₂OP), 7,35 м (5H, C₆H₅);

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 978-1072 (POC), 1252 (P=O), 1600 (C=Car), 1678 (C=N), 1728 (C=O), 2248 (C \equiv N).

*N*¹-морфолино-*N*²-ацетил(2-дибутоксифосфорил-4-циано)бутанамидин. Синтезировали аналогично из 2,5 г (0,0069 моль) *N*¹-морфолино-*N*²-ацетил(дибутоксифосфорил)ацетамидина, 0,38 г (0,0072 моль) акрилонитрила и 0,05 г (0,0007 моль, 10 % от количества исходного амидина) этилата натрия.

Выход 2,43 г 85 %. n_D^{20} 1,4655, d_4^{20} 1,0799. M_{rD} 106,72, выч. 105,84. Найдено, %: N 10,21, P 7,19. $C_{19}H_{34}O_5N_3P$. Вычислено, %: N 10,12, P 7,46.

Спектр ЯМР ¹H (CCl₄), м.д.: 0,90 т (6H, CH₃), 1,32 м (8H, CH₂); 1,64 м (2H, CH₂CP), 1,94 с (3H, CH₃C(O)), 2,43 т (2H, CH₂CN), 3,08 м (1H, CHP), 3,51 т (4H, NCH₂), 3,67 т (4H, CH₂O), 3,98 м (4H, CH₂OP);

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 934-1066 (POC), 1246 (P=O), 1672 (C=N), 1732 (C=O), 2248 (C \equiv N).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ингольд, К. Механизм реакций и строение органических соединений / К. Ингольд. – М.: Издательство, 1959. – 553 с.
2. Терентьев, А. П. Реакции и методы исследования органических соединений / А. П. Терентьев, А. Н. Кост. – М.: Госхимиздат. – 1952. – Т. 2. – С. 47–208.
3. Шишкин, В. Е. Синтез С-фосфорилированных ацетамидинов, обладающих СН-кислотностью: межвуз. сб. науч. тр. № 1 (39) / В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, Ю. В. Попов, М. А. Шевченко, О. В. Анищенко / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – С. 56–59. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 5).
4. Шишкин, В. Е. Фунгицидная активность фосфорилированных имидазов: межвуз. сб. науч. тр. № 5 (31) / В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, Ю. М. Юхно / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – С. 62–65. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 4).

*V. E. Shishkin, E. V. Mednikov, Yu. V. Popov, M. A. Shevchenko,
O. V. Anishenko, E. V. Gyrba*

INTERACTION OF C-PHOSPHORYLATED ACETAMIDINES WITH ACRYLONITRILE

Volgograd State Technical University

Abstract. In this article interaction of C-phosphorylated acetamidines, possessing CH-acidic properties, with acrylonitrile in the presence of a sodium ethoxide is studied. Properties of synthesized cyanoethylated derivatives of C-phosphorylated acetamidines have been given.

Keywords: C-phosphorylated acetamidines, cyanoethylated derivatives of C-phosphorylated acetamidines, Michael reaction, CH-acidic properties, biologically active compounds.

УДК 541(64 + 14):539.2

*Ю. С. Должиков**, *В. В. Чапуркин**, *С. В. Чапуркин**, *В. И. Шаповалов*****ДИНАМИКА ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ
ВНУТРИ ИЗОЛИРОВАННОЙ МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ
МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА****Волгоградский государственный технический университет****Волгоградский филиал Московского гуманитарно-экономического института*

E-mail: chapurkin@vstu.ru

Проведено исследование многофотонно-возбужденных молекул $\text{H-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{Cl}$ и $\text{H-C}\equiv\text{C-S}_2(\text{CH}_3)_2$ методом спектроскопии комбинационного рассеивания света. Показано, что в процессе возбуждения формируется существенно неравновесное энергетическое распределение молекул. Определены характеристики динамики перераспределения колебательной энергии внутри изолированной молекулы.

Ключевые слова: многофотонное возбуждение, лазерный химический синтез, колебательная энергия.

При многофотонном возбуждении (МФВ) молекул особый интерес представляет знание вида формируемого энергетического колебательного распределения энергии. Распределение характеризуется физическими параметрами, определение и исследование которых дает возможность количественного описания результата взаимодействия молекул с ИК полем. При умеренных плотностях энергия возбуждающего излучения [1–5] экспериментально показано, что в процессе ИК МФВ формируется существенно неравновесное распределение молекул. Функция колебательного энергетического распределения имеет двугорбую структуру и состоит из нижнего холодного и верхнего горячего ансамблей. Удобным параметром, характеризующим такое распределение, является фактор q – доля сильно возбужденных молекул [1]. Наряду с долей возбужденных молекул, для описания процесса ИК МФВ важным является время перераспределения внутримолекулярной колебательной энергии.

Исследования внутримолекулярного распределения колебательной энергии дает информацию о возможности селективного возбуждения выделенной колебательной связи. Кроме того, возможно исследование колебательно-возбужденных молекул, в частности, их диссоциации. Используя метод спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния (КРС), можно идентифицировать первичные продукты диссоциации, исследовать кинетику распада молекул. Знание колебательного энергетического распределения важно для таких практических применений, как лазерное разделение изотопов, лазерный химический синтез.

Настоящая работа посвящена динамике перераспределения колебательной энергии ИК МФВ возбужденной молекулы на основе метода (КР).

Впервые этот метод был использован для исследования высоковозбужденных колебательных состояний молекул в работах [3–5].

Наиболее перспективный путь развития исследований – это прямые наблюдения динамики внутримолекулярного перераспределения энергии. Для этого необходим переход к измерениям с пикосекундным временным разрешением. Развитый метод КР-зондирования обеспечивает возможность проведения таких измерений. В этом методе временное разрешение определяется лишь длительностью возбуждающего и зондирующего импульсов и точностью их синхронизации. Современное состояние лазерной техники обеспечивает возможность возбуждения и КР-зондирования возбужденных молекул в пикосекундном диапазоне времени. С этой целью была создана экспериментальная установка (рис. 1).

Nd-YAG-лазер с длительностью импульса 44 пс по полувысоте использовался как для накачки параметрического генератора света (ПГС), так и для КР-зондирования. Лазерный импульс делился между этими двумя каналами. Энергия возбуждающего импульса составила $200\div 300$ мкДж, зондирующего – приблизительно 1,5 мДж. Частота повторения импульсов равнялась 6,25 Гц.

Возбуждающий и зондирующий импульсы совмещались с помощью полупрозрачного зеркала и фокусировались соосно в кювету с газом. Давление газа изменялось от 10 до 60 торр. Профиль пятна возбуждающего импульса в области каустики был таков, что в отверстие с диаметром 200 мкм проходило приблизительно 60 % излучения. Диаметр перетяжки зондирующего излучения был заметно уже – не более 100 мкм по основанию. Временная задержка между импульсами установилась при помощи

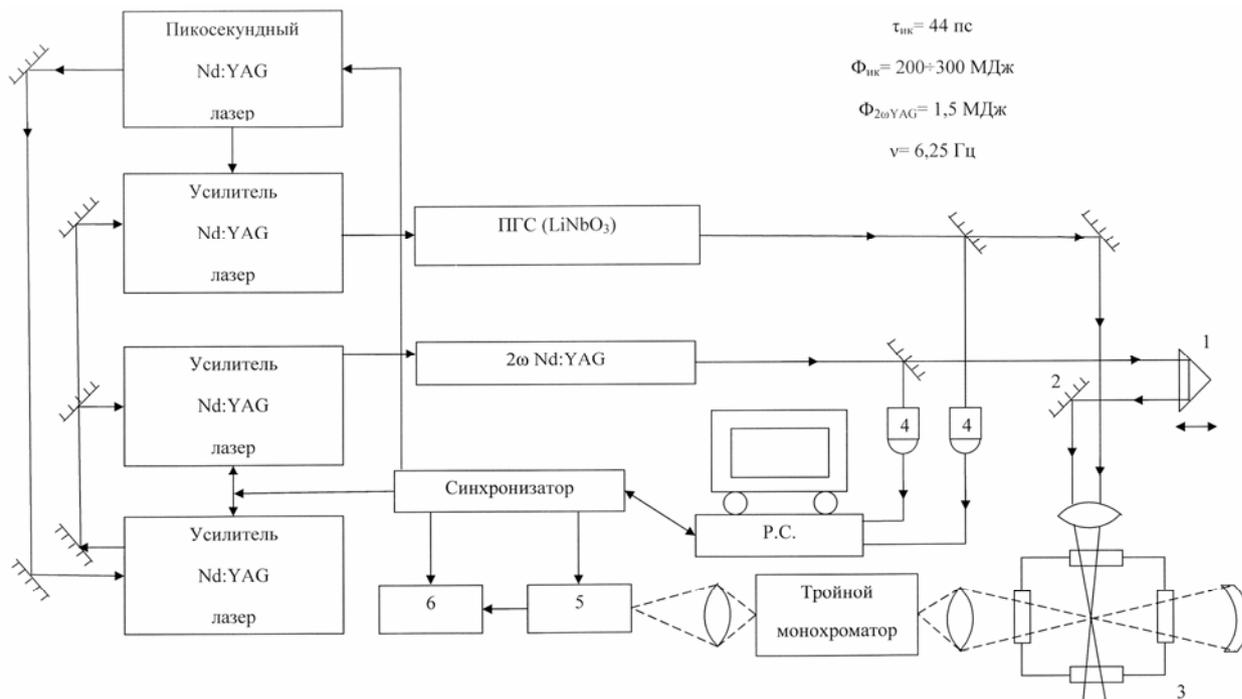


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 – линия задержки (призма); 2 – полупрозрачное зеркало; 3 – кювета с газом; 4 – датчик контроля энергии; 5 – ФЭУ; 6 – система счета фотонов

механически перемещаемой призмы, точность позиционирования которой составляла $\pm 0,05 \text{ мм}$, что соответствует $\pm 330 \text{ фс}$.

В настоящей работе сообщается о прямом измерении методом спектроскопии КР скорости ухода энергии одной из мод ν_1 молекулы $\text{H-C}\equiv\text{C-Si}(\text{CH}_3)_3$ в газовой фазе. Мода $\nu_1=3312 \text{ см}^{-1}$ молекулы, отвечающей связи Н-С ацетиленового типа, самая высокочастотная; она достаточно сильно отличается по частоте от мод С-Н метильных групп.

Экспериментальные результаты хорошо описываются зависимостью, предполагающей, что энергия из первоначально возбуждаемой моды уходит в другие колебательные степени свободы молекулы по экспоненциальному закону с постоянной времени τ , равной $128 \pm 10 \text{ пс}$. Это время, без сомнения, характеристика динамики перераспределения колебательной энергии внутри изолированной молекулы, поскольку при указанных выше давлениях газа в кювете время свободного пробега более чем на порядок превышает максимальное время задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами.

В дальнейших экспериментах проводились прямые измерения скорости ухода энергии из моды $\nu_1=3335 \text{ см}^{-1}$ молекулы $\text{H-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{Cl}$. Эта мода ν_1 отвечает связи Н-С и является также

самой высокочастотной. Измерения для этой молекулы проводились при трех значениях давления газа в кювете $P=10, 24, 60 \text{ торр}$. Зависимости интегрального относительного антистоксова сигнала от задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами представлены на рис. 2.

Из графиков видно, что при малых задержках между возбуждающим и зондирующим импульсами зависимости интенсивностей сигнала КРС мало отличается друг от друга. Зависимости при таких задержках хорошо описываются экспоненциальным законом с постоянной времени τ , равной $750 \pm 70 \text{ пс}$. Это время, по мнению авторов, можно считать характеристикой динамики перераспределения колебательной энергии внутри изолированной молекулы $\text{H-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{Cl}$.

Изменение сигнала наблюдается при более длительных временах задержки ($\tau \geq 500 \text{ пс}$). Поэтому следует заключить, что в этом причина совокупности двух процессов; процесс бесстолкновительной внутримолекулярной динамики колебательной энергии и процесс столкновительной релаксации. Полученные результаты могут быть использованы в процессах лазерного разделения изотопов, лазерного химического синтеза.

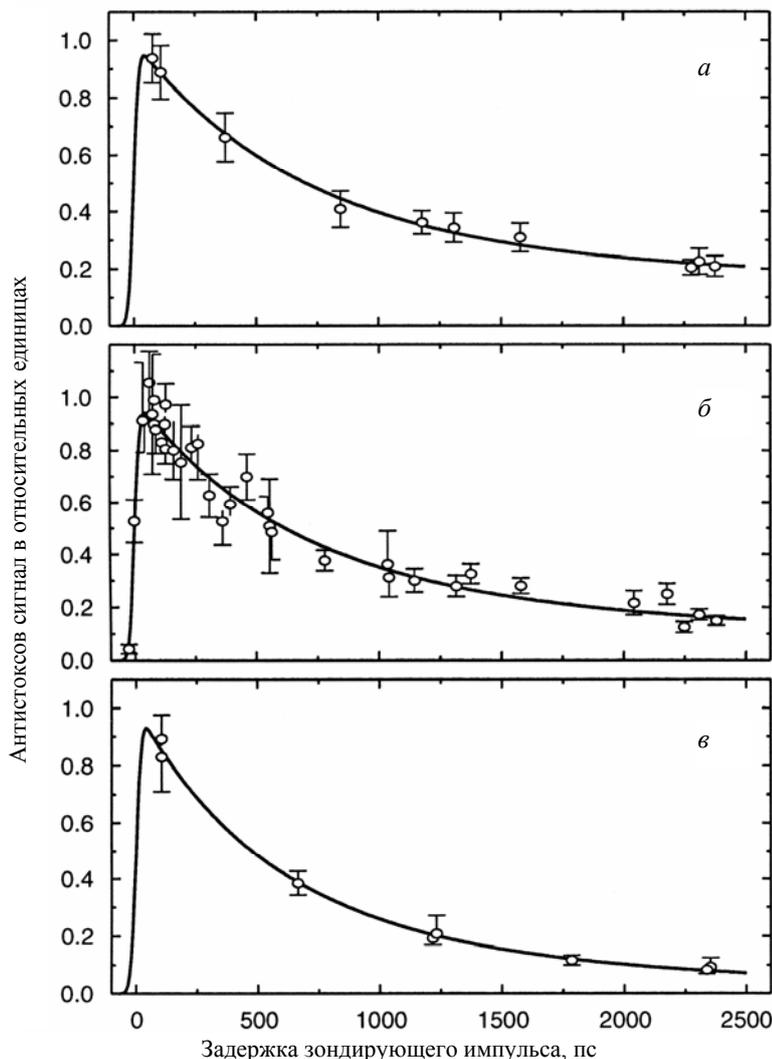


Рис. 2. Интегральный антистоксов сигнал в моде ν_1 молекулы $\text{H-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{Cl}$ как функция задержки между накачиваемым и зондирующим импульсами: *a* – 10 торр; *б* – 24 торр; *в* – 60 торр

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Баграташвили, В. Н. Многофотонные процессы в молекуле в инфракрасном поле. Ч. 1 и 2 / В. Н. Баграташвили, В. С. Летохов, А. А. Макаров, Е. А. Рябов // Итоги науки и техники. Серия «Физика атомов и молекул» / ВИНТИ. – М., 1980. – 276 с.
 2. Летохов, В. С. Принципы нелинейной лазерной спектроскопии / В. С. Летохов, В. П. Чеботаев. – М.: Наука, 1975. – 275 с.
 3. Летохов, В. С. Лазерная спектроскопия колебательно-возбужденных молекул / В. С. Летохов, Е. А. Рябов и др. – М.: Издательство «Наука», 1990. – 272 с.

4. Должиков, Ю. С. Меж- и внутримолекулярное распределение колебательной энергии при ИК многофотонном возбуждении. Молекула CF_3Br / Ю. С. Должиков, В. С. Летохов, А. А. Макаров, А. Л. Малиновский, Е. А. Рябов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1986. – Т. 90. – Вып. 6. – С. 12.
 5. Малиновский, А. Л. Наблюдение в реальном времени динамики перераспределения колебательной энергии внутри изолированной многоатомной молекулы методом спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния / А. Л. Малиновский, А. А. Макаров, Е. А. Рябов // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – Т. 80. – Вып. 8. – С. 605–608.

*Yu. S. Dolzhikov, V. V. Chapurkin, S. V. Chapurkin, V. I. Shapovalov**

DYNAMICS OF REDISTRIBUTION VIBRATIONAL ENERGY INSIDE OF ISOLATED POLYATOMIC MOLECULE BY METHOD COMBINATIONAL SCATTERING OF LIGHT
Volgograd State Technical University

**Volgograd branch of the Moscow Humanitarian-Economic Institute*

Abstract. It has been conducted the investigation of multiphoton-activated molecules $\text{H-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{Cl}$ and $\text{H-C}\equiv\text{C-Si}(\text{CH}_3)_3$ by method spectroscopy of combinational scattering of light. It has been found out that substantial non-equilibrium distribution of the energy is formed during the excitative process. It has been determined the characteristics of the dynamics redistribution vibrational energy inside of isolated molecule.

Keywords: multiphoton excitation, laser chemical synthesis, vibrational energy.

УДК 547.371

Я. Л. Ускач, С. Б. Зотов*, Ю. В. Попов*, М. Н. Кострюкова*****РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ
ПОЛИВИНИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА (ВИНИПОЛА)*****Волгоградский государственный технический университет******Волгоградское открытое акционерное общество "ХИМПРОМ"**

E-mail: zotov sb@vstu.ru

Разработана технология полимеризации винилбутилового эфира в присутствии катализатора – четыреххлористого олова с получением олигомеров поливинилбутилового эфира заданного качества (винипола). Установлены требования к качеству сырья, изучены условия реакции и их влияние на показатели продукта.

Ключевые слова: винилбутиловый эфир, технология полимеризации, олигомер поливинилбутилового эфира, винипол.

Простые виниловые эфиры, олигомеры и сополимеры на их основе используют в производстве лакокрасочных материалов, медицине, для импрегнирования тканей в текстильной промышленности, в качестве загущающей присадки «Винипол» к авиационным маслам и др. [1–4]. Винипол марок ВБ-2 и ВБ-3 представляет собой олигомер поливинилбутилового эфира (ПВБЭ) в виде прозрачной однородной жидкости от светло-желтого до желтого цвета с молекулярной массой 6000–20000 (по международным атомным весам 1971 г.) и должен удовлетворять требованиям ТУ РК-05600294-21–95.

Очищенные винилалкиловые эфиры медленно полимеризуются под влиянием света или тепла, а в присутствии сильных минеральных кислот или пероксидов образуют жидкие сравнительно низкомолекулярные олигомеры. В зависимости от используемого типа катализатора, температуры, растворителя и других факторов в ряде случаев могут быть получены полимеры с различной степенью полимеризации. Катализаторами полимеризации являются кислые и комплекснообразующие соли, особенно трехфтористый бор, хлориды цинка, алюминия, кремния, железа, двухлористое и четыреххлористое олово. Самыми активными катализаторами полимеризации являются трехфтористый бор, его гидрат и комплексы с простыми алкиловыми эфирами, тетрагидрофураном, диоксаном, а также четыреххлористое олово. Для инициирования полимеризации достаточно небольших количеств катализатора (~ 15 мг/кг) [1–4]. Молекулярная масса полимера не зависит от концентрации мономера и уменьшается в присутствии воды и других иницирующих веществ. Все эти данные, включая характер катализатора, указывают на ионную природу процесса, протекающего по механизму катионной полимеризации. Контроль качества олиго-

мера в процессе производства и при хранении осуществляют, главным образом, по изменению кинематической вязкости его 10 %-ного бензольного раствора, который по требованиям ТУ на винипол в зависимости от сорта должен быть не менее 7сСт (сорт высший), 6 сСт (сорт первый), 4 сСт (марка ВБ-3). Полимеризация винилбутилового эфира в присутствии хлорного железа, хлористого железа и их гидратов изученная ранее при различных температурах [5, 6] была относительно неэффективна, как по технологии, так и по качеству получаемого продукта.

С целью интенсификации технологии и стабилизации процесса получения олигомера поливинилбутилового эфира с заданными вязкостными характеристиками авторами исследован процесс полимеризации в присутствии катализатора – четыреххлористого олова в количестве 0,02 % от веса мономера. Ввиду малых количеств вводимого катализатора и для исключения возможности резкого подъема температуры использован 5–8 %-ный раствор SnCl₄ в осушенном бензоле, который вводили тремя-пятью порциями. Заданный температурный режим поддерживали охлаждением реактора и порционным вводом катализатора при перемешивании. Учитывая отсутствие побочных реакций при полимеризации, выход продукта практически количественный (> 99,9 %) при незначительном уносе бензола – растворителя катализатора. Типовая методика полимеризации и характеристики сырья приведены ниже в экспериментальной части. Предварительные опыты по исследованию процесса полимеризации в интервале температур от минус 15 до 110 °С позволили выбрать для дальнейших исследований более узкий температурный предел ведения процесса, который целесообразно осуществлять в интервале температур минус 15–50 °С (табл. 1).

Таблица 1

**Полимеризация винилбутилового эфира
при различной температуре**

Температурный интервал полимеризации, °С	Вязкость 10%-ного раствора винилола в бензоле (20 °С), сСт	Другие условия полимеризации (езде одинаковые)
50÷110	4–6	1. Катализатор свежий (не гидролизированный)
20÷50	6–8	2. Винилбутиловый эфир (содержание основного вещества не менее 99,75 %, содержание воды до 0,05 %, бутанола до 0,25 % масс.)
0÷20	8–12	
-5÷-15	12–20	

При одних и тех же равных условиях вязкость полученного полимера возрастает с понижением температуры полимеризации. При введении катализатора четырьмя порциями в соотношении (50 + 20 + 20 + 10) % после первой порции температура повышалась в реакторе на 10–30 °С, в зависимости от исходной температуры реакционной массы. Увеличение порции до 70 % заметно увеличивало тепловой эффект. Время между загрузками очередной порции катализатора составило не менее 30 минут для обеспечения устойчивой стабилизации заданного значения температуры. Ввод каждой порции катализатора сопровождался повышением температуры. При этом наблюдалось также изменение коэффициента рефракции реакционной массы. При достижении коэффициента рефракции 1,4200–1,4300 заметно увеличивается вязкость реакционной массы и интенсифицируется выделение тепла. Поэтому во избежание резкого ускорения реакции, сопровождающегося подъемом температуры, при достижении коэффициента рефракции 1,4200 добавку катализатора следует проводить более мелкими порциями. При коэффициенте рефракции 1,4300 и выше дальнейшее введение катализатора не целесообразно. Выдержка реакционной массы при перемешивании осуществляется в течение 2–2,5 часов. Скорость полимеризации возрастает пропорционально увеличению концентрации катализатора и сопровождается небольшим индукционным периодом, что в целом характерно для механизма катионной полимеризации [7]. В ходе исследования было подтверждено, что снижение температурного интервала реакции полимеризации приводит к по-

лучению олигомера с большей молекулярной массой, то есть продукта с более высокой вязкостью. Учитывая, что в технических условиях показателем «вязкость продукта» регламентируют только нижний ее предел, а также нежелательность спонтанного протекания реакции, вероятность чего прогрессивно возрастает с ростом температуры, был установлен наиболее подходящий температурный режим проведения процесса: начальная температура минус 5±0 °С, конечная температура 15±25 °С. При этих условиях реакции вязкость получаемого продукта находится на уровне 10–20сСт (при 20 °С для его 10 %-ного раствора в бензоле). При таком значении вязкости винилола необходим подбор условий для обеспечения технологически приемлемого времени его слива из реактора. Решение может быть достигнуто следующими путями: а) изменением условий полимеризации (например, введением растворителя); б) подогревом перед сливом (не выше 50 °С); в) разбавлением винилола с получением его 1 %-ного раствора в загущаемом авиационном масле. В последнем случае при использовании авиационного масла АМГ-10 (50 °С, вязкость 2,22 сСт, время истечения 228,2 сек.), время истечения загущенного масла меняется незначительно (50 °С, время истечения 302,7 сек.), даже при вязкости товарного винилола в два и более раз превышающей требования ТУ. Технологически предпочтителен третий путь, однако он требует согласования с потребителем.

В процессе изучения полимеризации установлено явление потери активности катализатора, выражающееся в значительном замедлении скорости реакции, медленном росте коэффициента рефракции и увеличении времени реакции. Олигомер в этих условиях, даже при увеличении времени реакции с обычных 5–7 часов до 8–10 часов, имел низкую вязкость на уровне 3–5 сСт. Было предположено, что потеря активности происходит из-за протекания реакции гидролиза SnCl₄. Проведение ряда сравнительных опытов с использованием свежеприготовленного и предварительно частично гидролизованного катализатора полностью подтвердило это предположение. В дальнейшем перед использованием катализатора был введен обязательный контроль его качества на содержание гидролизующего хлора в бензольном растворе. Установлено, что уменьшение содержания хлор-иона с 3,5 % (для 6,43 %-ного раствора SnCl₄) до 1,5 % приводит к снижению актив-

ности катализатора примерно в 2 раза и, соответственно, к увеличению времени реакции и пониженному показателю вязкости – 11,5сСт вместо 16,5сСт в типовом стандартном опыте.

Увеличение содержания примесей (влаги и бутанола) в винилбутиловом эфире приводит к примерно тем же последствиям. Следует отметить еще одну особенность реакции, связанную с наличием примеси в исходном мономере. Обычно, после окончания полимеризации или ввиду ее незавершенности продукт оставляли на ночь. Утром, как правило, олигомер имел в нижней части темно-коричневую окраску, которая всегда исчезает при сливе продукта из реактора и олигомер приобретает окраску от светло-желтой до солнечно-желтой. Такое явление, по мнению авторов, обусловлено выделением в процессе полимеризации из цепи полимера молекулы хлорного олова и образование его комплекса с бутанолом, который затем при сливе разрушается за счет гидролиза пара-

ми воды, содержащимися в окружающем воздухе. Для проверки этого предположения в одной из операций полимеризации в исходный винилбутиловый эфир было искусственно добавлено около 1 % бутанола. Окраска продукта после завершения полимеризации была черной, но при сливе его из реактора и выдержке на воздухе она сменилась на ярко-желтую. Полученный продукт, по данным газохроматографического анализа, имел повышенное содержание ди(бутил) ацетата и бутанола, что сопровождается снижением температуры вспышки в открытом тигле (требование ТУ, не ниже 180 °С), понижением значения кинематической вязкости и, соответственно, недостаточной загущающей способностью полученного винипола, то есть приводит к несоответствию показателей требованиям ТУ. В табл. 2 приведены выборочные усредненные данные из ряда опытов по синтезу винипола при различных условиях, в том числе из винилбутилового эфира различного качества.

Таблица 2

Выборочные усредненные данные из ряда опытов по синтезу винипола при различных условиях

№ опыта	Загружено		Условия полимеризации						Характеристика ПВБЭ					Внешний вид
	ВБЭ, г (состав, %)	SnCl ₄ в бензоле, г; (состав, %)	Температура процесса, °С			Время, ч			n _D ²⁰	v _D ²⁰ , сСт	Данные ГЖХ, %			
			до начала	максимум	конечная	до начала	выдержка	общее			ВБЭ	ВуОН	ДБА	
92	27,69 (99,7)	0,1065 (5,2)	- 10	+ 50	+ 21	2,00	5	7	1,4540	9,00	0,063	0,183	0,816	Светло-желтый
93	25,88 (99,7)	0,0995 (5,2)	+ 20	+ 35	+ 24	2,05	4,45	6,50	1,4545	7,78	0,090	-	0,827	
94	24,76 (99,7)	0,0952 (5,2)	- 3	+ 30	+ 25	3,20	3,20	6,40	1,4566	9,65	0,013	-	1,066	
95	22,23 (99,7)	0,0855 (5,2)	+ 40	+ 43	+ 39	3,10	3,10	6,20	1,4561	5,10	0,009	0,049	0,355	
102	66,86 (99,8)	0,1330 (5,2)	0	+ 25	+ 22	2,05	1,30	4,00	1,4562	33,60	0,023	0,062	0,339	Желтый, вязкий
103	22,28 (99,8)	0,0857+0,003 H ₂ O (5,2)	0	+ 25	+ 10	2,40	9,60	12,00	1,4521	10,90	-	0,186	0,612	Темный, вязкий после слива желтый
107	40,29(99,8; H ₂ O 0,03)	0,1140 (5,45)	- 2	+ 20	+ 20	3,30	3,45	6,55	1,4545	18,96	0,068	0,076	0,230	Светло-желтый вязкий
108	403,9 (99,8;)	1,1400 (5,45)	- 3	+ 30	+ 25	3,40	2,50	6,50	1,4523	21,55	2,202	0,090	0,580	Темный, вязкий, после слива желтый
116	38,53(99,6; H ₂ O 0,03; ВуОН 0,2)	0,1255 (6,14)	- 5	+ 22	+ 9	1,50	1,20	3,10	1,4551	16,94	0,009	0,056	0,256	Темный, вязкий, после слива желтый
117	32,45 (99,1; H ₂ O 0,06; ВуОН 0,8)	0,1060 (6,22)	- 5	+ 24	+ 10	4,50	35,50	40,00	1,4557	7,56	0,012	0,115	0,897	Черный, после слива ярко-желтый

Примечание: ВБЭ – винил бутиловый эфир; ВуОН – н. бутиловый спирт; ДБА – ди-бутил ацеталь; ПВБЭ – поливинилбутиловый эфир.

Результаты многочисленных опытов полимеризации с различным количеством примесей (влаги и бутанола) в исходном мономере позволили сформулировать следующие требования к его качеству: содержание основного вещества – не менее 99,5 % масс.; содержание воды – не более 0,05 % масс.; содержание бутанола – не более 0,25 % масс. При этих условиях процесс получения винипола протекает стабильно с образованием продукта, отвечающего всем показателям ТУ. Увеличение загрузки сырья на порядок (масштабирование 1:10) при прочих равных условиях практически не отражается ни на времени протекания процесса полимеризации (6 ч 55 мин. и 6 ч 50 мин.), ни на качестве продукта (операции 107, 108; табл. 2). Учитывая возможность гидролиза катализатора и как следствие – образование хлористого водорода, в качестве основного конструкционного материала реактора стадии полимеризации следует использовать сталь-эмаль.

Все поливиниловые эфиры независимо от степени их полимеризации под действием света, тепла, кислорода воздуха, небольших количеств кислых веществ или остатков катализатора подвергаются разложению с образованием спирта, альдегидов и полимеров более низкой молекулярной массы [1–4]. В виду нестойкости олигомера и изменения его свойств во времени необходимо введение в него стабилизатора. В качестве стабилизаторов предложены самые разнообразные вещества, в частности, производные аминов (триэтаноламин, нафтиламин, хинолин и др.), ароматические производные (гидрохинон, 4-третбутилфенол, дифенилсульфон), сульфиды и полисульфиды щелочных металлов [1–4]. Хотя в винипол, как правило, вводят относительно небольшое количество стабилизатора (до 1 %), необходимо при его подборе обеспечить не только соответствие показателей качества требованиям ТУ на винипол, но и исследовать влияние применяемого стабилизатора на потребительские свойства загущенного авиационного масла.

Таким образом, разработана технология получения винипола полимеризацией винилбутилового эфира в присутствии каталитических количеств (0,02 % масс.) четыреххлористого олова, исследованы и подобраны предпочтительные условия реакции (интервал температур минус 5 ± 0 °С до $+ 15 \pm 25$ °С, давление атмосферное, в атмосфере осушенного азота) и установлены требования к сырью, что в целом

обеспечило стабильность требуемых показателей качества продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Техническое четыреххлористое олово предварительно перегоняли с защитой от влаги, собирая фракцию с т. кип. 112 °С. Бензол, ГОСТ 5955–75, для приготовления катализатора предварительно сушили отгонкой азеотропа или использовали осушенный реактивный бензол по ТУ-6-0-3182–82. Катализатор приготавливали в виде 5–8 %-ного раствора SnCl_4 в осушенном бензоле. Дозировку катализатора из расчета 0,02 % масс. от веса загруженного мономера осуществляли четырьмя порциями в соотношении (50 + 20 + 20 + 10) % шприцем объемом 1 мл по разнице весов до и после введения катализатора. Исходный винилбутиловый эфир синтезировали в лабораторных условиях из ди(бутил)ацетала или по реакции Реппе [1–4] и после перегонки использовали продукт с т. кип. 93–94,5 °С; n_D^{20} 1,4034; d_4^{20} 0,7809. Лит. данные [3]: т. кип. 93,7–93,85 °С; n_D^{20} 1,4026; d_4^{20} 0,7792. Анализ продуктов осуществляли газохроматографическим методом.

Типовая методика полимеризации. В реактор, снабженный мешалкой, термометром, обратным холодильником и тубусом для ввода катализатора помещали взвешенное количество винилбутилового эфира. Вся система заполнялась азотом через верхний отвод холодильника. Для поддержания заданной температуры, минус 5, 0, 10, 20, 40 °С, реактор помещали в сосуд Дьюара, где требуемую температуру поддерживали углекислотой (в хлороформе). Процесс полимеризации обычно заканчивали после 5–7 часов. Контроль течения полимеризации осуществляли по изменению коэффициента рефракции реакционной массы после каждого добавления очередной порции катализатора. Качество полученного продукта оценивали по всем показателям и методикам требований ТУ на винипол.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Schildknecht, C. E. Vinyl alkyl ethers / C.E. Schildknecht, A.O. Zoss, C. McKinley // Industrial & Eng. Chem. – 1947. – V. 39. – № 2. – P. 180–186.
2. Шильдкнехт, К. Мономеры / К. Шильдкнехт. – М.: Ин. лит., 1960. – 126 с.
3. Шостаковский, М. Ф. Простые виниловые эфиры / М.Ф. Шостаковский. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – 278 с.
4. Вацулик, П. Химия мономеров / П. Вацулик. – М.: Ин. лит., 1960. – Т. 1. – 296 с.

5. Воробьев, А. С. Полимеризация винил н-бутилового эфира под влиянием хлорного железа при различных исходных температурах / А. С. Воробьев, Э. В. Ельцова // Доклады и сообщения научных конференций физико-математического и естественного факультетов / Удмурт. гос. пед. ин-т. – Ижевск, 1965. – С. 71–74.

6. Трофимов, Б. А. Новые данные по полимеризации бутилвинилового эфира под влиянием хлоридов Fe (II) и

Fe (III) / Б. А. Трофимов, Л. В. Морозова, Т. Т. Минакова, Р. Д. Якубов и др. // Журнал прикладной химии. – 1976. – Т. 49. – № 4. – С. 902–903.

7. Lazauskaite, R. Synthesis and cationic photopolymerization of electroactive monomers containing functional groups / R. Lazauskaite, J. V. Grazulevicius // Polym. Adv. Technol. – 2005. – V. 16. – № 8. – С. 571–581.

Ya. L. Uskach, S. B. Zotov, Yu. V. Popov, M. N. Kostrukova

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF OLIGOMERS POLYVINYL BUTYL ETHER (VINIPOL)

Volgograd State Technical University
JSC Chimprom Volgograd

Abstract. The technology of polymerization vinyl butyl ether at presence of the catalyst - four-chloride tin is developed with reception of oligomers polyvinyl butyl ether of the set quality (vinipol). Requirements to quality of raw materials are established, conditions of reaction and their influence on parameters of a product are studied.

Keywords: vinyl butyl ether, technology of polymerization, oligomers of polyvinyl butyl ether, vinipol.

УДК 547.264

Я. Л. Ускач, С. Б. Зотов*, Ю. В. Попов*, М. Н. Кострюкова***

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВИНИБУТИЛОВОГО ЭФИРА

*Волгоградский государственный технический университет

**Волгоградское открытое акционерное общество "ХИМПРОМ"

E-mail: zotov sb@vstu.ru

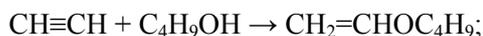
Разработана технология получения винилбутилового эфира дезалкокислированием дибутилацетата в присутствии каталитической системы (смесь трибутиламина и его гидрохлорида) с отгонкой азеотропа – винилбутиловый эфир:бутанол, экстракцией бутанола этиленгликолем с последующей дистилляцией маточника и получением целевого продукта с качеством, обеспечивающим стабильный синтез загущающей присадки «Винипол», отвечающей требованиям ТУ. Изучены условия реакции дезалкокислирования и их влияние на показатели продукта.

Ключевые слова: винилбутиловый эфир, технология, дезалкокислирование дибутилацетата.

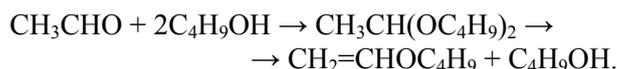
Ранее разработана технология получения загущающей присадки «Винипол» к авиационным маслам катионной полимеризацией винилбутилового эфира в присутствии каталитических количеств четыреххлористого олова [1]. В ходе работы установлено, что для стабильного обеспечения требуемого качества винипола исходный винилбутиловый эфир должен содержать (% масс.): основного вещества – не менее 99,5, воды – не более 0,05; бутанола – не более 0,25. Столь достаточно жесткие ограничения показателей качества винилбутилового эфира потребовали осуществления сравнительной оценки известных методов синтеза и последующего выбора способа его производства.

Из всех существующих методов синтеза винилбутилового эфира для технологической разработки наиболее перспективны два метода [2–5]:

а) из ацетилена и бутанола (реакция Реппе)



б) из ацетальдегида и бутанола



Авторами исследованы оба метода и в настоящей статье представлены итоги изучения стадии дезалкокислирования способа «б».

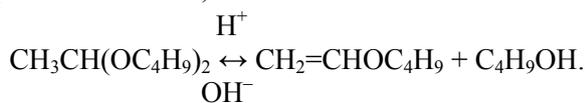
Взаимодействие альдегидов со спиртами детально изучено [6], протекает при обычных условиях с получением полуацетата с количественным выходом. Для получения полного ацетата необходимо использование кислого катализатора (свободные кислоты, различные неорганические соли и др.) и удаление выделяющейся по реакции воды. В оптимальных условиях выход близок к количественному [7].

Значительно сложнее следующая стадия – реакция дезалкокислирования. Переработку ацеталей в винилалкиловые эфиры проводят разложением ацеталей на различных катализаторах [7]. Как правило, активность катализаторов, применяемых в процессе разложения ди-

бутилацетата, не обеспечивает эффективной переработки ацетата в целевой продукт и в сыром эфире, выводимом в ходе реакции из реакционной массы, наряду с бутанолом присутствует непрореагировавший дибутилацетат в количестве ~ 20 %, который после отделения от продуктов разложения возвращают в процесс на стадию дезалкоксилирования. Наличие в рецикле значительных количеств возвратного ацетата усложняет процесс из-за необходимости проведения дополнительных технологических операций и одновременно позволяет не предъявлять жестких требований к качеству исходного дибутилацетата. В зависимости от используемого катализатора конверсия дибутилацетата за один проход не превышает 40–52 %, хотя выход винилбутилового эфира достаточно высок и может достигать 97,8 % на прореагировавший ацетат [8]. В последнем случае процесс ведут в присутствии катализатора, состоящего из смеси хинолина и ортофосфорной кислоты, взятого в количестве 4,3 % масс. от веса ацетата при температуре до 200 °С, удаляя в процессе нагревания легкокипящий конденсат с т. кип. 100–125 °С. Фракционированием конденсата отделяют непрореагировавший дибутилацетат (52 % от первоначальной загрузки), который возвращают в рецикл, а из легкокипящей фракции выделяют целевой продукт известными приемами: бутанол отмывают водой, эфирный слой сушат поташом и перегоняют над твердой щелочью [4].

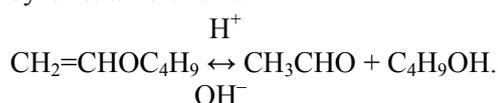
Авторами разработан процесс дезалкоксилирования в присутствии катализатора трибутилбензиламмоний хлорида, взятого в количествах 2,5–5,6 % масс. от веса ацетата [9]. Разложение дибутилацетата на указанном катализаторе ведут в температурном интервале 160–180 °С в течение 7–8 часов, удаляя в ходе реакции конденсат с т. кип. 90–106 °С, состоящий из винилбутилового эфира, бутанола и остаточных количеств 0,9–4,2 % дибутилацетата. Существенным преимуществом данного способа является значительно более низкое содержание в отгоне дибутилацетата, что наряду с высоким выходом винилбутилового эфира (95,8–99,0 %) обеспечивает высокую конверсию ацетата (95,7–98,9 %), многократно уменьшая количество рециклов. При детальном изучении процесса разложения в присутствии этой и других солей было установлено, что в качестве катализатора работает каталитическая система, состоящая из собственно соли четвертичного

амин и соответствующего амина в виде свободного основания. Экспериментальной проверкой установлено, что наиболее эффективными каталитическими свойствами обладает система, состоящая из гидрохлорида трибутиламина (ГХ ТБА) и трибутиламина (ТБА) [10]. Причем соль (ГХ ТБА) является катализатором разложения дибутилацетата, а ТБА – ингибитором обратного процесса образования дибутилацетата из бутанола и винилбутилового эфира. Соотношение компонентов каталитической системы должно быть в строго определенном мольном соотношении (соль:амин, как 1:2÷3) и в общем количестве в пределах 2,5–5,0 % от массы дибутилацетата. Содержание ГХ ТБА должно обеспечивать кислотное число в реакционной массе на уровне 1,5–5,0 мгКОН/г (что соответствует относительному содержанию ГХ ТБА в каталитической системе 0,6–2,0 %), а содержание ТБА должно обеспечивать значение щелочного числа 3–8 мгКОН/г (относительное содержание ТБА 1–3 %). При этом необходимым условием является превышение щелочного числа над кислотным примерно на 2 мгКОН/г, иначе процесс разложения будет обратимым и отгона смеси бутанол-винилбутиловый эфир (температура в парах 90–110 °С, преимущественно 100–105 °С) не будет. Увеличение содержания кислых соединений выше оптимального ведет к нарушению состава каталитической системы и протеканию обратного процесса образования дибутилацетата. При этом требуемого отгона либо нет, либо при перегреве отгоняется дибутилацетат (температура паров выше 120 °С).



Для обеспечения оптимальной скорости отгона целевой смеси необходимо поддерживать температуру реакционной массы в пределах 165–175 °С, что приводит к частичному уносу ТБА (примерно 5 % от загруженного количества). После окончания отгона к оставшемуся кубу добавляют ТБА для компенсации его потерь, очередную порцию дибутилацетата и процесс дезалкоксилирования продолжают. Кубовый остаток может быть использован многократно (в эксперименте его активность сохранялась не менее 50 опытов), пока он содержит компоненты каталитической системы в необходимой пропорции, имеет щелочную среду и является подвижным.

Количество каждого отгона замеряли, а его состав контролировали газохроматографическим анализом (обычный состав: 40–46 % бутанола, 40–52 % винилбутилового эфира, 2–9 % дибутилацетала). Для исключения возможности протекания обратной реакции в сборник отгонов добавляли прокаленный поташ. Разделение смеси указанного состава проводили в лабораторных условиях непрерывной ректификацией на стеклянной колонке ($D = 15$ мм; $H = 120$ мм), заполненной одновитковой стеклянной насадкой (насадка Фенски). Режим работы колонки: давление – атмосферное; температура куба – 95–120 °С; температура верха – 93–100 °С; флегмовое число – 1. Указанный режим работы обеспечивает получение с верха колонки отгона смеси состава винилбутиловый эфир:бутанол как 90:10 (близкому к составу азеотропа 92,4:7,6 % масс.) и исчерпывание винилбутилового эфира из куба колонны (остаточное содержание не более 0,1 %). Кубовый остаток состоит в основном из смеси дибутилацетала и бутанола, который подвергают разделению на стационарном узле стадии выделения дибутилацетала с возвратом бутанола на стадию синтеза дибутилацетала. Необходимым условием при проведении ректификации является добавка в куб колонки прокаленного поташа в количествах 1–2 % от массы кубовой жидкости для обеспечения поддержания щелочной среды и предотвращения не только обратной реакции – образования дибутилацетала из бутанола и винилбутилового эфира, но и исключения разложения винилбутилового эфира до ацетальдегида и бутанола по схеме:



С целью доведения качества винилбутилового эфира до содержания основного вещества не менее 99,5 % полученный азеотропный отгон очищали от бутанола экстракцией последнего этиленгликолем или водой. При использовании фильтрованной воды (щелочное число ~0,2мгКОН/г) для достижения необходимого минимального содержания бутанола требуется в два-три раза большее число промывок (не менее 12), чем в случае этиленгликоля и, кроме того, целевой продукт увлажняется, что требует введения дополнительной стадии осушки. При использовании этиленгликоля, взятого в весовом соотношении азеотропный отгон:этиленгликоль как 1:0,5 при температуре 20–25 °С,

достаточно пятикратной промывки. При времени каждой промывки 0,5 часа и последующего отстоя 1 час с последним завершающим отстоем 8 часов стабильно обеспечивается получение винилбутилового эфира с содержанием основного вещества после дистилляции не менее 99,5 % (в основном 99,6–99,7 %). Увеличение количества промывок более 5, хотя и продолжает незначительно снижать содержание бутанола в сырце, экономически и технологически не целесообразно. Этиленгликоль после экстракции подвергают регенерации с отпаркой примесей винилбутилового эфира и бутанола с последующим их использованием в процессе, а этиленгликоль с содержанием основного вещества не менее 99,5–99,7 % используется вновь на стадии экстракции. В производственных условиях стадию экстракции технически возможно и экономически целесообразно осуществить непрерывным способом на пульсационной колонне, что обеспечит значительное снижение количества этиленгликоля за счет увеличения эффективности экстракции.

После очистки от бутанола полученный винилбутиловый эфир-сырец хранят в атмосфере сухого азота с добавкой в качестве стабилизатора 0,5–1,0 % твердого едкого кали. Дистилляцию продукта необходимо производить непосредственно перед полимеризацией. В лабораторных условиях перегонку винилбутилового эфира проводили на стандартной дистилляционной установке, снабженной небольшим (15 см) елочным дефлегматором, в атмосфере азота. В куб добавляли твердый КОН – 1 % масс. от загрузки сырца. Целевой продукт обычно нацело отгоняется в интервале 92–93 °С с качеством: содержание основного вещества 99,5–99,7 %, бутанола – 0,15–0,25 %, дибутилацетала – 0,01 %. Кубовый остаток после накопления высококипящих примесей из-за сложного состава последних рекомендуется направлять на сжигание.

Таким образом, разработана технология получения винилбутилового эфира дезалкокисированием дибутилацетала в присутствии каталитической системы (смесь трибутиламина и его гидрохлорида) с отгонкой азеотропа: винилбутиловый эфир – бутанол, экстракцией бутанола этиленгликолем с последующей дистилляцией маточника и получением целевого продукта с качеством, обеспечивающим синтез загрузочной присадки «Винипол», отвечающей требованиям ТУ. Перегонкой экстракта выделяют бутанол и этиленгликоль, первый возвра-

щают на стадию синтеза дибутилацетата, а второй – на стадию экстракции. Изучены условия реакции дезалкоксилирования и их влияние на показатели продукта. Предложенная технология является малоотходной и стабильно обеспечивает получение винилбутилового эфира заданного качества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дезалкоксилирование дибутилацетальдегида в присутствии трибутилбензиламмоний хлорида.

В реактор, снабженный каплеотбойником (елочная насадка длиной 15 см), нисходящим холодильником и термометром, загружают 26,9 г (0,15 моля) дибутилацетальдегида, 0,19 г (0,0006 моля, 0,7 % масс. к ацеталу) трибутилбензиламмоний хлорида и смесь нагревают при температуре 160–180 °С в течение 6–10 часов. В процессе нагрева отгоняют 26,5 г конденсата с т. кип. 90–110 °С. Фракционированием конденсата получают 24,7 г смеси винилбутиловый эфир-бутанол (т. кип. 90–104 °С) и 1,7 г непрореагировавшего дибутилацетата (т. кип. 90–92 °С при 25 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4086, d_4^{20} 0,8490. Лит. данные [4]: т. кип. 90–90,5 °С при 26 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4031, d_4^{20} 0,8514). Легкокипящую фракцию экстрагируют водой (20 мл, рН 8,5), эфирный слой сушат поташом и перегоняют над твердой щелочью. Результаты замены экстрагента воды на этиленгликоль приведены ниже. Получают 14,4 г винилбутилового эфира с константами, отвечающими литературным [4]. Выход 93,0 % при конверсии ацетата 93,3 %. Увеличение количества катализатора с 0,7 до 5,6 % масс. уменьшают длительность процесса до 6 часов, а выход и конверсия возрастают до 99,0 % и 98,9 %, соответственно. Дальнейшее увеличение количества катализатора не эффективно. Снижение температуры дезалкоксилирования ниже 160 °С сопровождается увеличением времени реакции.

Дезалкоксилирование дибутилацетальдегида в присутствии каталитической системы гидрохлорид трибутиламина – трибутиламин.

В реактор установки, аналогичной вышеописанной, загружают 143,46 г дибутилацетата и 3,6 г (2,5 % от веса дибутилацетата) смеси гидрохлорида трибутиламина и трибутиламина в мольном соотношении 1:2,5. Реакционную массу нагревают при температуре 165–175 °С, постоянно отгоняя продукты разложения дибутилацетата, представляющие собой смесь винилбутилового эфира, бутанола и дибутилаце-

тата в весовом соотношении 53÷57:40÷42:3÷3,5, соответственно. Температуру отгона поддерживают в интервале 96–105 °С. Выделение винилбутилового эфира ведут аналогично вышеописанному. Выход целевого продукта с константами, отвечающими литературным, составляет 98,3 % на конвертированный дибутилацеталь при конверсии последнего 96,2 %. После отгона продуктов разложения на оставшийся кубовый остаток загружают новую порцию дибутилацетата, проверяют содержание компонентов каталитической системы (количество 3,2 % масс. от веса загружаемого дибутилацетата, при мольном соотношении гидрохлорид трибутиламина:трибутиламин как 2,5:1) и операцию разложения повторяют. При первых шести повторных опытах добавления трибутиламина не требуется, а выход и конверсия идентичны первому опыту. При цикле операций более шести на одной каталитической системе для поддержания высокой конверсии и выхода целевого продукта возникает необходимость корректировки состава катализатора путем периодического введения трибутиламина в количестве 5 % масс. от его исходного содержания.

Экстракция этиленгликолем фракционированного отгона продуктов разложения дибутилацетата.

В реактор, снабженный мешалкой и термометром, загружают 333,85 г отгона продуктов разложения дибутилацетата после его предварительного фракционирования (его средний состав, % масс.: винилбутиловый эфир – 89,9–91,1; бутанол – 8,2–9,2; дибутилацеталь – 0,01–0,04; не идентифицированные высококипящие примеси – 0,6–1,1) и 151,62 г этиленгликоля. Смесь интенсивно перемешивают в течение 10 минут при комнатной температуре и сливают в делительную воронку. После отстоя в течение 30 минут слои разделяют. Эфирный слой (верхний) возвращают в реактор, а нижний сливают в сборник этиленгликолевого экстракта. Операцию экстракции в реакторе повторяют пять раз, приливая каждый раз свежую порцию этиленгликоля в том же количестве. Последний пятый отстой разделяется относительно медленно, поэтому время его отстоя должно быть не менее 6–8 часов. Получают 278,43 г винилбутилового эфира-сырца (среднего состава в пределах % масс.: винилбутиловый эфир – 97,8–99,2; бутанол – 0,1–0,2; дибутилацеталь – 0,01–0,05; не идентифицированные высококипящие приме-

си – 0,3–0,6; этиленгликоль – 0,3-отсутствие) и 834,6 г этиленгликолевого экстракта (среднего состава в пределах % масс.: этиленгликоль – 94,7–95,6; винилбутиловый эфир – 0,5–1,1; бутанол – 3,3–4,0; не идентифицированные примеси – 0,2–0,3). Состав сырца обеспечивает при перегонке гарантированное получение винилбутилового эфира требуемого качества (не менее 99,5 %). Этиленгликолевый экстракт разделяют либо отпаркой легкокипящих примесей с возвратом их в процесс, а отпаренный этиленгликоль на стадию экстракции, либо после накопления высококипящих примесей в многократно использованном этиленгликоле фракционной перегонкой с возвратом этиленгликоля на стадию экстракции.

Внимание! Для обеспечения безусловного и стабильного протекания всех процессов в качественном и количественном отношении необходим постоянный контроль и поддержание щелочного числа реакционных масс на уровне не менее 2,3 мг КОН/г.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ускач, Я. Л. Разработка технологии получения олигомеров поливинилбутилового эфира (винипола) / Я. Л. Ус-

кач, С. Б. Зотов, Ю. В. Попов, М. Н. Кострюкова // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2 (62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – С. 36–40. (Сер. Химия и технология элементо-органических мономеров и полимерных материалов. Вып. 7).

2. Schildknecht, C. E. Vinyl alkyl ethers / C. E. Schildknecht, A. O. Zoss, C. Mckinley // Industrial & Eng. Chem. – 1947. – V. 39. – № 2. – P. 180–186.

3. Шильдкнехт, К. Мономеры / К. Шильдкнехт. – М.: Ин. лит., 1960. – 126 с.

4. Шостаковский, М. Ф. Простые виниловые эфиры / М. Ф. Шостаковский. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – 278 с.

5. Вацулик, П. Химия мономеров / П. Вацулик. – М.: Ин. лит., 1960. – Т. 1. – 296 с.

6. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии / Вейганд-Хильгетаг; пер. с нем. – М.: Химия, 1968. – 944 с.

7. Яновская, Л. А. Химия ацеталей / Л. А. Яновская и др. – М.: Наука, 1975. – 217 с.

8. Лавров, В. И. Получение бутилвинилового эфира и бутанола каталитическим пиролизом дибутилацетала / В. И. Лавров, Л. Н. Паршина, М. К. Жумаева, В. И. Григоренко, Б. А. Трофимов // Журнал прикладной химии. – 1985. – Т. 58. – № 2. – С. 457–459.

9. Пат. 2144021 РФ, МПК С 07. Способ получения винил-н-бутилового эфира / Богач Е. В., Руднев Ю. П., Ефанов В. А., Жук Р. В., Ускач Я. Л., Оленин В. И., Рубежанский В. И. – 1998. // Оpubл. Бюл. № 1, 2000.

10. Пат. 2179967 РФ, МПК С 07. Способ получения винил-н-бутилового эфира / Ускач Я. Л., Жук Р. В., Кострюкова М. Н., Мильготин И. М., Ратников С. Н. – 2000. // Оpubл. Бюл. № 6, 2002.

Ya. L. Uskach, S. B. Zotov, Yu. V. Popov, M. N. Kostrukova

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF RECEPTION VINYL BUTYL ETHER

Volgograd State Technical University
JSC Chimprom Volgograd

Abstract. The technology of production vinyl butyl ether dezalkoksylation of dibutylacetal at presence of the catalyst system (tributylamin and its hydrochloride) is developed with distillation azeotrop of vinyl butyl ether - butanol, extraction butanol of ethylenglicol with distillation mothers solution and produce product with the quality providing stable synthesis of an additive «vinipol», meeting the demanded requirements. Conditions of reaction dezalkoksylation and their influence on parameters of a product are studied.

Keywords: vinilbutyl ether, technology, dezalkoksylation of dibutylacetal.

УДК 547.26

А. И. Рахимов, О. В. Вострикова

ПОЛИФТОРАЛКИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

Волгоградский государственный технический университет
E-mail: organic@vstu.ru

Полифторалкилированием 1-адамантола полифторалкилхлорсульфитами в щелочной среде и реакцией 1-бромадамантана с алкоголятом полифторированного спирта получены полифторалкиловые эфиры 1-адамантола. Обсуждены возможные механизмы данных реакций.

Ключевые слова: 1-адамантанол, полифторалкилхлорсульфит, полифторалкиловые эфиры 1-адамантола.

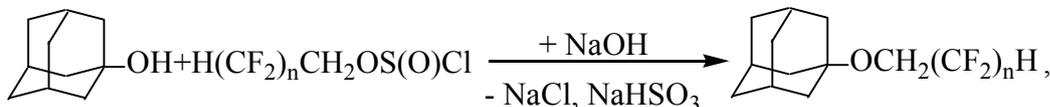
Полифторалкиловые эфиры предельных первичных одноатомных спиртов [1] и бензиловых спиртов [2] получают с выходом до 90 % каталитической реакцией (катализ ДМФА) с полифторалкилхлорсульфитами. В отличие от вто-

ричных алифатических спиртов, которые не вступают в эту реакцию, циклогексильный спирт реагирует с полифторалкилхлорсульфитами с образованием полифторалкилциклогексильных эфиров [3].

Авторами изучено два метода синтеза полифторалкиловых эфиров 1-адамантола – реакцией полифторалкилхлорсульфитов с 1-адамантолом и реакцией 1-бромадамантана с алколятом полифторированного спирта.

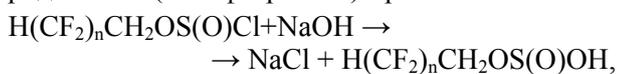
В отличие от работ [1–3] реакцию полифтор-

алкилхлорсульфитов с 1-адамантолом проводили в щелочной среде. Взаимодействием 1-адамантола с 2,2,3,3-тетрафторпропилхлорсульфитом и 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилхлорсульфитом в среде диоксана были получены соответствующие простые эфиры:



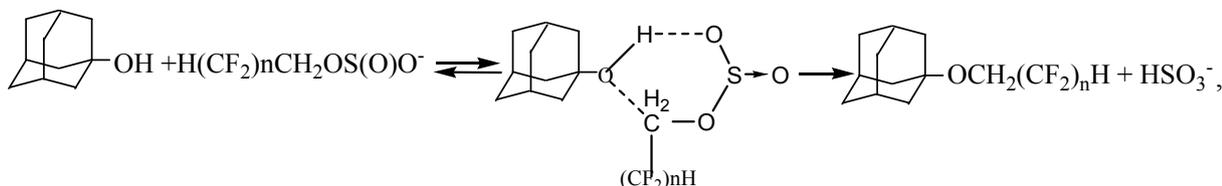
где $n = 2, 4$.

В отличие от каталитической (катализ ДМФА) реакции спиртов с полифторалкилхлорсульфитами, в щелочной среде прежде всего происходит взаимодействие гидроксида натрия с хлорангидридом моно(полифторалкил)сернистой кислоты:



где $n = 2, 4$.

В реакционной среде возникает в результате диссоциации самой кислоты или ее натриевой соли анион моно(полифторалкил)сернистой кислоты, который взаимодействует с гидроксильной группой 1-адамантола с образованием шестичленного комплекса, трансформируясь в полифторалкиловый эфир 1-адамантола с выбросом бисульфитного аниона:

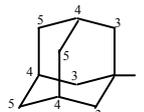
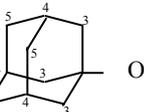


где $n = 2, 4$.

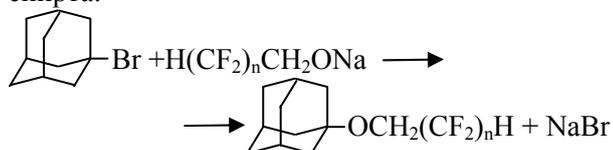
Выход полифторированных эфиров составляет 76 %. Синтезированные эфиры представляют собой прозрачные жидкости, перегоняющиеся при пониженном давлении. Состав и

строение полученных соединений доказаны данными элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопией. Данные ПМР-спектров представлены в таблице.

ПМР-спектр 1-адамантилалкиловых эфиров Ad – O – CH₂(CF₂)_nH

Соединение	Химический сдвиг, δ, м.д.					КССВ, Гц		
	1	2	3	4	5	J _{НСF}	J _{НСCF}	J _{НСН}
 $\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$	5.78 т.т.	3.64 т.	1.56 с.	2.12 с.	1.66 с.	52	6	12
 $\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$	5.84 т.т.	3.74 т.	1.56 с.	2.12 с.	1.68 с.	52	6	12

По второму методу синтез осуществляли, используя классический подход для синтеза смешанных простых эфиров, используя 1-бромадамантан и алколяты полифторированного спирта:



где $n = 2$.

Эта реакция, как и в случае третичных алкил(циклоалкил)галогенидов, идет по механизму S_N1 замещения. Выход эфира составляет 73 %.

В ИК-спектрах синтезированных адамантилалкиловых эфиров наблюдается очень сильное поглощение в области 2916 см⁻¹, приписываемое валентным колебаниям метиленовой и ме-

тиновой групп, и сильное поглощение в области 1124 см^{-1} – области поглощения связи углерод-кислород в простых эфирах.

В ПМР-спектрах 1-(2,2,3,3-тетрафторпропилокси)адамантиана и 1-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)адамантиана наблюдаются характерные сигналы протонов адамантианового фрагмента [4]: β -протоны (δ 1,56 м.д.) и δ -протоны (δ 1,68 м.д.) в виде узких сигналов с общей интегральной интенсивностью, соответствующей двенадцати протонам. Сигнал γ -протонов имеет вид широкого пика с химическим сдвигом 2,12 м.д. и интегральной интенсивностью, соответствующей трем протонам. Сигнал протонов метиленовой группы полифторалкильного фрагмента имеет вид триплета с химическим сдвигом центрального пика 3,64 и 3,74 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия $J_{\text{НСН}}$ 12 Гц и интегральной интенсивностью, соответствующей двум протонам. Сигнал протона гидродиформетильной группы представляет собой триплет с химическим сдвигом центрального пика 5,78 и 5,84 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия $J_{\text{НССФ}}$ 6 Гц и интегральной интенсивностью, соответствующей одному протону.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры записаны на приборе “Spekord-M82”. Спектры жидких веществ снимали в тонком слое (жидкая пленка), призмы из бромида калия.

ПМР-спектры регистрировали на спектрометре “Tesla BS487”, рабочая частота – 100 МГц; внутренний стандарт – тетраметилсилан; растворители – четыреххлористый углерод.

Синтез 1-(2,2,3,3-тетрафторпропилокси)адамантиана (I).

а) В трехгорлый реактор, снабженный механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 20 мл диоксана, 3,0 г (0,02 моль) 1-адамантиола и 0,8 г (0,02 моль) гидроксида натрия. Затем при интенсивном перемешивании добавляют 4,3 г (0,02 моль) 2,2,3,3-тетрафторпропилхлорсульфита. После чего реакционную массу нагревают до 60–70 °С и выдерживают при этой температуре 5–6 часов. Затем реакционную массу охлаждают и фильтруют. Растворитель отгоняют при атмосферном давлении, а остаток – под вакуумом. Получают 4,04 г 1-(2,2,3,3-тетрафторпропилокси)адамантиана. Выход 76 %. $T_{\text{кип}}$ 86 °С/2 мм рт. ст., n_D^{20} – 1,4440.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2916 с., 2856 с., 2984 сл., 2360 ср., 1668 ср., 1500 ср., 1456 ср., 1404 ср., 1350 ср., 1308 ср., 1180 с., 1124 с., 1108 ср., 1044 ср., 948 ср., 784 ср., 760 сл., 736 сл., 708.

б) В трехгорлый реактор, снабженный механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 19,8 г (0,150 моль) 2,2,3,3-тетрафторпропанола, к которому при перемешивании прибавляют порциями 1,2 г (0,052 моль) металлического натрия. К полученному алкоголю прибавляют раствор 10,7 г (0,050 моль) 1-бромадамантиана в 20 мл бензола. Выдерживают реакционную массу при кипении бензола в течение 6 часов. После чего осадок отфильтровывают, растворитель и избыток спирта отгоняют при атмосферном давлении, остаток перегоняют в вакууме. Выход (I) 9,4 г (73 %). $T_{\text{кип}}$ 85,5–86 °С/2 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4442.

Синтез 1-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)адамантиана (II).

Синтез проводят по методике а). Берут: 3,0 г (0,02 моль) 1-адамантианола, 0,8 г (0,02 моль) гидроксида натрия, 20 мл диоксана и 6,3 г (0,02 моль) 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилхлорсульфита. Получено 5,50 г 1-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)адамантиана. Выход 76 %. $T_{\text{кип}}$ 106 °С/2 мм рт. ст., n_D^{20} – 1,4233.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2916 с., 2860 с., 2690 сл., 2352 ср., 1656 сл., 1508 ср., 1450 ср., 1400 ср., 1380 ср., 1300 ср., 1168 с., 1172 с., 1068 ср., 1040 ср., 976 ср., 812 ср., 768 ср., 700 сл., 664 ср.

Таким образом, разработан синтез полифторированных эфиров 1-адамантианола реакцией полифторалкилхлорсульфитов с 1-адамантианолом с выходом 76 % и реакцией нуклеофильного замещения брома в 1-бромадамантиане на полифторалкоксильную группу (выход 73 %).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимов, А. И. Особенности катализа реакции полифторалкилхлорсульфитов с предельными одноатомными спиртами / А. И. Рахимов, А. В. Налесная, Р. В. Фисечко // Журнал общей химии. – 2008. – Т. 78. – Вып. 11. – С. 1842–1848.
2. Рахимов, А. И. Реакция полифторалкилхлорсульфитов с бензиловыми спиртами / А. И. Рахимов, Р. В. Фисечко // Журнал общей химии. – 2007. – Т. 77. – Вып. 10. – С. 1750–1751.
3. Рахимов, А. И. Новый метод синтеза полифторалкилциклогексильных эфиров / А. И. Рахимов, Р. В. Фисечко // Журнал общей химии. – 2008. – Т. 78. – Вып. 2. – С. 338–339.
4. Багрий, Е. И. Адамантины / Е. И. Багрий. – М.: Наука, 1989. – 290 с.

A. I. Rakhimov, O. V. Vostrikova

POLYFLUOROALKYLATION OF ADAMANTINE COMPOUNDS

Volgograd State Technical University

Abstract. Polyfluoroalkyl 1-adamantanol ethers are obtained by polyfluorochlorosulfites polyfluoroalkylation of 1-adamantanol or by polyfluoroalcoholate polyfluoroalkylation of 1-bromoadamantane. Yields of polyfluoroalkyl ethers are equal 76%. Mechanisms of reactions were shown.

Keywords: 1-adamantanol, polyfluorochlorosulfites, polyfluoroalkyl 1-adamantanol ethers.

УДК 547.26'122.05

A. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, До Зыонг Фыонг Тхао

СИНТЕЗ АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ СПИРТОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

Реакцией полифторалкилхлорсульфитов с аллиловым спиртом, катализируемой N,N-диметилформамидом, получены аллиловые эфиры 1,1,3-тригидроперфторпропанола и 1,1,5-тригидроперфторпентанола.

Ключевые слова: аллиловый спирт, полифторалкилхлорсульфит, катализ, n,n-диметилформамид, 1,1,3-тригидроперфторпропанол, 1,1,5-тригидроперфторпентанол, аллиловый эфир октафторпентанола, аллиловый эфир додекафторгептанола.

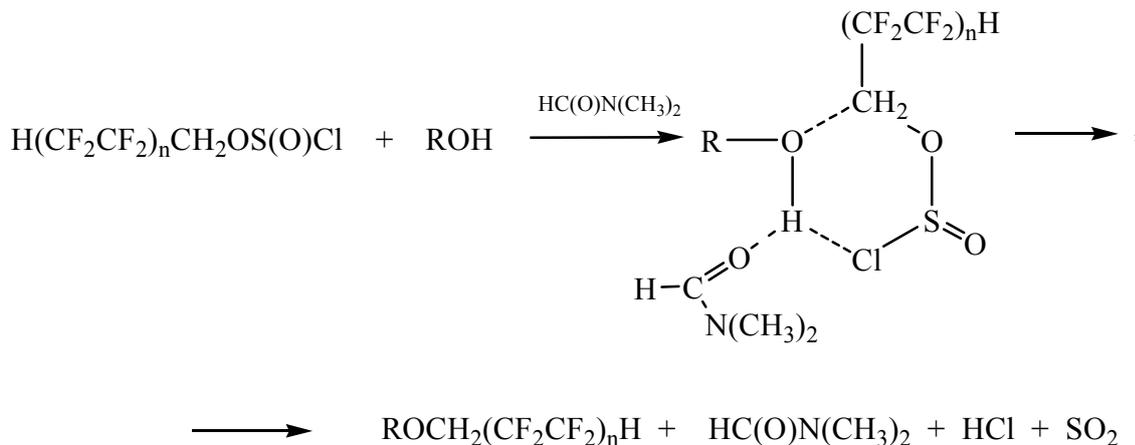
Известен метод получения аллиловых эфиров полифторированных спиртов взаимодействием аллилиодида и аллилбромидов с алкоголями калия [1]. Этим методом 3-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафтор)пентокси-1-пропен получен с выходом 54–62 %. Недостатками этого метода является трудность получения гомогенной реакционной системы, что снижает выход продукта, а также необходимость удаления осадка – иодида (бромидов) калия.

Ранее на кафедре органической химии Волгоградского государственного технического университета разработан метод получения эфиров полифторированных спиртов формулы

$H(CF_2CF_2)_nCH_2OR$ (R = алкил, циклогексил, полифторалкил, фенил, бензил) из соответствующих спиртов и полифторалкилхлорсульфитов в присутствии катализатора N,N-диметилформамида (ДМФА) [2–4].

Известно [2, 4], что каталитическая реакция (катализ ДМФА) спиртов с полифторалкилхлорсульфитами идет через промежуточное образование циклического комплекса.

Целью исследования является выяснение влияния длины перфторуглеродной цепи и наличия непредельной (аллильной) группы на протекание реакции, включающей структуру комплекса, содержащего непредельную группу:



где $n = 2, 4$; $R = CH_2CH=CH_2$.

В связи с тем, что комплекс образуется с участием ассоциата спирта, ДМФА и полифторалкилхлорсульфита, реакцию проводили в две

стадии. На первой стадии при температуре $-10 \div -5$ °C создавали условия образования комплекса взаимодействием полифторалкилхлор-

сульфита с ассоциатом аллиловый спирт–ДМФА (молярное соотношение (1–1.1) : 1: 0.05 соответственно) в хлороформе. Структура комплекса была ранее изучена методом ЯМР-спектроскопии [2, 4], который показал, что электроноакцепторные группы в молекуле спирта способствуют его образованию. Однако каталитическая реакция низших спиртов, в том числе аллилового спирта, ранее не исследовалась.

Особенностью проводимой реакции на второй стадии является связывание карбонатом калия следового количества влаги в аллиловом спирте и в сухом воздухе, которым отдуваются хлористый водород и диоксид серы, выделяющиеся при распаде комплекса. Кроме того, карбонат калия связывает часть выделяющегося хлористого водорода, что позволяет сохранить двойную связь в образующемся аллиловом эфире. Вторую стадию проводили при температуре 30 °С в течение 6 часов.

Так как аллиловый спирт очень гигроскопичен, а полифторалкилхлорсульфиты легко разлагаются в присутствии следовых количеств влаги, выход аллиловых эфиров без использования карбоната калия невысок (около 10 %); кроме того, эфир загрязнен трудноотделяемым полифторированным спиртом – продуктом гидролиза хлорсульфита. Введение мелкорасчетного порошка безводного карбоната калия позволило повысить выход эфира до 27–51 %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H (300 МГц) снимали на приборе «Varian Mercury-300» в CDCl_3 и CCl_4 , внутренний стандарт – тетраметилсилан. ИК-спектры снимали на приборе «Spekord – M82» в тонком слое (жидкая пленка). Структура полученных соединений доказана методом ЯМР ^1H -спектроскопии: в спектрах фрагмент $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2$ присутствует в виде триплета триплетов (хим. сдвиг 5,803 м.д. для $n = 2$ и 6,017 м.д. для $n = 3$) и триплета (хим. сдвиг 4,285 м.д. для $n = 2$ и 3,931 м.д. для $n = 3$), протоны аллильной группы при двойной связи присутствуют в виде мультиплетов (хим. сдвиг 5,894 м.д. и 5,296 м.д.). Двойная $\text{C}=\text{C}$ связь проявляется в ИК-спектре в виде сильной полосы поглощения с 1666 cm^{-1} .

3-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафтор)пентокси-1-пропен (I) (аллиловый эфир октафторпентанола)

$\text{HC}^1\text{F}_2\text{C}^2\text{F}_2\text{C}^3\text{F}_2\text{C}^4\text{F}_2\text{C}^5\text{H}_2\text{OC}^6\text{H}_2\text{C}^7\text{H}=\text{C}^8\text{H}_2$. В трехгорлый реактор, снабженный термометром, обратным холодильником и капилляром для подачи воздуха, поместили раствор в 10 мл хлороформа 2,26 г (0,0389 моль) аллилового спирта в смеси с 0,15 мл (0,0019 моль) ДМФА и 1 г K_2CO_3 , охладили до -10 °С и дозировали при этой температуре 13,0 г (0,0413 моль) 1,1,5-тригидроперфторпентилхлорсульфита. Затем нагрели реакционную смесь до 30 °С и при продувке осушенным воздухом выдерживали 5 ч. После отделения от осадка и отгонки растворителя и непрореагировавшего спирта продукт перегоняли в вакууме. Получили 2,93 г (27,7 %) 3-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафтор)пентокси-1-пропена, т. кип. 110 °С (25 мм рт. ст.), n_{D}^{20} 1.4030, d_{20}^4 1,4218.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1144 (C-O-C), 1168 (CF_2), 1420, 1666 (C=C), 2878 (CH_2 -O), 2938, 2902 (CH_2 , CH), 3046сл (CHF_2).

ЯМР ^1H - спектр, δ , м.д., (J, Гц): (H^1) 5,803 тт (51,6, 5,4); (H^5) 4,285 т (14,1); (H^6) 4,46 д (26,7); (H^7) 5,894 мультиплет; (H^8) 5,296 мультиплет.

3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафтор)гептокси-1-пропен (II) (аллиловый эфир додекафторгептанола) $\text{HC}^1\text{F}_2\text{C}^2\text{F}_2\text{C}^3\text{F}_2\text{C}^4\text{F}_2\text{C}^5\text{F}_2\text{C}^6\text{F}_2\text{C}^7\text{H}_2\text{OC}^8\text{H}_2\text{C}^9\text{H}=\text{C}^{10}\text{H}_2$. Получали аналогично (I). Выход 51,6 %, т.кип. 97 °С (20 мм рт. ст.), n_{D}^{20} 1,3535, d_{20}^4 1,4816.

ЯМР ^1H - спектр, δ , м.д., (J, Гц): (H^1) 6,017 тт (51,6, 5,1); (H^7) 3,931 т (14,1); (H^8) 4,39 д (22,5); (H^9) 5,814 мультиплет; (H^{10}) 5,259 мультиплет.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимов, А. И. Синтез аллиловых эфиров полифторированных спиртов / А. И. Рахимов, Е. В. Шурубцова, Н. А. Сторожакова // Журнал общей химии. – 2007. – Вып. 2. – С. 345–346.
2. Рахимов, А. И. Реакция полифторалкилхлорсульфитов с бензиловыми спиртами / А. И. Рахимов, Р. В. Фисечко // Журнал общей химии. – 2007. – Т. 77. – Вып. 10. – С. 1750–1751.
3. Рахимов, А. И. Новый метод синтеза полифторалкилциклогексильных эфиров / А. И. Рахимов, Р. В. Фисечко // Журнал общей химии. – 2008. – Т. 78. – Вып. 2. – С. 338–339.
4. Рахимов, А. И. Особенности катализа реакции полифторалкилхлорсульфитов с предельными одноатомными спиртами / А. И. Рахимов, А. В. Налесная, Р. В. Фисечко // Журнал общей химии. – 2008. – Т. 78. – Вып. 11. – С. 1842–1848.

A. I. Rakhimov, A. V. Miroshnichenko, Do Duong Phuong Thao
SYNTHESIS OF POLYFLUOROALCOHOLS ALLILYC ETHERS

Volgograd State Technical University

Abstract The 1,1,3-trihydroperfluoropropanols and 1,1,5-trihydroperfluoropentanol allylic ethers were obtained by reaction of polyfluoroalkylchlorosulfites with allylic alcohol in presence of catalyst – N,N-dimethylformamide.

Keywords: allylic alcohol, polyfluoroalkylchlorosulfites, catalyze, N,N-dimethylformamide, 1,1,3-trihydroperfluoropropanol, 1,1,5-trihydroperfluoropentanol, 1,1,3-trihydroperfluoropropanols allylic ether, 1,1,5-trihydroperfluoropentanol allylic ether.

УДК 541: 64

Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ БЕНТОНИТА ПОЛИФТОРИРОВАННЫМИ СПИРТАМИ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

Проведена адсорбция полифторированных спиртов $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ ($n=2-5$) бентонитом. Показано, что количество сорбированных спиртов увеличивается в ряду от $n = 2$ к $n = 5$.

Ключевые слова: бентонит, адсорбция, полифторированные спирты.

В настоящее время одним из наиболее эффективных путей разработки новых типов конструкционных материалов становится создание гибридных полимернеорганических нанокомпозиций. Сочетая в себе характеристики органических и неорганических систем, такие структуры имеют большой потенциал при разработке материалов с разнообразными сочетаниями физико-механических и эксплуатационных характеристик [1]. Из всего многообразия существующих в природе слоистых алюмосиликатов перспективным наполнителем полимеров является бентонит, содержащий в среднем 70–95 % монтмориллонита, способного в определенных условиях расслаиваться на отдельные пластины толщиной порядка 1 нм и диаметром до нескольких сотен нм [1–3]. Именно такое высокодисперсное состояние с ярко выраженной анизотропией формы должно быть особенно эффективным армирующим элементом при введении в полимеры.

Модификация поверхности глины позволяет, во-первых, разрушить агломераты, образованные в результате слипания отдельных кристаллитов слоистого алюмосиликата. Во-вторых, сформировать в результате адсорбции полифторированных спиртов (ПФС) органотфильные слои, снижающие поверхностную энергию на границе раздела фаз и тем самым способствующие проникновению макромолекул полимеров в межплоскостные пространства глины. В-третьих, достичь такого уровня адгезионного взаимодействия на поверхности наполнителя,

который необходим для создания высоких физико-механических характеристик конечного материала [1, 3]. Известно, что полярные адсорбаты (вода, спирты, амины) способны внедряться в структуру слоистых алюмосиликатов, значительно увеличивая расстояние между слоями вплоть до их расслаивания [1]. С этой точки зрения, полярные ПФС представляют несомненный интерес как эффективные модификаторы поверхности бентонита.

С целью гидрофобизации поверхности бентонита и повышения ее сродства к полимерным материалам была проведена адсорбция ПФС типа $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ со степенью теломеризации $n = 2-5$, являющихся отходами производства 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 (ПФС1), применяемого для обработки лазерных дисков [4]. Применение полифторированных соединений весьма перспективно ввиду улучшения гидролитической устойчивости, свето-, термо-, износостойкости и других полезных свойств полимерных материалов благодаря уникальной природе поли- и перфторированных групп [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования был использован бентонит (с преобладанием кальцита), ПФС марки «х.ч.» и абсолютизированный этанол.

Суспензию глины в этаноле гомогенизировали с помощью ультразвукового диспергатора «Prolabo» при частоте 40 кГц и мощности ультразвука 80 %.

ИК-Фурье спектры образцов исходного бентонита и его ПФС-модификаций снимали на приборе «Nicolet-6700», а дериватографические исследования приводили на дериватографе «Q-1000» системы Паулик-Паулик-Эрдей (МОМ, Венгрия).

Десорбция молекул ПФС с поверхности бентонита изучалась в этаноле при 70 °С до нулевой концентрации модификатора в растворе.

Модификация бентонита полифторированными спиртами. Частицы бентонита в количестве 1 г предварительно диспергировали в 30 мл этанола в течение 1 ч. Далее к дисперсии частиц бентонита в этаноле добавляли 0,5 г ПФС в 10 мл этанола и продолжали диспергирование частиц еще в течение 5–30 мин (70 °С). Полученную взвесь бентонитовых частиц в растворе этанола с ПФС промывали трижды этанолом (10 мл). Затем упаривали остатки этанола из модифицированного бентонита и сушили продукт при 80 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные кривые сорбции ПФС на бентоните представлены на рис. 1. Следует отметить ступенчатый вид представленных кривых, что, очевидно, связано с последовательным заполнением межпакетного пространства бентонита адсорбированными молекулами спиртов-теломеров и последующим вытеснением межслоевой воды. Кроме того, кривые сорбции ПФС имеют относительно плавный ход, что свидетельствует о возможном образовании монослоя на поверхности сорбента.

При $\tau = 5$ мин наблюдается интенсивный расход ПФС, который максимален для ПФС2 (количество адсорбата $A=10,91$ % (масс.)), что объясняется небольшим размером перфторалкильной цепочки спирта-теломера и относи-

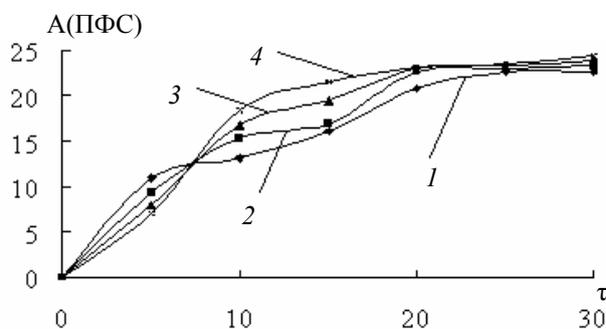


Рис. 1. Кривые сорбции ПФС бентонитом: А(ПФС) – количество сорбированного ПФС (%); τ – время (мин); 1 – ПФС2; 2 – ПФС3; 3 – ПФС4; 4 – ПФС5. Температура 70 °С, мощность ультразвука 80 %

тельной легкостью, по сравнению с более высокомолекулярными ПФС, заполнением межпакетного пространства бентонита. Для спиртов ПФС(3-5) характерна на данном этапе прежде всего сорбция на поверхности минерала, практически не сопровождающаяся проникновением в слоевые галереи бентонита. Количество поглощенного ПФС(3-5) бентонитом на данном временном промежутке составило $A=6,98-9,79$ % (масс.). При анализе ИК-Фурье

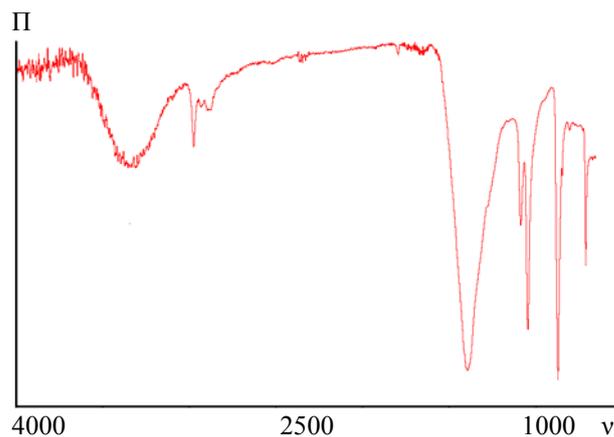


Рис. 2. ИК-Фурье спектр бентонита: П – пропускание (%), ν – волновое число (см⁻¹)

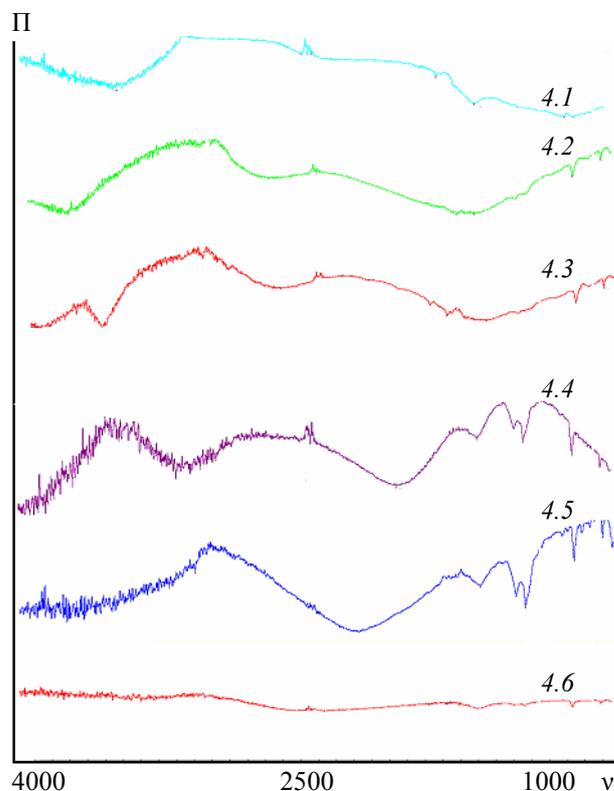


Рис. 3. ИК-Фурье спектры ПФС5-бентонитов с различным содержанием адсорбата А, % (масс.): 4.1 – 6,98; 4.2 – 18,34; 4.3 – 21,54; 4.4 – 23,09; 4.5 – 23,47; 4.6 – 24,33; П – пропускание (%); ν – волновое число (см⁻¹)

спектров ПФС-образцов бентонита данного временного этапа замечено небольшое ослабление интенсивности полос поглощения межслоевой воды (2346–3486 см⁻¹), по сравнению с исходным минералом (рис. 2), и появление валентных колебаний ОН-группы ПФС (3171–3504 см⁻¹), что показано на рис. 3.

Однако на $\tau = 10\text{--}30$ мин характерна совершенно иная картина – количество сорбированного ПФС возрастает в следующем ряду: ПФС5>ПФС4>ПФС3>ПФС2. Анализ значений скоростей сорбции при переходе ПФС(2-5) показывает ее увеличение в 1,1 раза (табл. 1). Такое поведение спиртов-теломеров можно объяснить тем, что более высокомолекулярные спирты лучше удерживаются на поверхности и межплоскостных галереях бентонита за счет большего количества атомов фтора, способных образовывать водородные связи с ОН-группами минерала. Кроме того, увеличение степени теломеризации спирта и, как следствие, повышение его кислотности способствует вытеснению из солей поликремниевых кислот, а также реакции окислов металлов с ПФС, что, в конечном счете, приводит к образованию алкоголятов. ИК-Фурье спектры ПФС-образцов бентонита указанного временного интервала характеризуются значительным изменением интенсивности и, в конечном счете, практически полным исчезновением полос поглощения межслоевой воды и отчетливым появлением валентных колебаний связи С-Ф (1350-1130 см⁻¹). Важным моментом является существенное изменение интенсивности поглощения связи Si-ОН (~1390 см⁻¹) минерала, что согласуется с рядом исследований [1, 3], указывающих на сорбцию на внешних сторонах пластинок и про-

проникновение молекул модификатора в слоевые галереи монтмориллонита (рис. 3).

Время $\tau = 30$ мин является предельным для ПФС(3-5), что, по-видимому, связано с существенным вкладом температуры и частоты ультразвука на процесс сорбции спиртов-теломеров бентонитом. Некоторое стационарное течение кривых сорбции при $\tau = 20\text{--}30$ мин. может быть объяснено формированием органоминеральных комплексов на внешних поверхностях пластин слоевого алюмосиликата, а также образованием би- и полиорганических слоев в пространстве между силикатными пластинами глины.

Указанные выводы подтверждаются данными дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) образцов бентонита и его ПФС-форм. Для термограммы бентонита (рис. 4, а) можно выделить три эндотермических пика, характерных для минералов монтмориллонитовой группы:

- а) 160 °С – выделение гигроскопической и адсорбционной воды;
- б) 350–625 °С – удаление кристаллизационной воды;
- в) 735 °С – удаление гидроксильной и конституционной воды, а также разрушениями в структуре бентонита.

Для термограмм модифицированного бентонита свойственны минимумы в области температур 200–410 °С, характерные для плавления

Таблица 1

Изменение скорости сорбции $V_{\text{сорб}}$ ПФС бентонитом в различные моменты времени

Время, мин.	Тип ПФС			
	ПФС2	ПФС3	ПФС4	ПФС5
	$V_{\text{сорб}}$, %(масс.)/мин	$V_{\text{сорб}}$, %(масс.)/мин	$V_{\text{сорб}}$, %(масс.)/мин	$V_{\text{сорб}}$, %(масс.)/мин
0	0	0	0	0
5	2,182	1,858	1,608	1,396
10	1,306	1,521	1,669	1,834
15	1,076	1,126	1,297	1,436
20	1,040	1,130	1,152	1,155
25	0,903	0,922	0,932	0,939
30	0,753	0,773	0,797	0,811

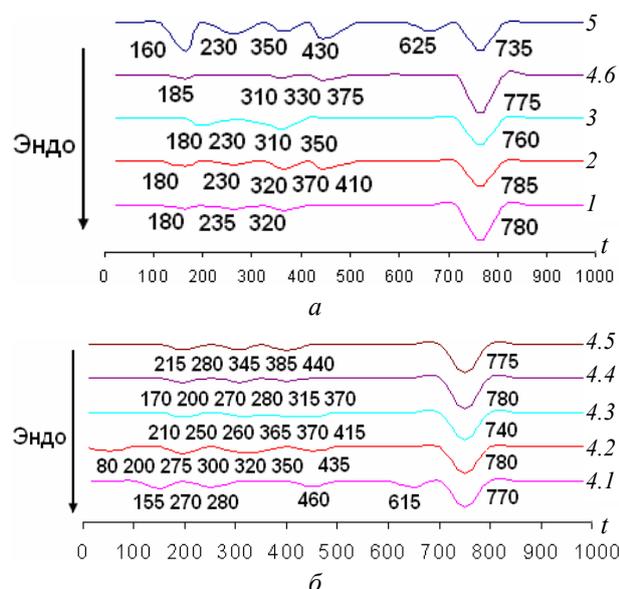


Рис. 4. Термограммы бентонита (5) и его ПФС-образцов с различным содержанием адсорбата А, % (мас.): а) 1 – ПФС2-бентонит (22,58); 2 – ПФС3-бентонит (23,20); 3 – ПФС4-бентонит (23,90); 4.6 – ПФС5-бентонит (24,33); б) 4.1 – ПФС5-бентонит (6,98); 4.2 – ПФС5-бентонит (18,34); 4.3 – ПФС5-бентонит (21,54); 4.4 – ПФС5-бентонит (23,09); 4.5 – ПФС5-бентонит (23,47); t – температура (°С).

ния слабосвязанных молекул спиртов-теломеров и разложения органических соединений, связанных в органоминеральные комплексы (рис. 4).

Из сравнения термограмм бентонита и его ПФС-форм видно, что минимум на 160 °С для немодифицированного бентонита сместился в область 180–185 °С, что свидетельствует об изменении структуры связей воды с бентонитом вследствие внедрения в межслоевое пространство бентонита молекул ПФС (рис. 4) с последующим вытеснением межслоевой воды. Данную закономерность подтверждает исчезновение минимума при 625 °С для модифицированных форм бентонита и смещением в область более высоких температур 760–785 °С минимума на кривых (у немодифицированного бентонита составляет 735 °С), что подтверждает факт сорбции и внедрения в межслоевые прослойки молекул ПФС.

О гидрофобизирующей эффективности ПФС(2-5) свидетельствуют не только данные ИК-Фурье спектроскопии, но и ДТА ПФС-модифицированных бентонитов, полученных в различные моменты времени. Так, у образца бентонита ПФС5 (10 мин) наблюдается полное исчезновение эндоэффекта на 625 °С и существенное температурное смещение других минимумов (рис. 4, б).

Исходя из данных ТГ анализа, можно заключить, что обработанные ПФС образцы содержат меньшее количество сорбированной воды, чем исходный бентонит. Об этом свидетельствуют различия в массопотерях образцов (рис. 5). Потери массы образцов в области 200–700 °С обусловлены наличием в структуре слоистых силикатов органических соединений, адсорбированных на различных активных центрах поверхности. Потери массы в области температур 140–400 °С могут быть частично связаны с наличием органических компонентов, находящихся в свободном или слабосвязанном состоянии. Однако интенсивные потери массы в области температур 600–800 °С для модифицированных форм бентонита свидетельствуют о вхождении молекул ПФС в структуру слоистых силикатов и образовании с ними прочных комплексов, разрушающихся лишь при высоких температурах.

Изучение десорбции молекул ПФС(2-5) с поверхности бентонита позволило выявить, что спирты-теломеры достаточно прочно связываются с минералом. При этом процесс десорбции подтвердил факт существенного влияния

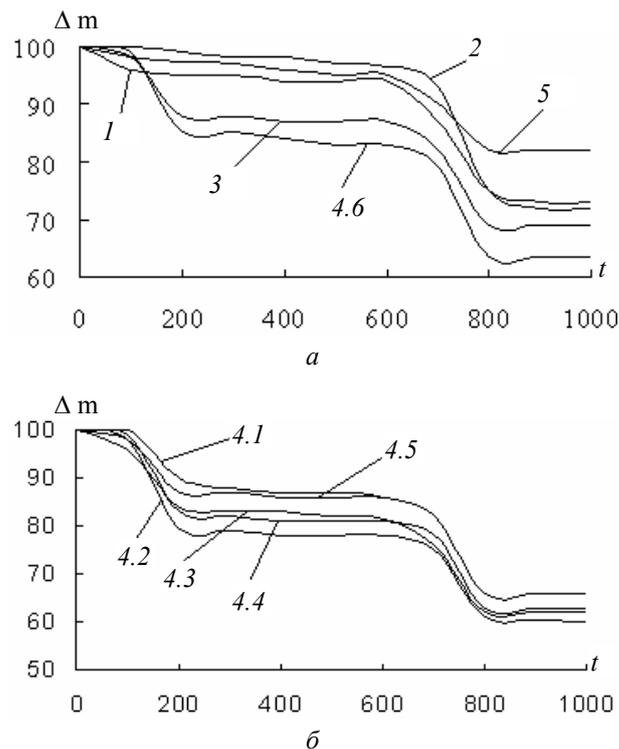


Рис. 5. Потери массы при нагревании бентонита (5) и его ПФС-образцов с различным содержанием адсорбата: а) 1 – ПФС2-бентонит (22,58); 2 – ПФС3-бентонит (23,20); 3 – ПФС4-бентонит (23,90); 4.6 – ПФС5-бентонит (24,33); б) 4.1 – ПФС5-бентонит (6,98); 4.2 – ПФС5-бентонит (18,34); 4.3 – ПФС5-бентонит (21,54); 4.4 – ПФС5-бентонит (23,09); 4.5 – ПФС5-бентонит (23,47); Δm – потери массы (%); t – температура (°С)

длины перфторалкильной цепочки на способность удерживаться на поверхности минерала и в межслоевых пространствах. Скорость десорбции при увеличении степени теломеризации ПФС снижается в 1,44 раза, а адсорбция ПФС5 вообще оказалась необратимой, что согласуется с нулевой скоростью десорбции (табл. 2). Таким образом, скорость сорбции ПФС превышает скорость десорбции фактически в 10 раз.

Таблица 2

Изменение скорости десорбции $V_{\text{десорб}}$ ПФС с поверхности бентонита в различные моменты времени

Время, мин	Тип ПФС			
	ПФС2	ПФС3	ПФС4	ПФС5
	$V_{\text{десорб}}$, %(масс.)/мин	$V_{\text{десорб}}$, %(масс.)/мин	$V_{\text{десорб}}$, %(масс.)/мин	$V_{\text{десорб}}$, %(масс.)/мин
0	0	0	0	0
10	0,036	0,042	0,046	0
20	0,094	0,090	0,071	0
30	0,072	0,061	0,050	0

Таким образом, изучена адсорбция ПФС(2-5) на бентоните и показано, что количество поглощенного ПФС зависит от длины перфторалкильной цепочки спирта-теломера и увеличивается при возрастании числа перфторэтиленовых групп. Данная закономерность подтверждается сравнением значений скоростей сорбции и десорбции спиртов-теломеров с поверхности бентонита.

Показано, что ступенчатый и плавный характер кривых сорбции свидетельствует о возможном образовании монослоя на поверхности сорбента и последовательном заполнении межпакетного пространства бентонита молекулами ПФС. Из результатов ИК-Фурье спектроскопии и дериватографии следует, что происходит вхождение ПФС в слоевые галереи бентонита и образование органоминеральных комплексов.

Обнаруженные закономерности имеют универсальный характер и могут быть использованы не только при получении наноконпозиционных материалов на основе различных поли-

меров, но и при промышленном разделении полифторспиртовых теломерных отходов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Голубева, О. Ю. Слоистые силикаты со структурой монтмориллонита. Получение и перспективы применения для полимерных наноконпозитов / О. Ю. Голубева, В. В. Гусаров // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33. – № 3. – С. 334–340.
2. Савостьянов, А. П. Исследование минералогического состава и физико-химических свойств бентонита Тарасовского месторождения / А. П. Савостьянов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69. – Вып. 11. – С. 1848–1851.
3. Герасин, В. А. Структура формирующихся на Na^+ -монтмориллоните слоев поверхностно-активных веществ и совместимость модифицированной глины с полиолефинами / В. А. Герасин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2005. – Т. 47. – С. 1635–1651.
4. Максимов, Б. Н. Промышленные фторорганические продукты / Б. Н. Максимов [и др.]. – Л.: Химия, 1990. – 464 с.
5. Кузнецова, О. Г. Использование фторсодержащих соединений для модификации поликапроамида / О. Г. Кузнецова, Н. А. Сторожакова, Н. С. Зубкова, Н. Г. Бутылкина // Химические волокна. – 2002. – № 1. – С. 24–28.

N. A. Rakhimova, S. V. Kudashev

HYDROFOBIZATION ON BENTONITE BY POLYFLUOROALCOHOLS

Volgograd State Technical University

Abstract. It is shown that polyfluoroalcohols, $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ ($n=2-5$) have different ability to adsorption by bentonite. This is grown from $n=2$ to $n=5$.

Keywords: bentonite, adsorption, polyfluoroalcohols.

УДК 541: 64

Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ДИАЦЕТАТА-ДИ-ε-КАПРОЛАКТАМАТА МЕДИ НА БЕНТОНИТЕ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

Проведена адсорбция диацетата-ди-ε-капролактамата меди бентонитом.

Ключевые слова: бентонит, адсорбция, диацетат-ди-ε-капролактамаат меди.

Проблема стабильности полимеров является одной из наиболее актуальных проблем современной химии макромолекул. Стойкость полимерных материалов к тем или иным видам старения, протекающим как в условиях переработки, так и при эксплуатации изделий из них, в конечном итоге определяет возможные пределы их практического применения [1].

Повышение термо- и светостойкости полимерных материалов достигается введением небольших добавок органических и неорганических веществ. Как известно, стабилизаторы должны обладать хорошей совместимостью с

полимером, не приводить к существенному изменению технологии его получения и не оказывать отрицательного влияния на физико-механические показатели материалов.

Из большого числа рекомендуемых для использования в качестве стабилизаторов соединений на основе фосфора, серы, солей и комплексов переходных металлов, пространственно-затрудненных фенолов, аминов ароматического ряда и др. [2, 3] практическое применение нашли только некоторые соли меди и производные *n*-оксидифениламина. Несмотря на то, что применение указанных препаратов обеспе-

чивает удовлетворительную эксплуатацию полимеров, поиск новых эффективных стабилизаторов остается актуальной проблемой, так как использование данных систем не решает комплекса проблем стабилизации.

Применение глинистых материалов для решения проблем стабилизации полимеров вызывает несомненный интерес. Среди глинистых материалов для получения полимерных нанокомпозитов особый интерес представляют минералы, обладающие высокой дисперсностью и емкостью катионного обмена. Вследствие этого бентонитовые глины обладают рядом преимуществ, по сравнению с другими глинистыми материалами [4].

Основной частью бентонита (до 95 %) является монтмориллонит, для кристаллической структуры которого характерно слоистое рас-

положение катионов и анионов (рис. 1, а). Пакеты монтмориллонита имеют плоскость симметрии и обращены друг к другу одноименно заряженными слоями кислородных атомов, в результате чего кремнекислородные слои удерживаются силами Ван-дер-Ваальса [4].

Исходя из начальной термодинамической несовместимости органического и неорганического компонентов, была проведена поверхностная модификация природного алюмосиликата бентонита диацетатом-ди-ε-капролактамом меди (ДДКМ) (рис. 1, б).

Таким образом, целью настоящей работы является изучение особенностей сорбции ДДКМ бентонитом и влияния различных параметров на данный процесс (температуры, мощности ультразвука).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования был использован природный щелочной бентонит, хлороформ марки «х.ч.» и ДДКМ, полученный по методикам [1].

Суспензию глины в хлороформе гомогенизировали с помощью ультразвукового диспергатора «Prolabo» при частоте 40 кГц. Влияние температуры и мощности ультразвука проводили в интервале $-20-70$ °С и 20–100 % соответственно.

ИК-Фурье спектры образцов исходного бентонита и его ДДКМ-модификаций снимали на приборе «Nicolet-6700», а дериватографические исследования приводили на дериватографе «Q-1000» системы Паулик-Паулик-Эрдей (МОН, Венгрия).

Десорбция молекул ДДКМ с поверхности бентонита изучалась в хлороформе при 70 °С до нулевой концентрации модификатора в растворе.

Модификация бентонита диацетатом-ди-ε-капролактамом меди. Частицы бентонита в количестве 1 г предварительно диспергировали в 30 мл хлороформа в течение 1 ч при 40 кГц. Далее к дисперсии частиц бентонита в хлороформе добавляли 0,5 г ДДКМ в 10 мл хлороформа и продолжали диспергирование частиц еще в течение 5–30 мин. Полученную взвесь бентонитовых частиц в растворе хлороформа с ДДКМ промывали трижды хлороформом (10 мл). Затем упаривали остатки хлороформа из модифицированного бентонита и сушили продукт при 80 °С.

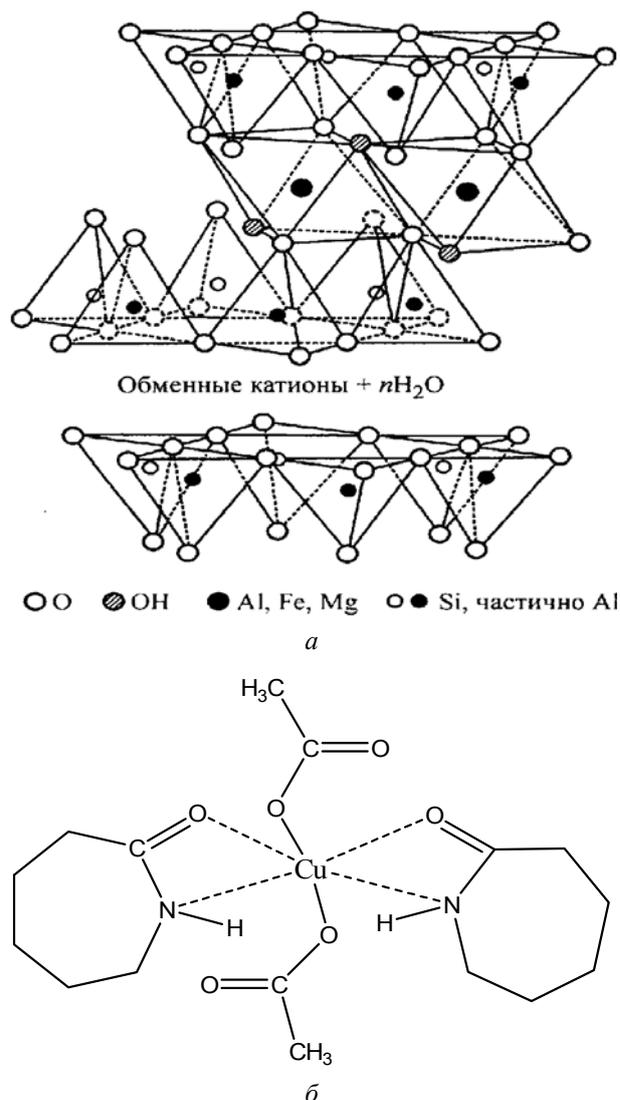


Рис. 1. Кристаллическая структура монтмориллонита (а) и структура ДДКМ (б)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучена сорбция природным щелочным бентонитом диацетата-ди-ε-капролактата меди (рис. 2, а). Следует отметить ступенчатый вид кривой сорбции, что, очевидно, связано с последовательным заполнением межпакетного пространства бентонита адсорбированными молекулами ДДКМ. Кроме того, кривые сорбции ДДКМ бентонитом имеют относительно плавный ход, что свидетельствует о возможном образовании монослоя на поверхности сорбента.

На экспериментальной кривой сорбции можно выделить четыре основных участка. Первый участок $\tau = 5$ мин характеризует полное поглощение ДДКМ вплоть до выхода на плато насыщения (второй участок $\tau = 15$ мин). На втором участке кривой сорбции поглощение модификатора происходит медленно ($A = 4,91$ % (масс.)). Третий участок кривой отвечает дальнейшей сорбции ДДКМ, обусловленной формированием новых структур на внешней поверхности алюмосиликатных пластин, а также возможным образованием би- и полиорганических слоев в межплоскостном пространстве. Четвертый участок характеризуется выходом кривой сорбции на насыщение. При этом общее количество сорбированного ДДКМ составило $A = 14,66$ % (масс.).

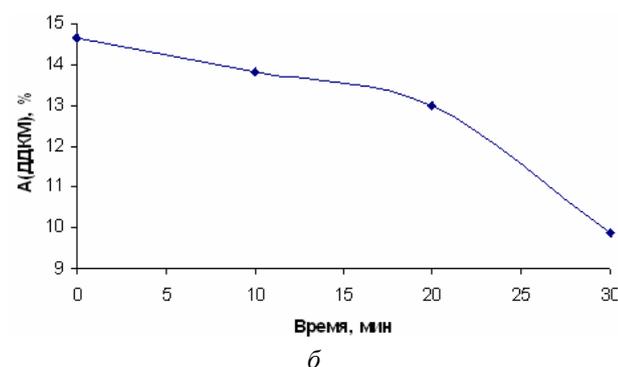
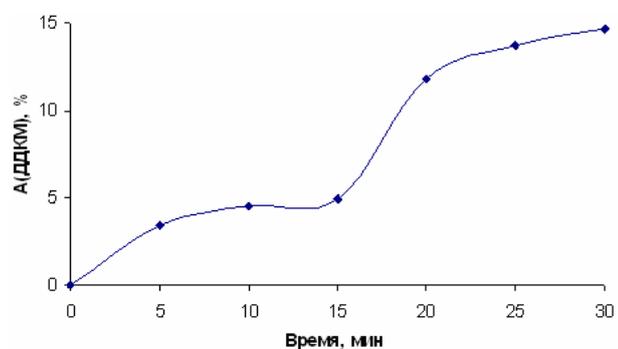


Рис. 2. Кривые сорбции (а) и десорбции (б) ДДКМ бентонитом

Об эффективности модификации ДДКМ бентонита свидетельствует относительно малое количество десорбированного модификатора, составившее 4,8 % (масс.), что показано на рис. 2, б. При этом скорость сорбции модификатора превышает его десорбцию фактически в три раза (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Изменение скорости сорбции $V_{сорб}$ ДДКМ бентонитом и десорбции $V_{десорб}$ в различные моменты времени (70 °С, мощность ультразвука – 80 %)

Время, мин	ДДКМ	
	$V_{сорб}$, %(масс.)/мин	$V_{десорб}$, %(масс.)/мин
0	0	0
5	0,688	-
10	0,453	0,085
15	0,327	-
20	0,592	0,084
25	0,548	-
30	0,489	0,160

Таблица 2

Влияние температуры на скорость сорбции ДДКМ бентонитом (мощность ультразвука – 80 %)

Температура, °С	$V_{сорб}$, %(масс.)/мин
-20	0
25	0,128
50	0,189
60	0,326
70	0,489

Изучение влияния температуры на адсорбцию ДДКМ бентонитом позволило судить о большом вкладе данного параметра на количество поглощенного модификатора (рис. 3, а). При 25 °С процесс сорбции ДДКМ бентонитом протекает, как правило, на поверхности минерала, что определяется геометрическими размерами медного комплекса и, как следствие малым количеством поглощенного модификатора ($A = 3,83$ % (масс.)). Повышение температуры до 50 °С способствует увеличению количества сорбированного глиной ДДКМ ($A = 5,68$ % (масс.)) и возрастанию скорости сорбции в 1,5 раза (табл. 3).

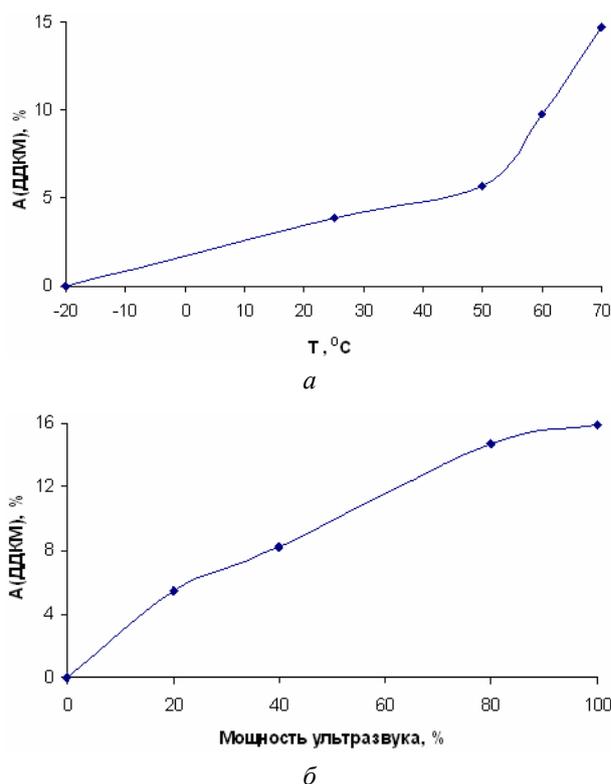


Рис. 3. Влияние температуры (а) и мощности ультразвука (б) на количество сорбированного ДДКМ бентонитом

Однако явное влияние температуры на количество поглощенного ДДКМ бентонитом проявляется в интервале температур 50–70 °С и сопровождается возрастанием скорости сорбции в 2,6 раза, что приводит к поэтапному заполнению межслоевого пространства слоистого алюмосиликата и формированию слоя модификатора на поверхности глины. Таким образом, повышение температуры до 70 °С способствует сорбции ДДКМ бентонитом до предельного значения $A = 14,66$ % (масс.) и формированию органо-минерального комплекса.

Увеличение мощности ультразвука способствует повышению содержания ДДКМ в бентоните до $A = 15,91$ % (масс.) и возрастанию скорости сорбции при изменении мощности ультразвука 20–100 % в три раза (рис. 3, б, табл. 3).

Таблица 3

Влияние мощности ультразвука на скорость сорбции ДДКМ бентонитом (70 °С)

Мощность ультразвука, %	$V_{\text{сорб.}}$ % (масс.)/мин
20	0,181
40	0,275
80	0,489
100	0,530

Кривые термогравиметрии (ТГ) (рис. 4, а) ДДКМ-бентонитов характеризуются отсутствием потерь массы на 100 °С, что свидетельствует о вытеснении молекулами ДДКМ структурной воды из межслоевых промежутков бентонита. Относительно малые массопотери образца 2 при 200–300 °С говорят о том, что на первоначальном этапе сорбции ($\tau = 5$ мин) наблюдается проникновение молекул модификатора в галереи глины. Повышение количества сорбированного ДДКМ глиной для образцов 3–6 характеризуется возрастанием потерь массы до 17 % (700 °С), что связано, по всей видимости, с сорбцией не только в галереях алюмосиликата, но и на его поверхности.

Массопотери на 200–300 °С следует отнести к плавлению и дальнейшему разрушению структуры ДДКМ, сорбированного на поверхности минерала. О некотором превалировании процесса проникновения молекул модификатора в межпакетные пространства могут свидетельствовать массопотери ДДКМ-бентонитов 2–6 при 200–700 С.

ТГ-кривая образца 7 является отличной от кривых предшествующих образцов, что видно из существенного увеличения массопотерь при 400 °С и скачкообразном виде кривой. Такое поведение ДДКМ-бентонита 7 подтверждает предельность количества сорбированного мо-

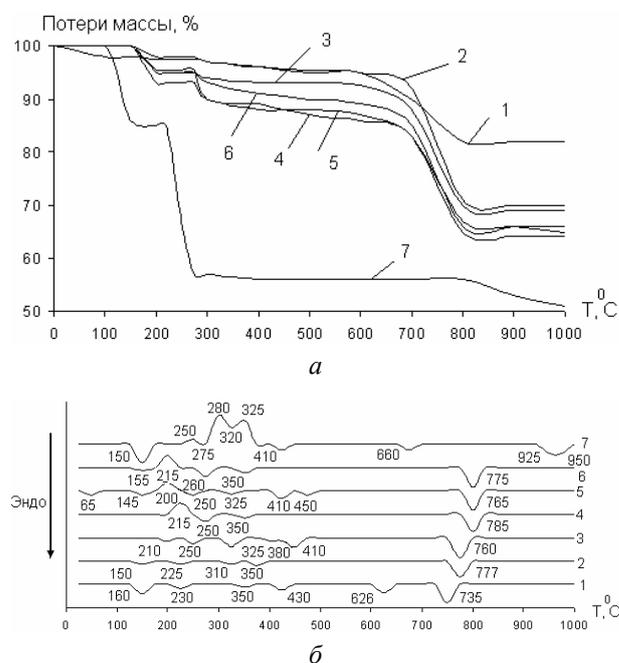


Рис. 4. Кривые потери массы от температуры (а) и термограммы (б) бентонита (1) и ДДКМ-бентонитов с различным содержанием адсорбата, % (масс.): 2 – $A = 3,44$; 3 – $A = 4,53$; 4 – $A = 4,91$; 5 – $A = 11,83$; 6 – $A = 13,69$; 7 – $A = 14,66$

диффикатора ($A = 14,66\%$), то есть значительное насыщение межпакетного пространства и поверхности минерала адсорбтом.

Характерной особенностью термограмм ДДКМ-бентонитов 2–7 является отсутствие эндотермических пиков структурной воды при 100–200 °С и появление эндоминимумов, характерных для плавления и разрушения ДДКМ как в свободном или слабосвязанном виде, так и в виде органоминерального комплекса (150–660 °С) (рис. 4, б). Кроме того, отчетливо видны смещения эндотермических пиков разрушения структуры ДДКМ-бентонита в область более высоких температур (760–950 °С), по сравнению с немодифицированной формой бентонита.

Для термограмм образцов 4–7 характерно наличие экзотермических максимумов при 215–325 °С, возрастающих при увеличении адсорбата, что может быть продиктовано олигомеризацией ϵ -капролактама, происходящей в результате разрушения структуры ДДКМ.

Таким образом, изучена адсорбция ДДКМ бентонитом и показано, что в результате по-

глощения модификатора происходит образование органоминерального комплекса, а предельное количество сорбированного модификатора составляет $A = 14,66\%$ (масс.).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Сторожакова, Н. А.* Повышение термо- и светостойкости поликапроамидного волокна микроколичествами диацетата-ди- ϵ -капролактамата меди и 1,1,5-тригидроперфторпентанола / Н. А. Сторожакова, В. Б. Иванов, А. И. Рахимов, В. С. Кузьмин // Проблемы шин и резинокордных композитов: сб. Пятнадцатого Симпозиума, Москва, 18–22 октября 2004 г. / Науч.-техн. центр «НИИШП». – М., 2004. – Т. 2. – С. 162–166.
2. *Машко, Т. Л.* Влияние новых медьсодержащих добавок на термоокислительную стабильность поликапроамида / Т. Л. Машко, Е. В. Калугина // Пластические массы. – 2006. – № 1. – С. 37–41.
3. *Ганков, Н. П.* Медьсодержащие комплексные соединения – эффективные термо- и светостабилизаторы поликапроамидных нитей / Н. П. Ганков, Ф. Д. Раденков, М. Ф. Раденков // Химические волокна. – 2005. – № 3. – С. 20–23.
4. *Голубева, О. Ю.* Слоистые силикаты со структурой монтмориллонита. Получение и перспективы применения для полимерных нанокомпозитов / О. Ю. Голубева, В. В. Гусаров // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33. – № 3. – С. 334–340.

N. A. Rakhimova, S. V. Kudashev

INVESTIGATION OF ADSORPTION BY DIACETATE DI- ϵ -CAPROLACTAMATE COPPER ON BENTONITE

Volgograd State Technical University

Abstract. It is shown that diacetate dicaprolactamate copper, have different ability to adsorption by bentonite.

Keywords: bentonite, adsorption, diacetate dicaprolactamate copper.

УДК 547.853'116.057

А. И. Рахимов, И. Ю. Каменева, Тутанджю Ширин Мазин Абрахим

О-ДИФТОРМЕТИЛИРОВАНИЕ 2-(АЛКИЛСУЛЬФАНИЛ)-6-МЕТИЛПИРИМИДИН-3(4Н)-ОНОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

Показано, что реакция 2-(алкилсульфанил)-6-метилпиримидин-4(3Н)-онов и дифторкарбена идет регио-селективно по атому кислорода с образованием О-дифторметильных соединений.

Ключевые слова: дифторкарбен, хлордифторметан, синглет, 2-(аллил-, изопропил-, бутил-, втор-бутилсульфанил)-6-метилпиримидин-4(3Н)-он.

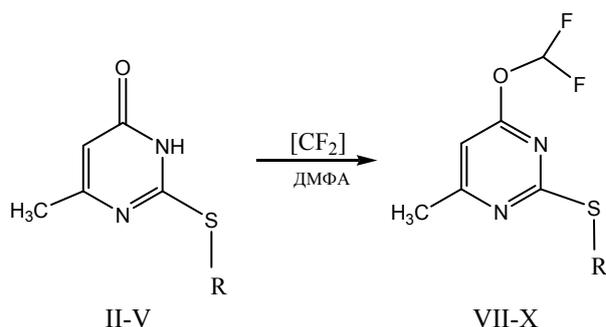
Многие фторсодержащие соединения (фторпиримидины, фториндолы, фторбензимидазолы и др.) обладают высокой биологической активностью, благодаря их способности ингибировать специфические ферменты, хорошей растворимости в липидах и легкости проникновения через клеточные мембраны [1, 2].

Ранее изучены реакции дифторметилирования 6-метил-2-тиоксо-2,3-дигидропиримидин-4(1Н)-она и производных 6-метилпиримидин-4(3Н)-она, содержащих алкилсульфанил

или аралкилсульфанил в положении 2 пиримидинового гетероцикла синглетным дифторкарбеном [3,4], полученным *in situ* по реакции дифтор(хлор)метана (фреона-22, I) с трет-бутилатом калия или гидроксидом калия в безводном ДМФА.

В продолжение данных работ было проведено исследование дифторметилирования 2-(аллилсульфанил)-(II), 2-(изопропилсульфанил)-(III), 2-(втор.-бутилсульфанил)-(IV), 2-[бутилсульфанил]-6-метилпиримидин-4(3Н)-онов (V) и уста-

новлено, что замещение идет региоселективно по экзоциклическому атому кислорода:



Для соединения (II) было установлено, что реакция протекает по общей схеме, терминальная двойная связь аллильного радикала не затрагивается, хотя нет стерических затруднений для взаимодействия электрофильного дифторкарбена с двойной связью.

С помощью квантово-химических расчетов методом AM1, выполненных с помощью химического пакета «GyperChem 8.0», было рассчитано электронное и геометрическое строение 6-метил-2(аллилсульфанил)пиримидин-4(3*H*)-она (рис. 1).

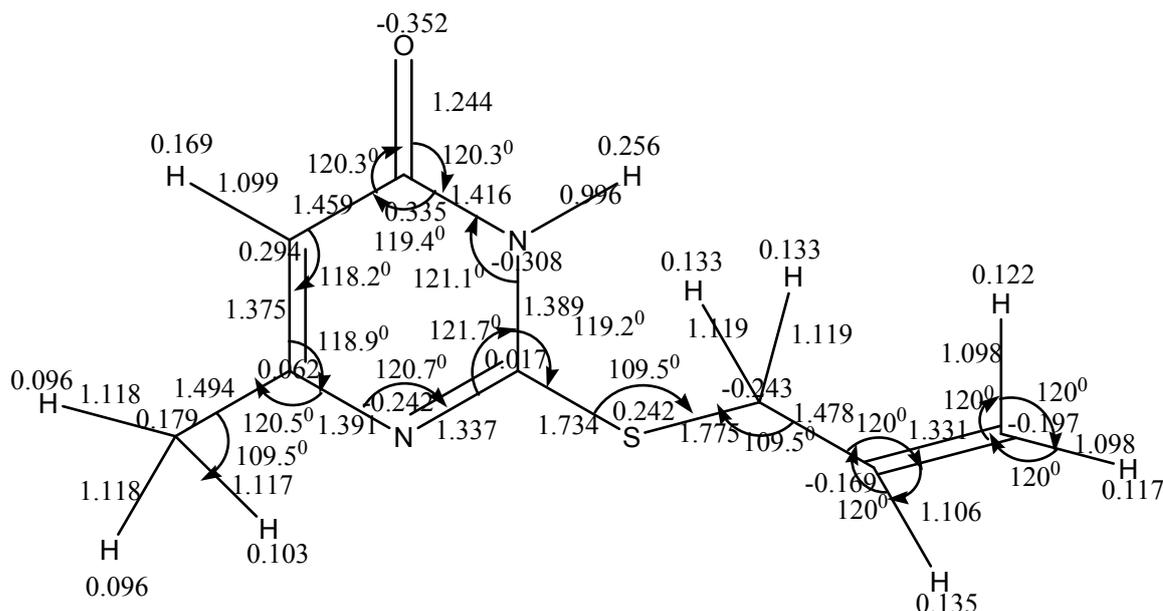


Рис. 1. Геометрическое и электронное строение соединения (II)

Электронная структура указывает, что более высокая электронная плотность на экзоциклическом атоме кислорода (-0,352), по сравнению с углеродными атомами двойной связи аллильного радикала (-0,169 и -0,197) и пространственная доступность реакционного цент-

ра способствуют атаке дифторкарбеном атома кислорода.

Кроме того, не исключено образование промежуточного илида пятичленной структуры (VI), претерпевающего трансформацию в конечный продукт (рис. 2).

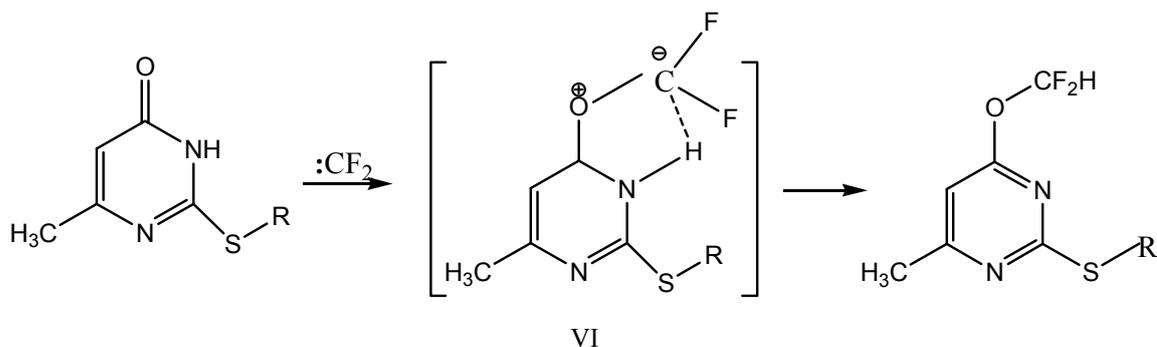


Рис. 2. Механизм реакции

Невысокий выход целевых производных обусловлен с высокой реакционной способностью дифторкарбена и его склонностью к реакции димеризации (с образованием тетра-фторэтилена), а также взаимодействию с растворителем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре "Varian Mercury- 300". Рабочая частота – 300МГц. Внутренний стандарт – ГМДС, в качестве растворителя использовался ДМСО- d_6 . Индивидуальность полученных соединений была подтверждена методом ТСХ на пластинах Sorbfil, проявление пластин в УФ свете, в качестве элюента использовали смесь гексан- EtOAc-MeOH , 12:3:1. Температуры плавления определяли капиллярным методом.

Соединения II, III, IV, V получали по методике, описанной в работе [5].

6-Метил-2-(аллилсульфанил)-4-(дифторметокси)пиримидин (VII). В раствор 0,7 г (3,8 ммоль) соединения (II) в безводном ДМФА (15 мл) вводят (I) при комнатной температуре, при интенсивном перемешивании добавляют мелкоизмельченный КОН 1,07 г (20 ммоль), 5-кратный избыток источника дифторкарбена, температура смеси поднимается до 40 °С, продолжают перемешивание при этой температуре 15 минут. После чего на глицериновой бане поднимают температуру реакционной смеси до 70–80 °С, проводят выдержку при этой температуре еще 45 минут, при постоянном перемешивании. Смесь охлаждают до комнатной температуры, фильтруют, промывают осадок 10–15мл ДМФА, упаривают в вакууме. К остатку прибавляют воду, проверяют pH (pH равен 7). Из образовавшегося прозрачного раствора продукт реакции экстрагируют этилацетатом (3x50 мл), органические вытяжки промывают водой (2x50 мл), горячим насыщенным раствором NaCl, сушат MgSO_4 . Продукты выделяют разделением на колонке с SiO_2 , отделяя первое интенсивное пятно. Выход 0,34 г (38 %). Маслообразное вещество, d_{4}^{20} 1,199, n_{d}^{20} 1,501, MR_D 54,74, выч. 54,82, Rf 0,81. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (ДМСО- d_6): 2,15 с (3H, CH₃), 3,76 с (2H, CH₂CH=CH₂) 5,05–5,30 м (2H, CH₂CH=CH₂), 5,83–5,96 м (1H, CH₂CH=CH₂), 6,73 с (1H, CH), 7,74 т (1H, CHF₂, J 71,7 Гц). Найдено, %: N 11,78. C₉H₁₁F₂N₂O₂S. Вычислено, %: N 12,01.

6-Метил-2-(изопропилсульфанил)-4-(дифторметокси)пиримидин (VIII). Получен аналогично. Выход 0,4 г (11 %), Маслообразное веще-

ство, d_{4}^{20} 1,160, n_{d}^{20} 1,456, MR_D 54,84, выч. 55,30, Rf 0,75. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (ДМСО- d_6): 1,29–1,40 м (3H, CH₃CHCH₃), 2,29 с (3H, CH₃), 3,76–3,86 м (1H, CH₃CHCH₃), 6,70 с (1H, CH), 7,57 т (1H, CHF₂, J 72,2 Гц). Найдено, %: N 10,83. C₉H₁₂F₂N₂O₂S. Вычислено, %: N 11,97.

6-Метил-2-(втор-бутилсульфанил)-4-(дифторметокси)пиримидин (IX). Получен аналогично. Выход 0,37 г (40 %). Маслообразное вещество, d_{4}^{20} 1,153, n_{d}^{20} 1,495, MR_D 61,74, выч. 59,95, Rf 0,78. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (ДМСО- d_6): 0,90–0,96 м (3H, CH(CH₃)CH₂CH₃), 1,11–1,16 м (3H, CH(CH₃)CH₂CH₃), 1,32–1,69 м (3H, CH(CH₃)CH₂CH₃), 2,35 с (3H, CH₃), 3,66–3,73 м (1H, CH(CH₃)CH₂CH₃), 6,72 с (1H, CH), 7,70 т (1H, CHF₂, J 72,6 Гц). Найдено, %: N 10,12. C₁₀H₁₄F₂N₂O₂S. Вычислено, %: N 11,29.

6-Метил-2-(бутилсульфанил)-4-(дифторметокси)пиримидин (X). В раствор 0,7 г (3,6 ммоль) соединения (V) в безводном ДМФА (15 мл) вводят (I) при комнатной температуре, при интенсивном перемешивании добавляют мелкоизмельченный КОН 1,0 г (18 ммоль), 5-кратный избыток источника дифторкарбена, температура смеси поднимается до 34 °С, продолжают перемешивание при этой температуре 15 минут. После чего на глицериновой бане поднимают температуру реакционной смеси до 50–60 °С, проводят выдержку при этой температуре еще 60 минут при постоянном перемешивании. Смесь охлаждают до комнатной температуры, фильтруют, промывают осадок 10–15 мл ДМФА, упаривают в вакууме. К остатку прибавляют воду, проверяют pH (pH равен 7). Из образовавшегося прозрачного раствора продукт реакции экстрагируют этилацетатом (3x50 мл), органические вытяжки промывают водой (2x50 мл), насыщенным горячим раствором NaCl, сушат MgSO_4 , упаривают в вакууме, выпавшие кристаллы отфильтровывают, сушат на воздухе, перекристаллизовывают из смеси CCl_4 -гексан, 2:1. Выход 0,34 г (38 %). Бесцветные кристаллы. Т.пл. 75–78 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (ДМСО- d_6): 0,78–0,88 м (3H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1,11–1,37 м (2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1,40–1,59 м (2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2,03 с (3H,CH₃), 4,23–4,28 м (2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 5,89 с (1H, CH), 7,71 т (1H, CHF₂, J 72,6 Гц). Найдено, %: N 9,84. C₁₀H₁₄F₂N₂O₂S. Вычислено, %: N 11,29.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Liebman, J. F. Fluorine-Containing Molecules. Structure, Reactivity, Synthesis and Applications / J.F. Liebman. – VCH Publishers, 1998. – 348 p.

2. *Filler, R.* Organofluorine Compounds in Medicinal Chemistry and Biomedical Applications / R. Filler, I. Kobayashi, L. M. Yagupolski. – Amsterdam: Elsevier, 1993. – 386 p.

3. *Рахимов, А. И.* Дифторметилирование 6-метил-2-тиоксо-2,3-дигидро-4(1H)-пиримидинона дифторхлорметаном / А. И. Рахимов, И. Ю. Каменева // Журнал органической химии. – 2009. – № 6. – Т. 45. – С. 967–968.

4. *Рахимов, А. И.* Исследование взаимодействия синг-

летного дифторкарбена с производными 6-метилпиримидин-4(3H)-она / А. И. Рахимов [и др.] // Журнал общей химии. – 2008. – № 5. – Т. 78. – С. 828–829.

5. *Титова, Е. С.* S- и O- анионы, генерируемые из 6-метил-2-тио, 2-алкил(арил)урацилов, в синтезе S-моно и S-,O-диалкил-, бензилпроизводных: дис... канд. хим. наук: 02.00.03: защищена 09.11.05 / Е. С. Титова. – Волгоград, 2005. – 153 с.

A. I. Rakhimov, I. U. Kameneva, Shirin Mazin Ibrahim Toutanji

THE O-DIFLUOROMETHYLATION OF 2-(ALKYLSULFANYL)-6-METHYL-PYRIMIDIN-4(3H)-ONS

Volgograd State Technical University

Abstract. It shown that reaction 2-(alkylsulfanyl)-6-methyl-pyrimidin-4(3H) - ons and difluorocarben is going to oxygen with formation of O-difluoromethylcompounds.

Keywords: difluorocarben, chlorodifluoromethan, singlet, 2-(ally-, isopropyl-, n-butyl-, s-butylsulfanyl)-6-methyl-pyrimidin-4(3H) – on.

УДК 547. 443. 446. 6

В. В. Чапуркин, А. И. Рахимов, С. В. Чапуркин

ОБ АЦИЛИРОВАНИИ КЕТОНОВ ДИАЛКИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ ПЕРФТОРДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПО КЛЯЙЗЕНУ

Волгоградский государственный технический университет

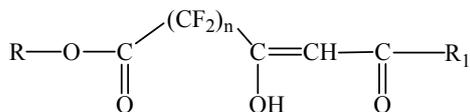
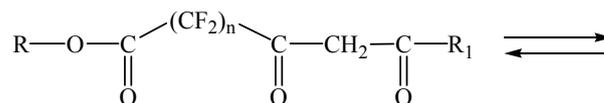
E-mail:Chapurkin@vstu.ru.

При взаимодействии диалкиловых эфиров перфторадипиновой, перфторпимелиновой и перфтордодекандикарбонной кислот с алкилкетонами образуются дикетоэфиры; обсуждаются особенности протекания реакции.

Ключевые слова: кетон, ацилирование, эфиры перфтордикарбонных кислот, дикетоэфиры.

Для получения β-карбонильных соединений часто применяются различные модификации конденсации Кляйзена [1, 2]. Однако для синтеза поликетонных применение конденсации Кляйзена неприемлемо, поскольку в условиях конденсации эфиры алифатических дикарбонных кислот могут служить не только эфирным, но и метиленовым компонентом, другие способы получения поликетонных конденсацией литийнатриевых дианионов ацетилацетона и бензоилацетона в присутствии иода и однохлористой меди [2] трудно считать препаративным из-за его сложности.

Авторами было обнаружено, что эквимольное взаимодействие диэфиров перфторадипиновой и перфторпимелиновой кислот с MeC(O)R в условиях конденсации Кляйзена приводит к образованию в качестве основных веществ дикетоэфиров:



I: n=4, R=Me, R₁=Et (а), i-Bu (б), Ph (в);

II: n=5, R=Et, R₁=Et (а), Ph (б).

Было установлено, что выход дикетоэфира увеличивается до 56 % при введении в молекулу кетона алкильной группы, однако увеличение объема алкильного заместителя приводит к снижению выхода конечного продукта до 44 %. Помимо этого наблюдалось снижение образования дикетоэфира при удлинении фторированного фрагмента на CF₂- группу. Дикетоэфиры существуют в енольной форме, что характерно для фторсодержащих β-ди-кетонных и подтверждается спектральными данными (табл. 1).

Таблица 1

Выходы, температуры плавления и кипения, данные ИК, ЯМР ¹H спектроскопии и элементного анализа фторсодержащих дикетозэфиров RC(O)CH₂C(O)(CF₂)_nCOOR

№ соединения	Выход, %	Т.пл.*, °C, или Т.кип., °C (р, мм.рт.ст.)	ИК спектр, ν, см ⁻¹	Спектр ПМР, σ, м.д.	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
					C	H	F		C	H	F
Ia	56	80/5	1732 (C=O), 1784 (C=O, COOMe)	1.20 т (3H, Me), 2.63 к (2H, Et), 4.00 с (3H, OMe), 6.17 с (1H, CH), 15.10 с (1H, OH)	36.82	2.73	42.38	C ₁₁ H ₁₀ F ₈ O ₄	36.87	2.79	42.46
Iб	44	75/3	1728 (C=O), 1788 (C=O, COOMe)	1.00 д (3H, Me), 2.35 д (2H, CH ₂), 3.78 с (3H, OMe), 6.08 с (1H, CH), 15.00 с (1H, OH)	40.48	3.62	39.36	C ₁₃ H ₁₄ F ₈ O ₄	40.41	3.67	39.38
Iв	31	40-42*	1704 [C=O, ArC(O)], 1780 (C=O, COOMe)	2.55 с (2H, CH ₂), 4.00 с (3H, OMe), 7.20 д (2H, H _m), 7.70 д (1H, H _n), 8.15 с (2H, H _o), 15.10 с (1H, OH)	44.30	2.43	37.41	C ₁₅ H ₁₀ F ₈ O ₄	44.31	2.46	37.44
IIa	30	65-67*	1692 (C=O), 1788 (C=O, COOEt)	1.00 т (3H, Me), 1.15 т (3H, OEt), 2.20 к (2H, CH ₂), 4.45 к (2H, OCH ₂), 6.10 с (1H, CH), 15.10 с (1H, OH)	36.92	2.86	45.08	C ₁₃ H ₁₂ F ₁₀ O ₄	36.97	2.84	45.02
IIб	26	82-84*	1700 [C=O, ArC(O)], 1784 (C=O, COOEt)	1.40 т (3H, OEt), 4.45 т (2H, OCH ₂), 6.80 с (1H, CH), 7.55-7.60 м (2H, H _m), 7.65 к (1H, H _n), 8.07 д (2H, H _o), 15.10 с (1H, OH)	43.46	2.58	40.40	C ₁₇ H ₁₂ F ₁₀ O ₄	43.40	2.55	40.43

При введении в реакцию в качестве MeC(O)R ацетона не удалось получить дикетозфир.

В указанных условиях авторами не обнаружено образование тетракетонов, то есть продуктов конденсации по двум сложноэфирным группам.

В масс-спектрах полученных фторсодержащих дикетозэфиров (табл. 2) обнаруживаются пики молекулярных ионов, однако интенсивность их невелика (< 3 %). Ион [RC(O)CH₂C(O)(CF₂)_nCO]⁺ весьма лабилен и наблюдается лишь в

спектрах некоторых соединений в виде мало интенсивного пика (< 5,3 %). Он легко подвергается декарбонилированию, превращаясь в ион [RC(O)CH₂C(O)(CF₂)_n]⁺. Наибольшая интенсивность наблюдалась в масс-спектрах для пиков ионов [R'OOC]⁺ и [RC(O)CH₂C(O)]⁺ (~ 100%). В масс-спектрах также наблюдались пики, соответствующие фторсодержащим осколочным ионам: [CF₃]⁺; [C₂F₅]⁺; [C₃F₅]⁺; [C₃F₇]⁺; [C₄F₇]⁺; [C₄F₉]⁺; [C₅F₉]⁺.

Таблица 2

Характеристика масс-спектров фторсодержащих дикетозэфиров RC(O)CH₂C(O)(CF₂)_nCOOR

№ соединения	n	m/z, (I отн.,%)						
		[M] ⁺⁺	[C(O)CH ₂ C(O)-(CF ₂) _n COOR] ⁺⁺	[RC(O)CH ₂ C(O)(CF ₂) _n CO] ⁺⁺	[RC(O)CH ₂ C(O)(CF ₂) _n] ⁺⁺	[R'OOC] ⁺⁺	[RC(O)CH ₂ C(O)] ⁺⁺	[R'O] ⁺⁺
Ia	4	358 (0.7)	329 (3.1)	---	299 (0.2)	59 (26.0)	99 (100)	31 (40.2)
Iб	4	406 (3.1)	329 (0.3)	375 (2.1)	347 (2.3)	59 (21.2)	147 (100)	31 (3.1)
Iв	4	386 (0.3)	329 (2.1)	---	---	59 (100)	127 (15.4)	31 (40.3)
IIa	5	422 (0.1)	---	377 (5.3)	349 (2.1)	73 (10.5)	99 (100)	45 (32.5)
IIб	5	470 (0.2)	---	425 (2.2)	397 (2.2)	73 (30.2)	147 (100)	45 (2.4)

Таблица 3

Физические свойства тетракетонов

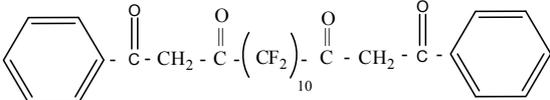
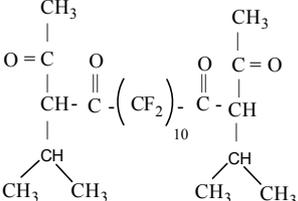
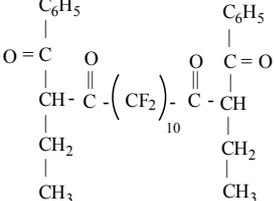
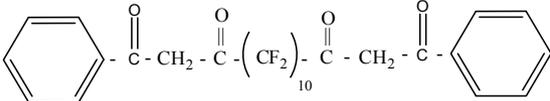
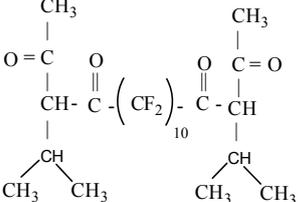
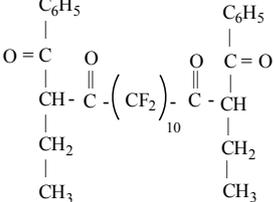
Химическая формула	$T_{пл}, ^\circ C$	Выход, %	R_f	Внешний вид
	$(T_{разл.}=170^\circ C)$	63	0,82	Маслянистое желто-оранжевое вещество с характерным запахом
	$(T_{разл.}=168^\circ C)$	67	0,76	Белое аморфное вещество
	$T_{пл.} = 98^\circ C$ $(T_{разл.} = 170^\circ C)$	69	0,75	Белое вещество с эфирным запахом

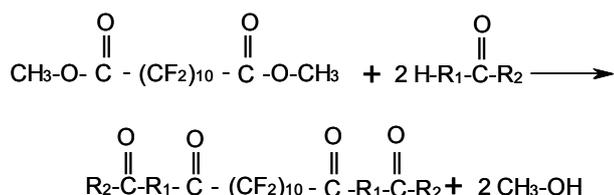
Таблица 4

ИК-спектры полученных тетракетонов

Химическая формула	Частота поглощения, ν (cm^{-1})				
	C=O			OH	CF
	C=O ($R_fC(O)$)	C=O ($RC(O)$)	C=O...H		
	1804	-	1636	3424	1030-1372
	1822	1726	1636	3484	1072-1360
	1804	1726	-	3568	1084-1360

Известно об использовании краун-эфиров в реакциях ацилирования эфиров карбоновых кислот алкилкетонами по Кляйзену, причем ацилирование проводят в избытке сложного эфира [6].

Для получения тетракетонов на основе диметилового эфира перфтордодекадикарбоновой кислоты и алкилкетонов в качестве катализатора нами был использован дибензо-24-краун-8-эфир.



III: R₁=CH₂; R₂= i-Bu (а), Ph (б)

IV: R₁= CH-CH₂-CH₃; R₂ = Ph

В процессе работы установлено, что образованию тетракетонов способствует избыток исходного кетона. Константы полученных соединений и данные физико-химического анализа приведены в табл. 3.

Данные ИК-спектров соединений III(а, б) и IV приведены в табл. 4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры записаны на приборе «Specord IR-75», спектры ЯМР ¹H – на спектрометре «Mercury-300» (300 МГц), внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры полученных соединений сняты на приборе «Varian 3900 Saturn 2100 T» с ионизирующим излучением 70 эВ.

Общая методика получения фторсодержащих дикетоэфиров (I-II)

К суспензии метилата натрия (0,552 г металлического натрия и 15 мл безводного метанола) в 15 мл безводного эфира по каплям при перемешивании добавляли 0,02 моль диалкилового эфира перфтордикарбоновой кислоты, а затем 0,02 моль MeOR. Смесь кипятили 2 ч, оставляли на 12 ч. Отгоняли растворитель на масляной бане при 85–90 °С до постоянного веса, остаток обрабатывали 8 мл 10 %-ной серной кислоты на холоде, продукт реакции извлекали эфиром. Вытяжку промывали водой до нейтральной реакции. Эфир отгоняли. Остаток сушили CaCl₂, перегоняли в вакууме.

Общая методика получения тетракетонов (III-IV)

50 ммоль гидрида натрия растворяют в тетрагидрофуране(ТГФ) в среде инертного газа при постоянном перемешивании при температуре 10 °С, затем приливают 50 ммоль диалкилового эфира перфтордикарбоновой кислоты. После чего при перемешивании прибавляют 125 ммоль кетона и 150 мг эфира дибензо-24-краун-8. Смесь выдерживают при температуре кипения ТГФ 3-5 час. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ в системе (пентан : ацетон : толуол : хлороформ = 8 : 4 : 1 : 1 Silufol UV-254). Продукты реакции выливали в смесь льда и серной кислоты. Органический слой отделяли, промывали до нейтральной среды, сушили безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняли в вакууме.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чижов, Д. Л. Синтез и внутримолекулярная циклизация полифторированных бис-β-дикетонов / Д. Л. Чижов, В. Г. Ратнер, М. И. Кодесс, К. И. Пашкевич // ЖОрХ. – 1998. – Т. 34. – Вып. 3. – С. 371–375.
2. Пашкевич, К. И. Полифторированные тетракетоны / К. И. Пашкевич, В. И. Салоутин, И. Я. Постовский // ДАН СССР. – 1977. – Т. 234. – № 3. – С. 600–602.
3. Stewart, J. J. P. Optimization of paramoleis for semiempirical methods / J. J. P. Stewart // J. Compt. Chem. – 1989. – Vol. 10. – № 2. – P. 208–209.
4. Dewar, M. J. S. Semiempirical model for two-center integrals in the MNDO approximation / M. J. S. Dewar, W. A. Thiel // Teoret. Chem. Acte. – 1977. – Vol. 46. – P. 89–98.
5. Леонтьева, О. С. Синтез перфторированных дикетоэфиров на основе диметилового эфира перфторадипиновой кислоты / О. С. Леонтьева, В. В. Чапуркин, А. В. Бакланов // ЖОрХ. – 2002. – Т. 38. – Вып. 9. – С. 1427.
6. Попик, В. В. Ацилирование кетонов сложными эфирами в присутствии краун-эфира / В. В. Попик, В. А. Николаев // ЖОрХ. – 1989. – Т. 25. – Вып. 8. – С. 1810–1811.

V. V. Chapurkin, A. I. Rakhimov, S. V. Chapurkin

ACYLATION OF KETONES BY DIALKYL ESTERS OF PERFLUORODICARBOXYLIC ACIDS VIA CLAISEN CONDENSATION

Volgograd State Technical University

Abstract. In interaction dialkyl esters of perfluoro adipinic and perfluoro pimelic, and dodecane dicarboxylic acids with alkyl ketones, diketesters have been obtained. Particularity of reaction conditions have been discussed.

Keywords: keton, acylation, esters of perfluorodicarboxylic acids, diketesters.

УДК 547.572:518

В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Чан Тхань Вьет

МОДИФИКАЦИЯ РЕАКЦИИ ЛЕЙКАРТА-ВАЛЛАХА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗА НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Обнаружено, что реакция Лейкарта-Валлаха с участием адамантанона-2 и некоторых других циклических кетонов может протекать при 100 °С и небольшом избытке формамида или формиата алкиламина при использовании каталитических количеств наночастиц меди. Строение синтезированных продуктов подтверждено ЯМР¹H-спектроскопией.

На основе изученной модификации разработан новый способ получения ранее труднодоступных адантилалкиламинов.

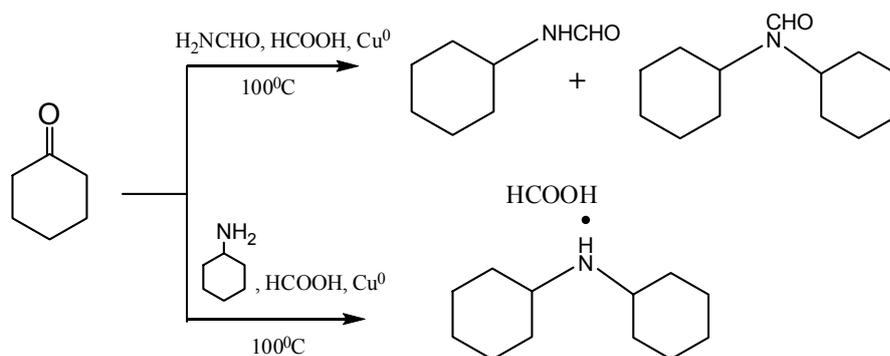
Ключевые слова: реакция Лейкарта-Валлаха, циклические кетоны, наночастицы меди.

Реакция Лейкарта-Валлаха широко применяется в качестве препаративного метода получения аминов из карбонильных соединений. В классическом способе осуществления данной реакции, помимо соответствующего альдегида или кетона, применяется значительный мольный избыток формамида или соответствующего формильного аминопроизводного (вплоть до 20-кратного) и муравьиной кислоты (до 10-кратного). Температура процесса (за исключением альдегидов и низших кетонов) составляет не ниже 160 °С, чаще 180–200 °С. Несмотря на простоту проведения и аппаратного оформления данного процесса, выходы аминов, как правило, достаточно высоки (60–90 %) [1]. Однако наряду с рядом преимуществ данная реакция имеет и недостатки, в качестве которых следует отметить значительное осмоление реакционной смеси вследствие длительного нагревания, значительный расход формамида и муравьиной кислоты, длительное время синтеза (до 12–18 ч), высокие требования к обезвоженности исходных реагентов. Кроме этого, по окончании реакции образуются не целевые амины, а соответствующие амиды муравьиной кислоты, требующие зачастую длительного гидролиза и последующего выделения продуктов.

Так как классический способ требует достаточно жестких условий, в последние годы проводился ряд работ по его модификации с использованием металлокомплексного катализа [2–4]. Дороговизна и труднодоступность соединений металлов платиновой группы серьезно ограничивает применимость указанных модификаций, поэтому актуален поиск дешевого и доступного катализатора для реакций гидроаминирования.

Авторами обнаружено, что ряд циклических кетонов вступает в реакцию Лейкарта-Валлаха в гораздо более мягких условиях при применении квазигомогенного катализа ультрадисперсными частицами меди, способными образовывать прозрачный гомогенный коллоидный раствор в воде или реакционной массе, что соответствует размерам частиц менее 100 нм [5].

В качестве исходных кетонов были использованы метил-*n*-бутилкетон, метил-*изо*-бутилкетон, циклопентанон, циклогексанон, рацемическая камфора и адамантанон-2. Обнаружено, что циклогексанон в присутствии ультрадисперсной меди вступает в реакцию с формамидом и муравьиной кислотой уже при 100 °С, причем значительная (60–70 %) конверсия кетона достигается за три часа.



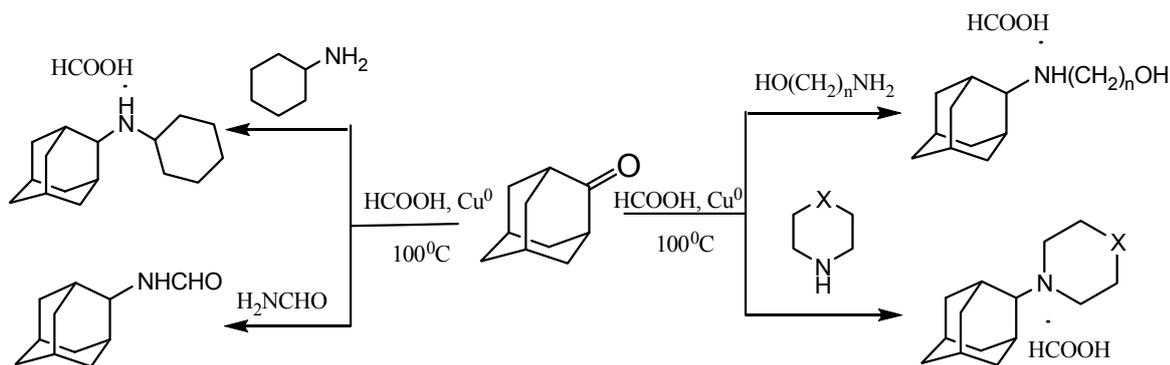
Обнаружено, что протекание реакции в данных условиях не сильно зависит от безводности исходных веществ и протекает с удовлетворительной скоростью в присутствии до 10 масс.% воды. Показано, что избыток формамида, меньше 3-кратного, приводит к образованию наряду с формиламиноциклогексаном формильного производного дициклогексилamina. При эквимольном соотношении циклогексанона и формамида данные соединения образуются уже в близком к равному соотношении. Оптимальным соотношением кетон:формамид:НСООН является 1:3:3, при этом расход реагентов минимален, конверсия циклогексанона за 4–5 часов при 100 °С, выход циклогексилamina после гидролиза формильного производного достигает 85 %.

Кетоны каркасного строения интересны как субстраты в реакции Лейкарта-Валлаха тем, что у них затруднена или вообще невозможна енолизация, это важно для понимания механизма данного взаимодействия. К абсолютно неенолизируемым кетонам относится и адамантанон-2,

который тем не менее успешно реагирует с формамидом в условиях, аналогичных вышеописанным с образованием формиламиноадамантана. Обнаружено, что адамантанон-2 заметно уступает в реакционной способности циклогексанону при 100 °С, в том числе из-за своей частичной сублимации в условиях реакции. Увеличение продолжительности реакции до 6–7 часов и применение небольшого количества инертного растворителя (2–3 мл бензола), возвращающего адамантанон-2 в реакцию, позволило получить целевой продукт с выходом 82 % после выделения.

С целью расширения ассортимента получаемых соединений нами проведена попытка использовать в изучаемой реакции в качестве реагентов не формамиды, а формиаты первичных или вторичных аминов.

Взаимодействие осуществлялось при мольном соотношении кетон:амин:НСООН, равном 1:3:5-6, 100 °С, в присутствии каталитических количеств ультрадисперсной меди в течении 3–8 часов.



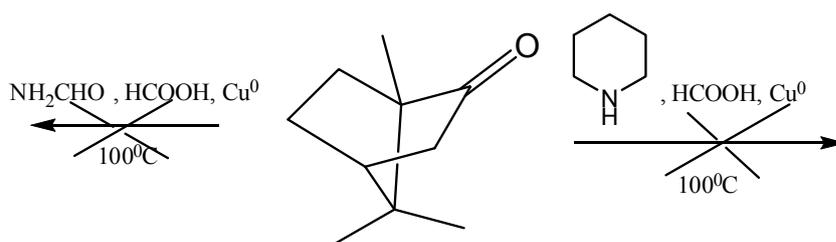
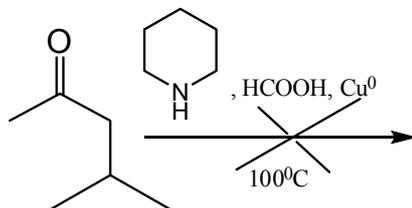
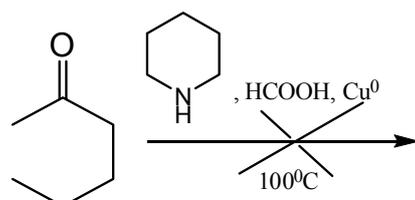
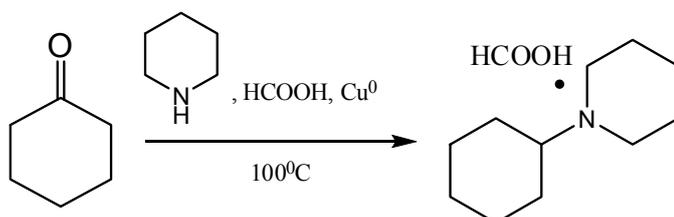
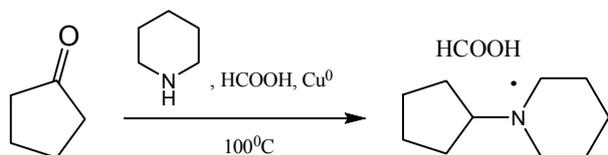
Как и ожидалось, продуктами взаимодействия оказались муравьинокислые соли целевых аминов, а не их формильные производные, что значительно упростило процесс выделения свободных оснований. Формиаты аминов используются и в классическом варианте проведения реакции Лейкарта-Валлаха, однако при 160 °С и выше происходит дегидратация данных солей и образуются соответствующие амиды.

Обнаружено, что реакция адамантанона-2 с пиперидином в указанных условиях за 3 часа приводит к конверсии кетона только до 55 %, увеличение времени до 6 часов повышает конверсию до 90 %, и только после 8 часов реакции наблюдалось полное исчезновение адаман-

танона-2. С целью подтверждения каталитического действия наночастиц меди на основе реакции адамантанона с пиперидином были проведены встречные синтезы с применением в качестве катализатора металлической грубодисперсной меди, хлорида меди (I) хлорида меди (II), а также в отсутствие катализатора. Все указанные синтезы осуществлялись в идентичных изучаемым условиям и показали отсутствие обнаружимого количества целевого продукта во всех случаях, что свидетельствует о специфике катализа именно наночастицами меди. Объяснить явление катализа на данном этапе проведения работ затруднительно, необходимы специальные исследования по изучению

кинетики процесса. Однако можно предположить иной механизм действия муравьиной кислоты в применяемых условиях катализа, включающий образование формиата меди и его разложение в условиях реакции.

Успешно проведено в аналогичных условиях взаимодействие циклопентанона с пиперидином:



Состав и строение синтезированных соединений подтверждены ЯМР ^1H -спектроскопией, свойства известных соединений соответствуют литературным данным. Подтверждением строения адамантилсодержащих аминов служит присутствие мультиплета сигналов 14 протонов двухзамещенной адамантильной группы (1,3–2,0 м.д.) наряду с сигналом протона в положении 2 адамантанового фрагмента, связанного с атомом азота в области 2,0–2,7 м.д., а также протонов циклоалкильных частей аминов, час-

Интересно, что попытка проведения в аналогичных условиях реакцию кетонов линейной структуры с пиперидином оказалась безуспешной, что может объясняться или спецификой используемого катализа, или стерическими затруднениями атаки линейных кетонов из-за возможности свободного вращения бутильной (изо-бутильной) группы.

В отличие от адамантанона-2, D,L-камфора не вступает в реакцию с формиатом пиперидина и формамидом в исследуемых условиях, что также может объясняться наличием метильных заместителей, стерически затрудняющих протекание данного взаимодействия.

то перекрывающихся с сигналами адамантильной группы. Характерными являются также сигналы протонов метиленовых групп, связанных с атомом азота или кислорода, резонирующих в виде триплетов в области 2.5 и 3.5 м.д. Подробно параметры спектров и физические константы синтезированных соединений приведены в экспериментальной части.

Проведенные авторами синтезы 2-адамантилпиперидина и 2-адамантилморфолина по классическому варианту реакции Лейкарта-

Валлаха показали очевидное преимущество разработанного метода. Так, некаталитическое взаимодействие адамантанона-2 с пиперазином и морфолином в присутствии муравьиной кислоты протекало при температуре не ниже 180 °С в течение 10–12 часов и приводило к получению продуктов с выходами 55 и 43 % со-

ответственно, причем наблюдалось образование значительного количества смолообразных примесей наряду с неполной конверсией адамантанона-2. Для наглядного сравнения традиционного и предлагаемого метода основные условия их осуществления представлены в таблице.

Сравнение традиционного и усовершенствованного метода аминометилирования по реакции Лейкарта-Валлаха

Традиционный способ проведения реакции Лейкарта-Валлаха*	Способ с использованием катализа наночастицами меди
Температура 160–200 °С	Температура 100 °С
Время 10–20 ч.	Время 3–9 ч.
Избыток формамида или его производного вплоть до 20 ^х мольного	3–5 ^х мольный избыток формамида или смеси амин-НСООН
Избыток НСООН – до 10 ^х мольн.	Избыток НСООН – 3–5 ^х мольн.
Высокие требования к обезвоженности исходных реагентов	Допускается присутствие до 10% масс. воды
Значительное образование смолистых веществ	Следовое или незначительное образование смолистых веществ
Образующееся формиламинопроизводное требует гидролиза	При использовании смеси амин-НСООН образуются муравьинокислые соли продуктов реакции

Примечание. * – для высококипящих кетонов, в том числе адамантансодержащих

Таким образом, разработана новая модификация реакции Лейкарта-Валлаха, позволяющая в значительно более мягких условиях получать с высокими выходами продукты гидроаминирования ряда кетонов, в том числе обладающих невысокой реакционной способностью. Применяемый катализатор достаточно доступен и в ряде случаев может быть получен *in situ* прямо в реакционной массе. Способ требует значительно меньший избыток вторых реагентов, при этом возможно получение аминов в виде солей муравьиной кислоты, а не амида, что облегчает процесс выделения продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклогексиламин

В плоскодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 22,5 г (0,5 моль) формамида и 0,5 г коллоидной меди и нагревают до 100 °С. После растворения меди и образования красноватого прозрачного раствора добавляют 16,3 г (0,167 моль) циклогексанона и 38,4 г (0,84 моль) муравьиной кислоты. Реакционную массу перемешивают при 100 °С 3–4 часа, при этом происходит полная гомогенизация реакционной массы и исчезновение запаха циклогексанона. Добавляют 100 мл воды, 50 мл

33 % соляной кислоты и гидролизуют формильное производное циклогексиламина при кипении 1–1,5 часа. Смесь охлаждают, выпадают кристаллы солянокислого циклогексиламина. Прибавляют при взбалтывании NaOH до слабощелочной среды, фильтруют от механических примесей на воронке Бюхнера. Свободное основание дважды экстрагируют 20 мл диэтилового эфира, эфир отгоняют, продукт перегоняют, получая 11,4 г (0,117 моль, 70 %) циклогексиламина, т.кип. 132–134 °С, n_D^{20} 1,4314 (лит. т. кип. 134 °С, n_D^{20} 1,4318 [6]).

2-Формиламиноадамантан

В плоскодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 4,5 г (0,1 моль) формамида и 0,3 г коллоидной меди и нагревают до 100 °С. После растворения меди и образования красноватого прозрачного раствора добавляют 5 г (0,033 моль) адамантанона-2, 3 мл бензола и 9,1 г (0,2 моль) муравьиной кислоты. Реакционную массу перемешивают при 100 °С 8 часов, при этом пары бензола смывают сублимирующийся адамантанон-2, возвращая его в реакционную смесь. По окончании реакции отгоняют растворитель, при этом в реакционной массе не должно оставаться нерастворимого непрореагировавшего адамантанона-2. Добавля-

ют 100 мл воды, фильтруют выпавший белый осадок, промывают водой и сушат. Получают 5 г (0,03 моль, 91 %) 2-формиламиноадамантина. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,57–2,03 м (14H, 2-адамантил), 4,00 с (1H, CH-N, 2-адамантил), 6,44 уш. с (1H, NHCO), 1,97 с (2H, (CH_2CO)), 7,99 с (1H, CHO).

Дициклогексиламин

В плоскодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 9,9 г (0,1 моль) циклогексиламина и порциями прибавляют 4,6 г (0,1 моль) муравьиной кислоты. К расплаву полученной соли добавляют 0,3 г коллоидной меди и перемешивают до растворения при температуре 100 °С, после чего прибавляют 3,3 г (0,033 моль) циклогексанона и 3 г (0,065 моль) муравьиной кислоты. Реакционную массу перемешивают при 100 °С 3–4 часа, охлаждают, добавляют 100 мл воды и прибавляют при взбалтывании NaOH до слабощелочной среды, фильтруют от механических примесей на воронке Бюхнера. Свободное основание дважды экстрагируют 20 мл диэтилового эфира, эфир отгоняют, продукт перегоняют, получая 4,1 г (0,022 моль, 68 %) дициклогексиламина, т.кип. 269–270 °С n_{20}^D 1,4839 (лит. т. кип. 270 °С n_{20}^D 1,4842 [6]).

N-2-Адамантилпиперидин

Аналогично, из 5 г (0,033 моль) адамантана-2, 10 г (0,12 моль) пиперидина, 8,8 г (0,19 моль) муравьиной кислоты и 0,25 г коллоидной меди получают 5,55 г (0,025 моль, 76 %) N-2-адамантилпиперидина, т. кип. 166–168 °С/10 мм рт. ст. n_{20}^D 1,5051. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,27–1,76 м (10H, 2-адамантил, 6H, $(\text{CH}_2)_3$), 1,92 с (1H, CH-N, 2-адамантил), 2,00 с (4H, адамантил), 2,28 уш. с (4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$).

N-2-Адамантилморфолин

Аналогично, из 5 г (0,033 моль) адамантана-2, 10 г (0,12 моль) морфолина, 8,8 г (0,19 моль) муравьиной кислоты и 0,3 г коллоидной меди получают 5,2 г (0,024 моль, 70 %) N-2-адамантилморфолина, т. кип. 225–227 °С/20 мм рт. ст., т. пл. 44–45 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,25–1,78 м (10H, 2-адамантил), 1,92 с (4H, адамантил), 1,99 с (1H, CH-N, 2-адамантил), 2,26 уш. с (4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 3,51 т (4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$).

N-2-Адамантилпиперазин

Аналогично, из 5 г (0,033 моль) адамантана-2, 11 г (0,13 моль) пиперазина, 15 г (0,33 моль) муравьиной кислоты и 0,3 г коллоидной меди получают 5,4 г (0,025 моль, 74 %) N-2-адамантилпиперазина, т. кип. 235–237 °С/20 мм рт. ст.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,82 уш. с (1H, NH), 1,33–2,02 м (14H, 2-адамантил), 1,99 с (1H, CH-N, 2-адамантил), 2,36 м (4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 2,75 с (1H, CH-N, 2-адамантил), 3,36 д. т (4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$).

N-2-Адамантилциклогексиламин

Аналогично, из 3 г (0,02 моль) адамантана-2, 6 г (0,06 моль) циклогексиламина, 4,6 г (0,1 моль) муравьиной кислоты и 0,25 г коллоидной меди получают 3,3 г (0,014 моль, 71 %) N-2-адамантилциклогексиламина, т. кип. 205–207 °С/18 мм рт. ст. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,60 уш. с (1H, NH), 0,94–1,99 м (14H, 2-адамантил, $(\text{CH}_2)_5$, циклогексил), 2,38 м (1H, CH-N, циклогексил), 2,74 с (1H, CH-N, 2-адамантил).

2-Адамантиламиноэтанол

Аналогично, из 5 г (0,033 моль) адамантана-2, 6,1 г (0,1 моль) моноэтанолamina, 8,8 г (0,19 моль) муравьиной кислоты и 0,25 г коллоидной меди получают 5,1 г (0,26 моль, 78 %) 2-адамантиламиноэтанола, т. пл. 118–120 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,82 уш. с (1H, NH), 1,43–2,01 м (14H, 2-адамантил), 1,92 с (4H, адамантил), 2,63 с (1H, CH-N, 2-адамантил), 2,75 т (2H, NCH_2), 2,87 уш. с (1H, OH), 3,61 т (2H, OCH_2).

N-Циклопентилпиперидин

Аналогично, из 11 г (0,13 моль) циклопентанона, 33,4 г (0,4 моль) пиперидина, 30 г (0,65 моль) муравьиной кислоты и 0,75 г коллоидной меди получают 16,5 г (0,108 моль, 83 %) N-циклопентилпиперидина, т. кип. 230–231 °С, n_{20}^D 1,4840. Лит. т.кип. 230 °С. [7]

N-Циклогексилпиперидин

Аналогично, из 9,8 г (0,1 моль) циклогексанона, 26 г (0,3 моль) пиперидина, 23 г (0,5 моль) муравьиной кислоты и 0,6 г коллоидной меди получают 5 г N-циклогексилпиперидина, т. кип. 232–234 °С, n_{20}^D 1,4842. Лит. т.кип. 234 °С. [7]

Спектры ЯМР ^1H полученных соединений записаны на приборе “Varian Mercury-300” (рабочая частота 300 МГц). В качестве растворителя использовался четыреххлористый углерод, в качестве внутреннего стандарта – ГМДС или ТМС.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Органикум. В 2 т.: пер. с нем. – М.: Мир, 1992. – Т. 2. – 474 с., ил.
2. Mizuta, T. Catalytic Reductive Alkylation of Secondary Amine with Aldehyde and Silane by an Iridium Compound / T. Mizuta, S. Sakaguchi, Y. Ishii // J. Org. Chem. – 2005. – 70. – P. 2195–2199.

3. *Storer, R. I.* Enantioselective Organocatalytic Reductive Amination / R. Ian Storer, Diane E. Carrera, Yike Ni, and David W. C. MacMillan // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – No. 1. – P. 84–86.

4. *Kitamura, M.* Catalytic Leuckart–Wallach-Type Reductive Amination of Ketones / M. Kitamura, D. Lee, S. Hayashi, S. Tanaka, M. Yoshimura // *J. Org. Chem.* – 2002. – 67. – P. 8685–8687.

5. *Фролог, Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверх-

ностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов / Ю. Г. Фролог. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1998. – 464 с.

6. Alfa Aesar. Research Chemicals, Metals and Materials. – 2006–2007. – 2766 p.

7. *Reynolds, D. D.* Preparation and Reactions of Sulfonic Esters. V. Synthesis of Cyclic Tertiary Amines / D. D. Reynolds, W. O. Kenyon // *J. Am. Chem. Soc.* – 1950. – Vol. 72. – P. 1597–1598.

V. M. Mokhov, Yu. V. Popov, Chan Tkhan Viet

A MODIFICATION OF LEUCKART-WALLACH REACTION USING CATALYSIS WITH COPPER NANOPARTICLES

Volgograd State Technical University

Abstract. Disclosed, that Leuckart-Wallach reaction of adamantanone-2 and some other cyclic ketones may proceed smoothly at 100°C and small excess of formamide or alkylamine formate using catalytic amounts of copper nanoparticles. Structure of products synthesized are proved by HNMR-spectroscopy.

Basing on investigated modification, a new method for preparing of some former hardly synthesized adamantylalkylamines is presented.

Keywords: Leuckart-Wallach reaction, cyclic ketones, copper nanoparticles.

УДК 547.46

B. M. Mokhov, Yu. V. Popov, Chan Tkhan Viet

О ВОССТАНОВЛЕНИИ НИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ГИДРАЗИНГИДРАТОМ ПРИ КАТАЛИЗЕ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Обнаружено, что реакция восстановления нитробензола и его гомологов гидразингидратом может быть реализована с использованием генерированных *in-situ* каталитических количеств наночастиц никеля, железа, кобальта или меди. Обсуждается влияние некоторых факторов на протекание исследуемой реакции.

Ключевые слова: нитробензол, восстановление нитрогруппы, наночастицы.

Восстановление нитробензола и его гомологов в промышленных условиях является хорошо известным и изученным процессом. Однако для препаративных целей в лабораторных условиях метод газофазного гетерогенно-каталитического восстановления применять затруднительно и неоправданно дорого. Использование морально устаревшего способа получения анилина и его гомологов восстановлением водородом в момент выделения в присутствии железных опилок в сильноокислой среде может оказаться малоприменимым для ряда соединений.

Известно, что нитрогруппа в ароматических соединениях в мягких условиях восстанавливается гидразингидратом на никеле Ренея [1]. Однако получение исходного сплава никеля и алюминия в лабораторных условиях также затруднительно.

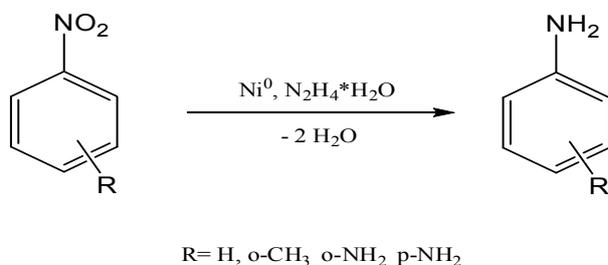
В последнее время известен ряд работ, посвященных катализу процессов гидрирования с

использованием нанодисперсных катализаторов. Например, приводятся сведения о гидрировании водородом ароматических соединений, диенов и олефинов на бинарных наночастицах благородных металлов, нанесенных на подложку [2]. Показана возможность гидрирования аренов на наночастицах иридия и родия с близкими к количественному выходами [3]. В работе [4] описано восстановление хлорнитробензола водородом при атмосферном давлении с использованием наночастиц платины, палладия, рутения и их сочетаний. Показана возможность восстановления водородом (1 атм) нитробензола и на наночастицах никеля с покрытием палладием [5].

До настоящего времени не проводилось комплексного изучения возможности восстановления нитрогруппы у ароматического ядра с использованием в качестве катализатора генерируемых *in-situ* наночастиц различных металлов. Авторами осуществлена успешная попыт-

ка восстановления нитробензола и его гомологов гидразингидратом в присутствии наночастиц никеля. Синтез наночастиц никеля осуществлялся по методикам [6–7], согласно которым средний размер частиц металла составляет 4–16 нм. Полученные черные суспензии использовались в качестве катализатора восстановления нитроаренов без выделения наночастиц или их стабилизации в растворе. Поскольку как при синтезе нанокатализатора, так и восстановлении нитробензола и его гомологов используется гидразингидрат, весь процесс сводится к однореакторному синтезу, где в качестве исходного вещества используются доступные соли никеля.

Восстановление проводилось при постепенном прибавлении нитробензола или его гомологов к суспензии наночастиц никеля в смеси гидразингидрата и изопропанола при температуре 20–80 °С. При температурах 60–80 °С восстановление протекает практически мгновенно с интенсивным вскипанием реакционной смеси, при этом побочного алкилирования образующегося анилина изопропанолом не происходит. Выход анилина приближается к количественному. Содержание анилина в перегнанном продукте, по данным ГЖХ, составляет 100 %, причем цветность анилина низкая и не увеличивается несколько дней при стоянии в светлой прозрачной емкости.



Восстановление 2-нитротолуола, 2- и 4-нитроанилина протекает аналогично, однако с несколько меньшей скоростью выделения тепла. Выходы продуктов восстановления составили 78–83 %, их свойства соответствуют литературным данным [10].

Показано, что массовое соотношение нитробензол : катализатор в разработанном способе достигает 100 : 1, что выгодно отличается от способа с использованием никеля Ренея (≈10:1). Поскольку коллоидный раствор нестабилен при стоянии и наночастицы группируются в кластеры и оседают в виде хлопьевидного осадка, их можно отделить от реакционной

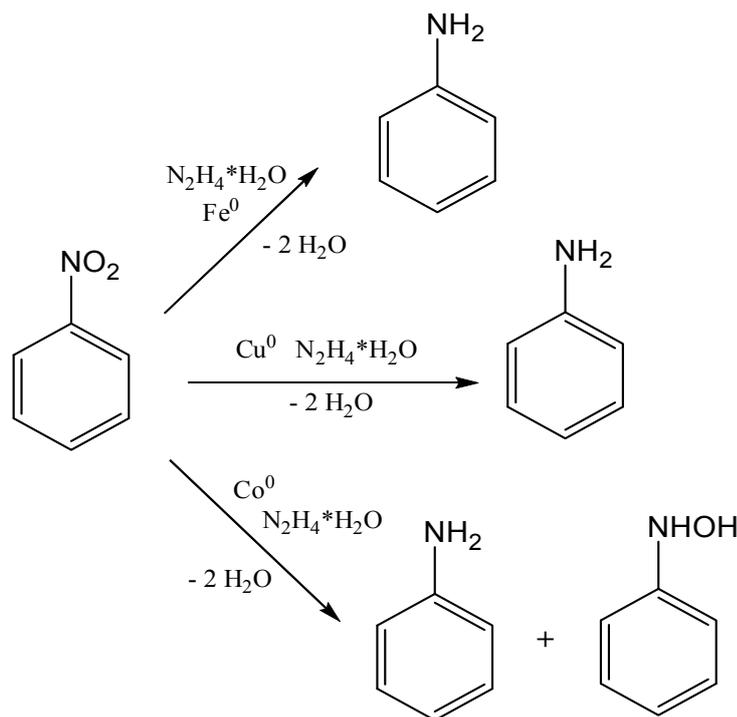
массы аккуратным фильтрованием. Обнаружено, что данный катализатор может быть использован многократно без существенной потери активности, если исключить возможность его контакта с воздухом. Отличием коллоидного катализатора является также способность работать в водной и водно-щелочной среде, которые при длительном контакте дезактивируют никель Ренея. В частности, успешно проведено восстановление нитробензола в присутствии наночастиц никеля в водной гетерофазной среде при ее интенсивном перемешивании. Контактующие с воздухом однократно использованные наночастицы никеля, в отличие от никеля Ренея, не пиррофорны и быстро окисляются в оксид, не воспламеняясь.

Как известно, одним из перспективных направлений нанокатализа может стать создание ферромагнитных коллоидных растворов, позволяющих легко отделять и рециклировать наночастицы [8]. С целью изучения возможности каталитического действия наночастиц железа в синтезе анилина авторами проведена реакция восстановления нитробензола в их присутствии. Получение коллоидного железа осуществлялось аналогично получению никеля. Процесс восстановления также характеризовался значительным выделением тепла и завершился в течение нескольких минут при температуре 40–80 °С. Выход анилина в данном эксперименте составил 94 %.

В отличие от никеля и железа, при катализе наночастицами кобальта наряду с анилином обнаружено образование побочного N-фенилгидроксиламина, легко отделимого от анилина вследствие его низкой растворимости в водном изопропанол. Свойства белого кристаллического вещества N-фенилгидроксиламина соответствуют литературным данным [9].

Таким образом, можно предположить, что коллоидные растворы всех элементов группы VIII будут проявлять каталитическое действие в реакции восстановления нитроаренов. С целью поиска возможных катализаторов подобных реакций за пределами этой группы авторами было проведено восстановление нитробензола в присутствии коллоидного раствора меди. Процесс привел к получению анилина с выходом 92 %.

Проведенные исследования показали перспективность продолжения изучения катализа нанодисперсными металлами с целью доказательства его общего характера или установления пределов применимости данного способа.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анилин (способ 1)

В плоскодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружают 0,6 г NaOH, 1 мл воды, 50 мл изопропанола, 61 г (1,22 моль) гидразингидрата и нагревают до 60–80 °С, после чего порциями при интенсивном перемешивании прибавляют раствор 1 г (моль) NiCl2*6H2O или 1,55 г (0,0054 моль) Ni(NO3)2*6H2O в водном изопропанол с такой скоростью, чтобы избежать чрезмерно сильного кипения реакционной массы. По окончании полученный черный раствор выдерживают при кипении 30 мин и по каплям прибавляют 30 г (0,244 моль) нитробензола, не допуская бурного кипения и вспенивания смеси. При бурном протекании реакции рекомендуется снизить температуру ее проведения. По окончании прибавления нитробензола реакционную массу выдерживают при кипении 10–15 минут, фильтруют от механических примесей, отгоняют изопропанол, отделяют водный слой, органический слой перегоняют при атмосферном давлении, получая 22,2 г (0,238 моль, 97,5 %) анилина, т.кип. 183–184 °С, n^D_{20} 1,5860, лит. т.кип. 184 °С, n^D_{20} 1,5863 [10].

Анилин (способ 2)

Аналогично, из 0,5 г NaOH, 1 мл воды, 50 мл изопропанола, 41 г (0,81 моль) гидразингидрата и 2,7 г (0,01 моль) FeCl3*6H2O получают коллоидный раствор железа, прикапывают 20 г (0,163

моль) нитробензола и после выделения получают 14,5 г (0,155 моль, 94 %) анилина, т.кип. 182–184 °С, n^D_{20} 1,5862, лит. т.кип. 184 °С, n^D_{20} 1,5863 [10].

Анилин (способ 3)

Аналогично, из 0,5 г NaOH, 1 мл воды, 40 мл изопропанола 25 г гидразингидрата и 2,4 г (0,01 моль) CoCl2*6H2O получают коллоидный раствор кобальта и прикапывают 12,3 г (0,1 моль) нитробензола. По окончании реакции реакционную смесь охлаждают до 20 °С, фильтруют, из фильтрата выделяют анилин аналогично способу 1, т.кип. 183–185 °С, n^D_{20} 1,5865, лит. т.кип. 184 °С, n^D_{20} 1,5863 [10]. Выход 6,1 г (0,065 моль, 65 %). Осадок дважды экстрагируют 20 мл кипящего изопропанола, из фильтрата при охлаждении выпадает 3 г (0,028 моль) N-фенилгидроксиламина в виде бесцветных кристаллов, т. пл. 81–83 °С, лит. т. пл. 81 °С [9].

Анилин (способ 4)

Аналогично, из 27 г гидразингидрата, 0,5 г ультрадисперсной меди в 30 мл изопропанола и 12,3 г (0,1 моль) нитробензола получают 8,6 г (0,092 моль, 92 %) анилина, т.кип. 182–184 °С, n^D_{20} 1,5862, лит. т.кип. 184 °С, n^D_{20} 1,5863 [10].

о-Толуидин

Аналогично, из 0,5 г NaOH, 1 мл воды, 30 мл изопропанола, 18,3 г (0,365 моль) гидразингидрата и 2,4 г (0,01 моль) NiCl2*6H2O и 10 г (0,073 моль) 2-нитротолуола получают 6,55 г (0,061 моль, 83 %) о-толуидина, т.кип. 197–

200 °С, n_{20}^D 1.5717, лит. т.кип. 199–200 °С, n_{20}^D 1,5720 [10].

о-Фенилендиамин

Аналогично, из 0,5 г NaOH, 1 мл воды, 30 мл изопропанола, 25 г гидразингидрата и 0,8 г (0,0028 моль) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 13,8 г (0,1 моль) 2-нитроанилина получают 8,4 г (0,0775 моль, 77,5 %) о-фенилендиамина, т.пл. 99–101 °С, лит. т.пл. 100–102 °С [10].

п-Фенилендиамин

Аналогично, из 0,5 г NaOH, 1 мл воды, 30 мл изопропанола, 25 г гидразингидрата и 0,8 г (0,0028 моль) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 13,8 г (0,1 моль) 4-нитроанилина получают 8,8 г (0,082 моль, 82 %) п-фенилендиамина, т. пл. 138–140 °С, лит. т. пл. 139–141 °С [10].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Balcom, D.* Reductions with Hydrazine Hydrate Catalyzed by Raney Nickel. I. Aromatic Nitro Compounds to Amines / D. Balcom, A. Furst // *J. Am. Chem. Soc.* – 1953. – 75 (17). – P. 4334.
2. *Thomas, J. M.* High-Performance Nanocatalysts for Single-Step Hydrogenations / J. M. Thomas, B. F. G. Johnson,

R.t Raja, G. Sankar, P. A. Midgley // *Acc. Chem. Res.* – 2003. – 36. – № 1. – P. 20–30.

3. *Park, I. S.* Rhodium and Iridium Nanoparticles Entrapped in Aluminum Oxyhydroxide Nanofibers: Catalysts for Hydrogenations of Arenes and Ketones at Room Temperature with Hydrogen Balloon / I. S. Park, M. S. Kwon, K. Y. Kang, J. S. Lee, J. Park // *Adv. Synth. Catal.* – 2007. – 349. – 2039 – P. 2047.

4. *Roucoux, A.* Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts? / A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin // *Chem. Rev.* – 2002. – 102 (10). – P. 3757–3778.

5. *Nagaveni, K.* Pd-coated Ni nanoparticles by the polyol method: an efficient hydrogenation catalyst / K. Nagaveni, A. Gayen, G. N. Subbanna, M. S. Hegde // *J. Mater. Chem.* – 2002. – 12. – 3147. – P. 3151.

6. *Boudjahem, A. G.* Study of Support Effects on the Reduction of Ni^{2+} Ions in Aqueous Hydrazine / A. G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M. M. Bettahar // *Langmuir.* – 2004. – No. 1. – 20. – P. 208–213.

7. *Chen, D.-H.* Synthesis of Nickel Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsions / D.-H. Chen, S.-H. Wu // *Chem. Mater.* – 2000. – No. 5. – 12. – P. 1354–1360.

8. *Laska, U.* Rhodium Containing Magnetic Nanoparticles: Effective Catalysts for Hydrogenation and the 1,4-Addition of Boronic Acids / U. Laska, C. G. Frost, P. K. Plucinski, G. J. Price // *Catalysis Letters.* – 2008. – P. 68–75.

9. *Taya, K.* The Hydrogenating Activity of an Iridium Catalyst / K. Taya // *Chem. Commun.* – 1966. – 14. – P. 464–465.

10. Alfa Aesar. Research Chemicals, Metals and Materials. – 2006–2007. – 2766 p.

V. M. Mokhov, Yu. V. Popov, Chan Tkhan Viet

ON REDUCTION OF NITROAROMATIC COMPOUNDS WITH HYDRAZINE HYDRATE UNDER CATALYSIS WITH METALS NANOPARTICLES OF VARIABLE VALENCE

Volgograd State Technical University

Abstract. Found, that reduction reaction of nitrobenzene and its homologues by hydrazine hydrate may be realized using *in-situ* generated catalytic amounts of nickel, iron, cobalt or copper nanoparticles. Influence of some factors on proceeding of investigated reaction are discussed.

Keywords: nitrobenzene, nitro group reduction, nanoparticles.

УДК 547.315.2:541.128

И. Ю. Климова, В. А. Козловцев, В. А. Навроцкий, А. В. Навроцкий

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ВЫБОРА КАТАЛИЗАТОРОВ И ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА БУТАДИЕНА-1,3*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: vak504@vstu.ru

В работе сформулированы физико-химические принципы селективного изменения структуры молекулы посредством резонансной передачи энергии от гетерогенного катализатора к реагентам или продуктам реакции синтеза бутадиена-1,3 из этилового спирта.

С помощью квантово-химических расчетов установлены ИК-спектры промышленных катализаторов, реагирующих молекул лимитирующей стадии и продуктов реакции. Показано, что наибольший выход бутадиена-1,3 достигается на катализаторах, в колебательных спектрах которых присутствует граничная частота, совпадающая с частотой колебания фрагментов трансформирующихся молекул и целевого продукта. Рассчитаны температурные параметры синтеза.

Ключевые слова: электромагнитное излучение, колебательный спектр, частота колебания, амплитуда колебания, состав катализатора.

* Работа поддержана грантом РФФИ и адм. Волгоградской обл. (код проекта № 09-03-97014-р-Поволжье-а).

Основное практическое значение теорий катализа связано с разработкой физико-химических принципов взаимодействия реагентов и продуктов с катализаторами, химический состав и структура которых обеспечивают в определенных условиях наибольший выход, селективность и скорость химических превращений. Специфичность действия катализатора определяется его способностью воздействовать на отдельные фрагменты в структуре трансформируемых молекул [1–3].

Направленное изменение структуры молекул при резонансном возбуждении колебаний групп атомов с определенной частотой и амплитудой позволяет управлять структурными превращениями веществ [4–6]. Взаимодействие электромагнитного излучения определенного частотного и амплитудного диапазона с молекулой вещества приводит к существенному изменению ее структуры в результате резонансного разрыва колеблющихся при данных условиях связей [7]. Исследования [8], направленные на возбуждение определенных химических связей лазерным излучением ИК диапазона, установили высокую специфичность изменения структуры молекулы в химической реакции в зависимости от интенсивности излучаемых электромагнитных волн. Подобные закономерности при синтезе неорганических веществ наблюдались ранее и положены в основу радиационной теории катализа И. Е. Адагурова [9–18], рассматривающую явление катализа с позиции излучения твердым катализатором электромагнитных волн. Основной причиной каталитической активности в неорганическом синтезе, по мнению автора [9], является лучистая энергия, излучаемая катализатором и активирующая превращение исходных молекул в продукты только при условии совпадения одной или нескольких частот в их УФ спектрах [10].

Существующие теории катализа не содержат четких физико-химических принципов, руководствуясь которыми можно априори предложить активный катализатор для конкретного химического превращения.

Истинные связи каталитической активности со свойствами твердого тела обычно завуалированы другими, часто побочными факторами. Очень редко наблюдается функциональная связь активности с определенным свойством [19].

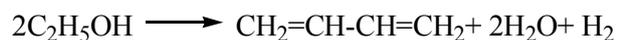
Целью данной работы является выявление возможности использования параметров колебательных спектров, полученных в результате

квантово-химического анализа, для выбора катализатора синтеза бутадиена-1,3.

Для реализации поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- для лимитирующей стадии химического превращения определить частотные и амплитудные параметры колебания трансформируемых групп и связей в структурах молекул исходных веществ и продуктов;
- провести расчеты колебательных спектров гетерогенных катализаторов, способных резонансно излучать электромагнитные волны заданного частотного диапазона;
- рассчитать температурные параметры превращения, при которых катализатор излучает электромагнитные волны требуемой частоты с наибольшей интенсивностью.

В качестве объекта исследования выбран хорошо изученный промышленный процесс синтеза бутадиена-1,3 по способу С. В. Лебедева. Исследования, приведенные в работе [20], позволили достигнуть выхода бутадиена-1,3 20–25 % и эмпирически установить состав катализатора, включающего оксид алюминия (дегидратирующий агент) и оксид цинка (дегидрогенизирующий агент). Бутадиен-1,3 с более высоким выходом 39 % удалось получить на катализаторе, содержащем оксиды магния и кремния с добавкой оксида хрома [21, 22]. Процесс превращения этилового спирта в бутадиен-1,3 описывается уравнением:

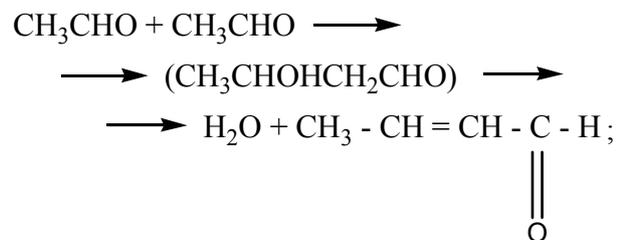


и, по мнению авторов [23], проходит через ряд стадий:

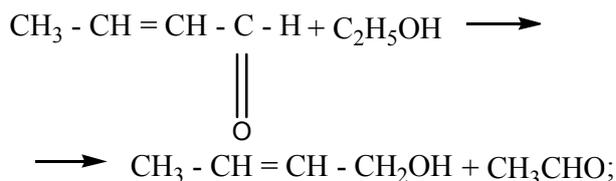
1) образование уксусного альдегида из этилового спирта на дегидрогенизирующем компоненте катализатора:



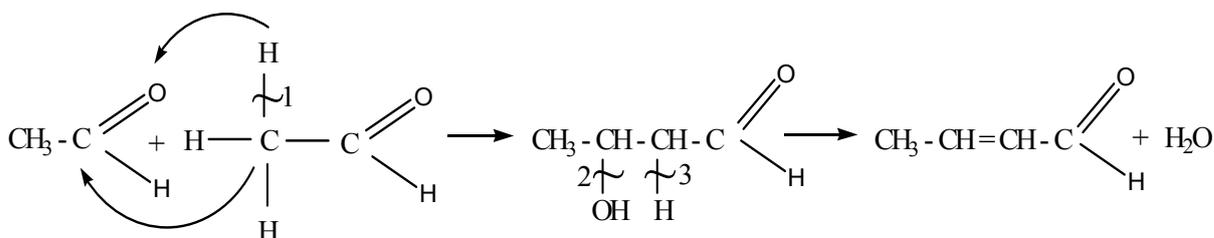
2) конденсация с отщеплением воды и образованием кротонового альдегида:



3) восстановление карбонильной группы кротонового альдегида водородом, отщепляющимся от этилового спирта, и образование кротилового спирта:



4) дегидратация кротилового спирта, сопровождающаяся перегруппировкой двойных связей и образованием бутадиена-1,3:



В результате отщепления атома водорода от α -углеродного атома одной молекулы уксусного альдегида с образованием соответствующего карбаниона и присоединения последнего к $\text{C}=\text{O}$ группе второй молекулы уксусного альдегида образуется альдол. Необходимым условием альдолизации является возбуждение высокоамплитудных колебаний [5] связи (~ 1) водорода с α -углеродным атомом ($\text{C}-\text{H}$) в молекуле уксусного альдегида. Далее в результате дегидратации альдоля при интенсивных деформационных колебаниях $\text{C}-\text{OH}$ (~ 2) и $\text{C}-\text{H}$ (~ 3) связей образуется кротоновый альдегид.

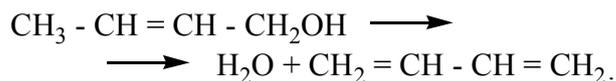
Проведенные квантово-химические расчеты колебательного спектра уксусного альдегида позволяют установить частоту и амплитуду колебания указанных выше фрагментов этой молекулы. Результаты квантово-химического расчета с использованием пакета прикладных программ Nureg Chem. v. 8.03 [27] полуэмпирическим методом РМЗ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Частоты и амплитуды колебания связей в молекулах уксусного альдегида и альдоля

Химическая связь	Частота колебания, cm^{-1}	Амплитуда, \AA
(~ 1) $\text{C}-\text{H}$	1393	2,5388
(~ 2) $\text{C}-\text{OH}$	1336	3,537
(~ 3) $\text{C}-\text{H}$	1336	4,355

Конденсация двух молекул уксусного альдегида протекает при возникновении в реакционной системе двух резонансных состояний, характеризующихся деформационными колебаниями $\text{C}-\text{H}$ -связи в молекуле уксусного аль-



Исследования [23–26] механизма синтеза бутадиена-1,3 из этилового спирта показали, что лимитирующей стадией процесса является конденсация двух молекул уксусного альдегида с образованием кротонового альдегида через промежуточный альдол.

дегида (с частотой 1393 cm^{-1} и амплитудой $2,5388\text{--}3,537 \text{ \AA}$), и связей $\text{C}-\text{OH}$ и $\text{C}-\text{H}$ в альдоле (с частотой 1336 cm^{-1} и амплитудой $4,355 \text{ \AA}$). Наибольшая вероятность появления резонанса и переноса энергии излучения от катализатора будет наблюдаться при условии совпадения частотных полос в ИК спектре катализатора и в колебательных спектрах молекул уксусного альдегида и альдоля. При выполнении этого условия можно утверждать, что на данном катализаторе бутадиен-1,3 будет получаться с наибольшим выходом.

Роль и эффективность катализатора в синтезе бутадиена-1,3 определяется его способностью селективно передавать энергию, избирательно направленную на возбуждение указанных связей, трансформирование которых ускоряет превращения в лимитирующей стадии процесса. Резонансный обмен энергией между электромагнитным полем, создаваемым катализатором и указанными фрагментами молекул, установленным на основании анализа механизма реакций, становится возможным только в том случае, когда выполняется соотношение Н. Бора [28]:

$$\Delta E = h\nu, \quad (1)$$

где ΔE – разность двух квантовых состояний; h – постоянная Планка; ν – частота излучения. Частота ν связана с волновым числом $\bar{\nu}$ и длиной волны λ соотношением: $\nu = c\bar{\nu} = c/\lambda$, где c – скорость света. (Хотя единицы измерения ν и $\bar{\nu}$ различны, их часто называют одинаково [29]).

В отличие от излучения абсолютно черного (АЧТ) и серого тела, распределение, по спектру которого обусловлено равновероятностью каж-

дого спектрального компонента, реальные тела такой равновероятностью не обладают [30]. Спектр излучения катализатора селективен и определяется в основном его составом. Колебания решетки в твердых телах затрудняет выявление селективности излучения. Катализатор наиболее эффективен в тех случаях, когда его химический состав и структура будут способны при определенной температуре излучать максимальное количество энергии с частотой, соответствующей частоте колебаний трансформируемой связи. Чем уже диапазон излучения катализатором электромагнитных волн требуемой частоты и чем больше их доля в общем спектре излучений, тем селективнее его действие. Излучательная способность реальных тел при этом определяется как доля излучения АЧТ при заданной температуре в любом спектральном интервале [30]. Способ подбора состава катализатора для гетерогенно-каталитических процессов приведен авторами в работе [1], где показано, что эффективным катализатором будет тот, который излучает требуемую интенсивную спектральную линию, лежащую в наиболее коротковолновой (граничной) части его ИК спектра (рис. 1 и 2). При этом, на основании

закона смещения Вина [31], доля излучения катализатором электромагнитных волн с большей частотой и, следовательно, энергией будет возрастать с увеличением температуры и для каждой частоты, при условии ее наличия в спектре катализатора, будет существовать ее определенное значение.

Для подтверждения корреляции резонансной частоты колебания в ИК-спектре катализатора с частотой колебания фрагментов исходной молекулы, авторами установлены ИК-спектры известных каталитических систем, используемых для синтеза бутадиена-1,3. Результаты квантово-химических расчетов наиболее распространенных каталитических систем для одностадийного получения бутадиена-1,3 представлены в табл. 2 и рисунках.

Данные, представленные в табл. 2, свидетельствуют о том, что выход бутадиена-1,3 39 % (при теоретически возможном выходе 58,7 % [23]) достигается на катализаторе $59\text{MgO} + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 39\text{SiO}_2$, в ИК-спектре которого присутствует полоса, соответствующая граничной коротковолновой частоте (ν_{max}) 1393 cm^{-1} . Замена оксида хрома на оксид тантала приводит к снижению выхода бутадиена-1,3 на разложен-

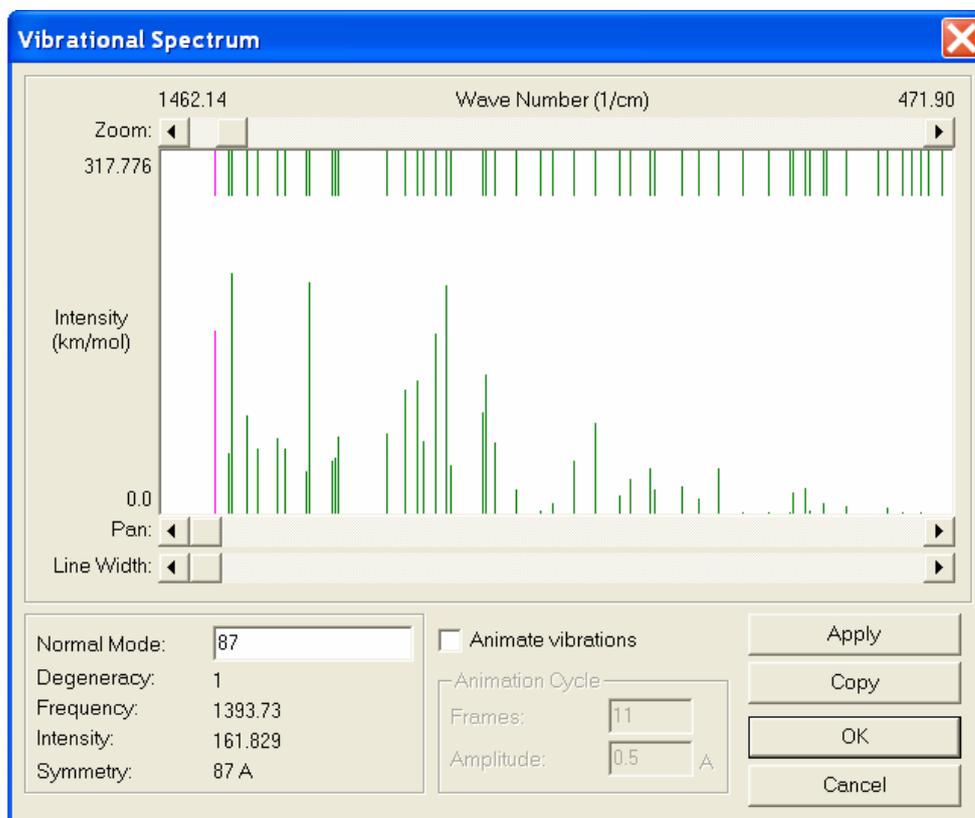
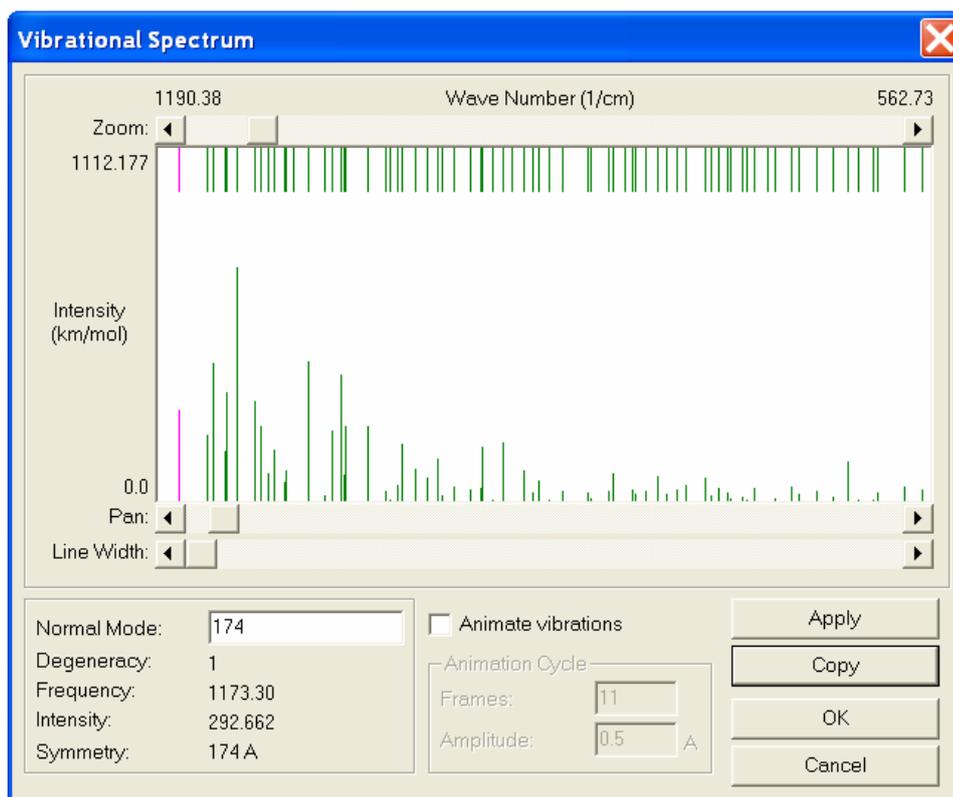


Рис. 1. Колебательный спектр катализатора $59\text{MgO}+2\text{Cr}_2\text{O}_3+39\text{SiO}_2$

Рис. 2. Колебательный спектр катализатора $9,5\text{ZrO}_2+90,5\text{SiO}_2$

Влияние граничной частоты ИК-спектров катализаторов на выход бутадиена-1,3 и температурные параметры процесса [20–22, 32]

Состав катализатора, моль. %	ν_{\max} , см^{-1}	Выход, моль. %	Температура, $^{\circ}\text{C}$
$59\text{MgO} + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 39\text{SiO}_2$	1393	39	425
$60\text{MgO} + 2\text{Ta}_2\text{O}_5 + 38\text{SiO}_2$	1322	34	
$9.5\text{ZrO}_2 + 90.5\text{SiO}_2$	1173	28	
$10\text{ZnO} + 90\text{SiO}_2$	1176	20	
$2\text{PbO} + 98\text{Al}_2\text{O}_3$	1181	18	
$30\text{Al}_2\text{O}_3 + 70\text{ZnO}$	1137	25	360

ный спирт (до 34 %). Катализатор С. В. Лебедева ($30\text{Al}_2\text{O}_3 + 70\text{ZnO}$), равно как и остальные катализаторы, содержащие оксиды циркония, кремния, цинка, алюминия, свинца, представленные в табл. 2, имеют в собственных ИК-спектрах коротковолновые частоты $1137\text{--}1181\text{ см}^{-1}$, не принадлежащие требуемому диапазону. Несмотря на это, при проведении синтеза на данных катализаторах наблюдается выход бутадиена-1,3 до 28 %. Этот факт легко объяснить, если провести квантово-химические расчеты колебательного спектра молекулы бутадиена-1,3 и с учетом анимационных изображений ко-

Таблица 2

лебаний всех связей определить частоту, при которой связи $\text{C}=\text{C}$ в бутадиене-1,3 остаются стабильными. Авторами установлено, что при частоте 1191 см^{-1} и амплитуде колебания не более $1,3362\text{ \AA}$, $\text{C}=\text{C}$ связи в молекуле бутадиена-1,3 не разрушаются, а, напротив, происходит накопление в реакционной системе целевого продукта. Поэтому катализаторы, содержащие в ИК спектре полосы с частотами, близкими к 1191 см^{-1} , также являются эффективными катализаторами синтеза бутадиена-1,3.

Предложенный принцип определения состава катализатора позволяет установить температурные параметры протекания процесса. Используя закон смещения Вина для шкалы волновых чисел [30], можно определить температуру (T , К), при которой катализатор излучает граничную коротковолновую частоту (ν_{\max} , см^{-1}) собственного ИК-спектра с максимальной интенсивностью.

$$T = 0,5099 \cdot \nu_{\max} \quad (2)$$

Следовательно, максимально интенсивное излучение катализаторов с граничными частотами в ИК-спектре $1336\text{--}1393\text{ см}^{-1}$ (табл. 1), должно проходить при температурах порядка $408\text{--}437\text{ }^{\circ}\text{C}$, а с частотами 1191 см^{-1} – при $334\text{ }^{\circ}\text{C}$, следовательно и температурные режимы синте-

за на том или ином катализаторе должны быть аналогичными. Наибольший выход бутадиена-1,3 39 % и 34 % (табл. 2) наблюдается при синтезе на магний-кремниевых катализаторах с добавками оксидов хрома и тантала при температуре 425 °С, которая близка к требуемой. Эти факты подтверждают физические принципы ускорения химических процессов за счет переноса энергии электромагнитных волн от катализатора к веществу в установленном частотном диапазоне, выбранном на основании анализа механизма протекающих реакций.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлена взаимосвязь между колебательными спектрами реагирующих молекул, химическим составом катализаторов и температурой одностадийного процесса получения бутадиена-1,3 из этилового спирта.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. 2349381 Российская Федерация, МПК В 01 J 37/00. Способ подбора состава катализатора / В. А. Козловцев, И. Ю. Максименко, В. А. Навроцкий, А. В. Навроцкий; ГОУ ВПО ВолгГТУ. – 2009.
2. Максименко, И. Ю. Применение результатов квантово-химических расчетов для прогнозирования состава катализатора изомерных превращений ароматических углеводородов C₈ / И. Ю. Максименко, В. А. Козловцев, В. А. Навроцкий // Изв. ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – С. 66–69. (Серия Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 4).
3. Козловцев, В. А. Квантово-химический подход к выбору гетерогенного катализатора синтеза N-метиланилина / В. А. Козловцев [и др.] // Бултеровские сообщения. – 2008. – Т. 14. – № 4. – С. 38–45.
4. Грибов, Л. А. К вопросу о поиске путей химических реакций изомеризации и их энергий активации / Л. А. Грибов // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75. – № 1. – С. 83–88.
5. Грибов, Л. А. Колебания молекул и изомеризация бензола в ациклические структуры / Л. А. Грибов // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75. – № 2. – С. 290–293.
6. Грибов, Л. А. Колебания молекул и определение путей реакций присоединения и разложения / Л. А. Грибов // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75. – № 8. – С. 1403–1408.
7. Делоне, Н. Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом: Курс лекций / Н. Б. Делоне. – М.: Наука, 1989. – 280 с.
8. Killelea, D. R. Bond-Selective Control of a Heterogeneously Catalyzed Reaction / D. R. Killelea, V. L. Campbell, N. S. Shuman, A. L. Utz // Science. – 2008. – P. 790–793.
9. Ададунов, И. Е. Катализ как следствие возбуждения одного из компонентов реакции излучениями, исходящими из катализатора / И. Е. Ададунов // Журнал физической химии. – 1931. – Т. 2. – № 1. – С. 130–141.
10. Ададунов, И. Е. Зависимость между совпадающей длиной волны катализатора, абсолютной температурой начала реакции и направлением реакции / И. Е. Ададунов // Журнал физической химии. – 1931. – Т. 2. – № 1. – С. 142–146.
11. Ададунов, И. Е. Ванадиевый катализатор для производства серной кислоты, стойкий по отношению паров воды и контактных ядов / И. Е. Ададунов, Г. К. Боресков // Журнал прикладной химии. – 1930. – Т. 3. – № 1. – С. 11–20.
12. Ададунов, И. Е. Зависимость каталитического действия пятиоксида ванадия от способов ее комбинаций с SiO₂ (при окислении SO₂ в SO₃) / И. Е. Ададунов, Г. К. Боресков // Украинский химический журнал. – 1929. – С. 259–266.
13. Ададунов, И. Е. О методах получения сложных ванадиевых катализаторов, дающих большие объемные скорости / И. Е. Ададунов, Г. К. Боресков, М. А. Глинская // Журнал прикладной химии. – 1931. – Т. 4. – № 5. – С. 611–620.
14. Ададунов, И. Е. Фиксации ванадия при приготовлении сложных ванадио-цеолитовых катализаторов и их свойства / И. Е. Ададунов, Г. К. Боресков, З. М. Лисянская // Журнал химической промышленности. – 1931. – Т. 8. – № 7. – С. 606–612.
15. Ададунов, И. Е. Ванадиевый катализатор большой мощности / И. Е. Ададунов, Г. К. Боресков // Журнал химической промышленности. – 1929. – Т. 6. – № 20. – С. 1525–1527.
16. Ададунов, И. Е. Неоплатиновый катализатор для производства азотной кислоты / И. Е. Ададунов, Р. Я. Вайншенкер // Украинский химический журнал. – 1930. – Т. 5. – № 1. – С. 1–26.
17. Ададунов, И. Е. Производство азотной кислоты / И. Е. Ададунов. – Л.: Госхимтехиздат, 1934. – 355 с.
18. Ададунов, И. Е. Диссоциация гипса в присутствии катализаторов / И. Е. Ададунов, Д. А. Дерibas, П. Я. Крайний // Журнал прикладной химии. – 1930. – Т. 3. – № 4. – С. 509–531.
19. Крылов, О. В. Гетерогенный катализ: учебное пособие для вузов / О. В. Крылов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 697 с.
20. Смирнов, Н. И. Производство синтетического каучука из этилового спирта / Н. И. Смирнов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химтеорет, 1935. – 347 с.
21. Pat. 2357855 USA. Method for producing butadiene. / W. Szukiewicz. – 1941.
22. Corson, B. B. Butadiene from ethyl alcohol. Catalysis in the One- and Two-Step Processes / B. B. Corson, H. E. Jones, C. E. Welling, J. A. Hinckley, E. E. Stahly // Ind. Eng. Chem. – 1950. – V. 42. – P. 359–373.
23. Садых-Заде, С. И. Дивинил / С. И. Садых-Заде, С. Д. Юльчевская. – Баку: Азербайджанское гос. издательство, 1966. – 156 с.
24. Кирнос, Я. Я. Современные промышленные методы синтеза бутадиена. Обзор. Серия «Производство синтетических каучуков» / Я. Я. Кирнос, О. Б. Литвин. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1967. – 89 с.
25. Jones, H. E. Butadiene from Ethanol. Reaction Mechanism / H. E. Jones, E. E. Stahly, B. B. Corson // J. Amer. Chem. Soc. – 1949. – V. 71. – P. 18–22.
26. Stahly, E. E. Butadiene from Ethanol / E. E. Stahly, H. E. Jones, B. B. Corson // Ind. Eng. Chem. – 1948. – V. 40. – P. 2301–2303.
27. HyperChem for Windows AC Release 8.0 / HyperCube Inc. – 2007, s/n 12–800–15017000060.
28. Bohr, N. Über die Anwendung der Quantentheorie auf den Atombau. Die Grundpostulate der Quantentheorie / N. Bohr // Zeitschrift für Physik. – 1923. – V. 13. – P. 117–165.
29. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

30. Блох, А. Г. Теплообмен излучением. Справочник / А. Г. Блох, Ю. А. Журавлев, Л. Н. Рыжков. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 432 с.

31. Wien, W. Über die Energieverteilung im Emissionsspektrum eines schwarzen Körpers // Annalen der Physik und

Chemie. – 1895. – V. 294. – P. 662–669.

32. Corson, B. B. Butadiene from ethyl alcohol. Study of the Variables of Operation / B. B. Corson, E. E. Stahly, H. E. Jones, H. D. Bishop // Ind. Eng. Chem. – 1949. – V. 41. – P. 1012–1017.

I. Y. Klimova, V. A. Kozlovtssev, V. A. Navrotskiy, A. V. Navrotskiy

PHYSICO-CHEMICAL PRINCIPLES OF CATALYST SELECTION AND TEMPERATURE PARAMETERS OF BUTADIENE-1,3 SYNTHESIS

Volgograd State Technical University

Abstract. Physicochemical principles of selective change of molecule structure by means of resonance transmission of energy from heterogenic catalyst to reagents or products of the reaction of butadiene-1,3 synthesis from ethanol have been formulated in this paper.

IR-spectrums of industrial catalysts, reacting molecules of limiting stage and products of the reaction have been determined by means of quantum-chemical calculations. It has been shown that the largest yield of butadiene-1,3 is achieved on the catalysts in vibration spectrums of which the boundary frequency coinciding with vibration frequency of fragments of transforming molecules and desired product is present. Temperature parameters of synthesis have been calculated.

Keywords: electromagnetic radiation, vibration spectrum, vibration frequency, vibrational amplitude, catalyst composition.

УДК 547.79

Е. Б. Аронова, Д. А. Буровик, Н. Н. Кузнецова, А. И. Гунак

ПУЛЬСАЦИОННЫЕ РЕЗОНАНСНЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ В ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЯХ 4-ОКСО-2-ТИОКСО-1,3-ТИАЗОЛИДИНОВ

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет)

E-mail: mbt@lti-gti.ru

На примере реакции кристаллической натриевой соли 4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидина с парами йодистого метила была предпринята попытка проведения твердофазного процесса без использования разбавителя с применением пульсационных резонансных воздействий.

Ключевые слова: пульсационные резонансные воздействия, 4-оксо-2-тиоксо-1, 3-тиазолидин, твердая фаза.

Твердофазные реакции органических кристаллов с газообразными электрофильными реагентами известны 150 лет. Впервые этот способ был реализован Кольбе при синтезе салициловой кислоты реакцией кристаллического фенолята натрия с углекислым газом [1]. Преимущества твердофазного синтеза органических соединений по сравнению с синтезом в растворе очевидны: отсутствие пожаро- и взрывоопасных растворителей, более широкий температурный диапазон проведения реакции, не ограниченный температурой кипения растворителя, в котором производится синтез, высокая селективность.

Однако существенным недостатком, сдерживающим внедрение метода твердофазного синтеза органических соединений, является диффузионное торможение процесса, вызванное сокращением площади реакционных граней кристаллов субстрата за счет образования на реакционной поверхности твердого продукта реакции, и препятствие диффузии газообразно-

го реагента к реакционным центрам твердого субстрата.

Попытки сократить диффузионную область как лимитирующую стадию скорости реакции увеличением давления в реакторе, интенсивным перемешиванием при более высоких скоростях в инертном разбавителе [2] или перемешиванием с чугунными шарами не всегда приводит к скалыванию продукта реакции с граней кристаллов субстрата и обновлению реакционных поверхностей, а также требует большого расхода энергии [3].

С целью интенсификации твердофазного синтеза органических соединений – проведение реакции в кинетической области в широком диапазоне температур для интенсивного перемешивания реакционной массы, обеспечивающее скалывание продукта реакции с реакционных граней кристаллов субстрата, авторами применен метод пульсационных резонансных воздействий на порошкообразную реакционную массу в атмосфере газообразного реагента.

Сущность метода заключается в наложении на порошкообразный субстрат в атмосфере газообразного реагента пульсационных резонансных воздействий (ПРВ), при которых частота внешних воздействий совпадает с собственной частотой упругих колебаний газопорошковой смеси [4].

В качестве модельной реакции использовали реакцию метилирования йодистым метилом кристаллической натриевой соли 4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидина, кинетика которой хорошо изучена в различных растворителях, в том числе и в инертном разбавителе – гексане [5]. В последнем случае процесс идет с сильным диффузионным торможением и носит анизотропный характер.

Реакцию проводили в температурном диапазоне от 393 до 423К перемешиванием реакционной массы при резонансных колебаниях (f 2–15 Гц) без подвода газа (реагент испаряли непосредственно в реакторе). Амплитуда колебаний слоя составляла 2–7 мм, $w = 0$, $\Delta H/H = 0,01–0,05$. Интегральную кинетическую кривую снимали по убыли метилйодида, концентрацию которого определяли методом ГЖХ («Varion ascegraph 2100», детектор – ионизационно пламенный, стеклянная колонка 3м x 3мм, заполненная фазой Silipog 300 (GC), газ-носитель – He (расход 30 мл/мин), температура колонки 130 °С. В качестве эталона сравнения использовали гептан, добавленный к реакционной смеси в количестве $1 \cdot 10^{-3}$ моль. Скорость реакции определяли с погрешностью $\pm 10\%$.

Анализ зависимости дифференциальных кинетических кривых от частоты колебаний показал, что при $f \geq 4$ на кривой исчезают максимумы и что лимитирующая стадия процесса расположена в кинетической области, внутридиффузионная область отсутствует из-за осыпания слоя продукта с реакционных граней кристалла субстрата. На рис. 1 представлены кинетические кривые реакции кристаллической натриевой соли 4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидина с парами йодистого метила при температурах от 393 до 423К. Из рисунка видно, что кинетические кривые исследуемой реакции имеют вид кривых с максимумом, типичным для топохимических реакций. Согласно А. Я. Розовскому, внешнедиффузионное торможение для таких реакций максимально в зоне максимума реакции [6].

Максимальная скорость реакции йодистого метила с натриевой солью 4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидина наблюдается при наибольшей

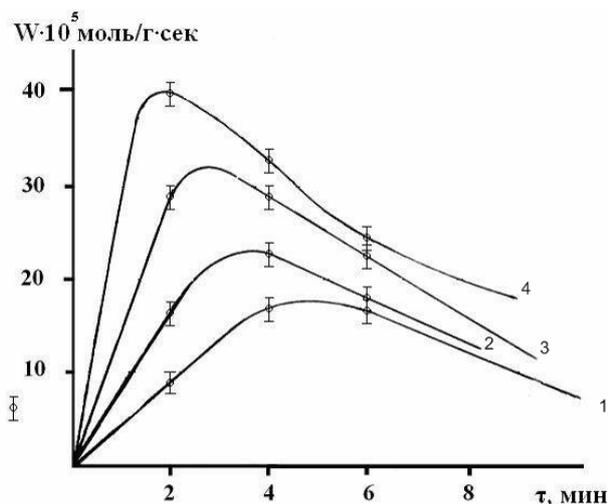


Рис. 1. Кинетические кривые реакции метилирования кристаллической натриевой соли 4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидина: 1 – 393К; 2 – 403К; 3 – 413К; 4 – 423К

из использованных температур (423 К) и возрастает с увеличением числа оборотов со 100 до 300 об/мин. Также видно, что с повышением температуры максимум на кинетических кривых становится более четким и увеличивается в сторону меньших времен, делая его менее размытым. Отсюда следует, что количество ядер фазы твердого 4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидина и их форма практически не зависят от температуры, отсутствует существенное влияние диффузии паров йодистого метила через слой твердого продукта на наблюдаемой реакции.

ТСХ анализ реакционной смеси показал, что иных продуктов, кроме 4-оксо-2-тиоксо-2-метилмеркапто- Δ^2 -1,3-тиазолидина по ходу реакции не образуется, как и в случае проведения реакции в инертном разбавителе. Выход составил 98 %.

Исходя из закона образования ядер фазы твердого продукта [7], проведенный эксперимент показал, что экспериментальные данные описываются следующей зависимостью:

$$\frac{n}{t} = \frac{W}{q},$$

где n – количество прореагировавшего йодистого метила за время t ; W – скорость реакции; q – коэффициент пропорциональности, равный единице, что свидетельствует о постоянстве количества ядер по ходу реакции, образование которых происходит по степенному закону (рис. 2).

В этом случае удельные скорости реакции (отнесенные к единице поверхности раздела твердых фаз реагента и продукта) могут быть определены по простым формулам:

$$W_{y\partial(1)} = \frac{2W_{\max}}{\pi g S_g}, \quad (1)$$

$$W_{y\partial(2)} = \frac{2qn_{\max}}{\pi g S_g t_{\max}}, \quad (2)$$

где S_g и g – удельная поверхность и навеска исходного твердого продукта; n – количество прореагировавшего твердого реагента; индекс max относится к максимуму скорости реакции.

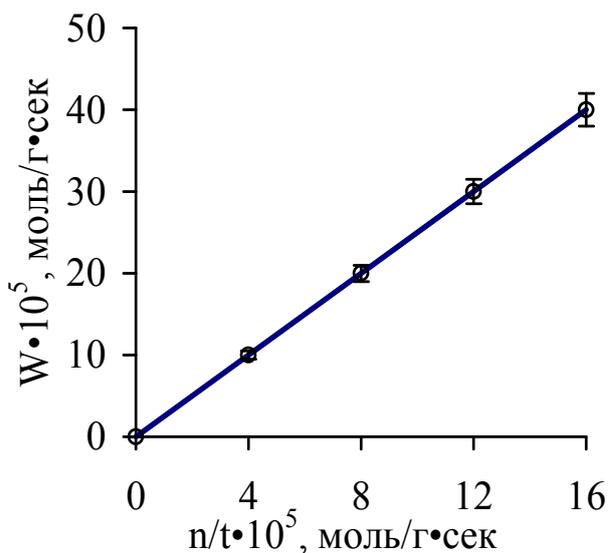


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от n/t

На рис. 3 представлена температурная зависимость удельных скоростей реакции при эквимолекулярном соотношении реагентов. Из этих данных было определено значение наблюдаемой энергии активации, которое составило 62 кДж/моль (15 ккал/моль). Проверка по тем-

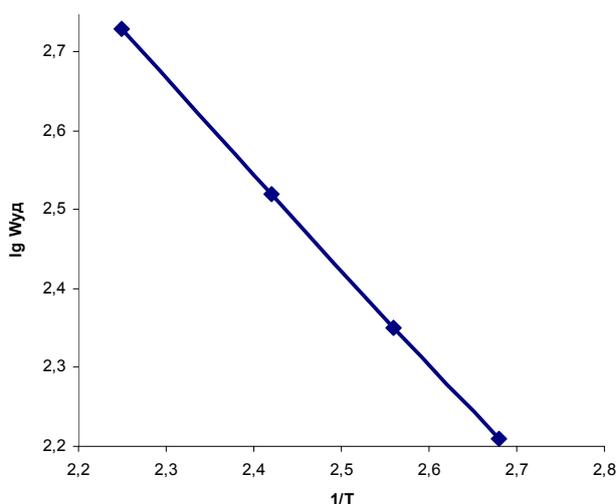


Рис. 3. Зависимость удельной скорости реакции йодистого метила с натриевой солью 4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидина при эквимолекулярном соотношении реагентов от температуры

пературной зависимости скорости реакции при одинаковых степенях превращения (от 5 до 95 %) и разных температурах привели к близким (± 2 кДж/моль) значениям величины энергии активации.

В твердофазном синтезе размер и форма кристалла могут существенно влиять на направление и скорость реакции. В табл. 1 приведены значения наблюдаемой скорости реакции от размеров кристаллов натриевой соли 4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидина.

Таблица 1

Параметры максимума скорости и значения удельных скоростей реакции паров йодистого метила и кристаллов натриевой соли 4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидина при $T=423K$ и эквимолекулярном соотношении реагентов

$S_{уд}$, м ² /г	0,52	0,32	0,15	0,09
$W_{\max} \cdot 10^5$, моль/г·с	42,0	25,5	12,0	7,2
$W_{уд} \cdot 10^3$, моль/м ² ·с	51,4	50,8	51,0	51,0

Как видно из таблицы, эта зависимость выражена достаточно резко и указывает на необходимость учета инженерии кристаллов при проведении твердофазных реакций.

Расчет удельных скоростей реакции в достаточно широком диапазоне удельной поверхности кристаллов натриевой соли 4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидина от 0,08 до 0,50 м²/г привел к значениям, отличающимся в пределах погрешности оценки удельной поверхности исходных солей. Это свидетельствует о том, что реакционная способность субстрата не зависит от размеров кристалла.

Удельная скорость реакции зависит от концентрации компонентов реакционной смеси. В изучаемой реакции легко варьировать концентрацию реагента, так как он подается в реакционную зону в паровой фазе.

Варьирование концентрации реагента (йодистого метила) показало зависимость удельной скорости реакции от концентрации паровой фазы. Эта зависимость аппроксимируется степенной функцией:

$$W_{y\partial} = \kappa_0 \exp\left(-\frac{62500}{RT}\right) c_{CH_3I}^{0,5}. \quad (3)$$

Значения предэкспоненциального множителя, рассчитанные по уравнению (3), представлены в табл. 1–3.

Таблица 2

Значения предэкспоненциального множителя (k_0), удельных скоростей реакции ($W_{уд}$) натриевой соли 4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидина с парами йодистого метила при различных температурах и эквимолекулярном соотношении реагентов

T, K	$W_{уд} \cdot 10^3$, моль/м ² ·с	k_0 , (моль/л) ^{0.5} /м ² ·с
393	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^5$
403	$2,30 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^5$
413	$3,21 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^5$
423	$4,19 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^5$

Таблица 3

Значения предэкспоненциального множителя (k_0), удельных скоростей реакции ($W_{уд}$) натриевой соли 4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидина с парами йодистого метила при различном соотношении реагентов (навеска натриевой соли 4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидина – 0,01 моль) T=423K

$C_{сн, I}$, моль	$W_{уд}$, моль/м ² ·с	k_0 , (моль/л) ^{0.5} /м ² ·с
0,01	$4,19 \cdot 10^{-4}$	$2,30 \cdot 10^5$
0,02	$5,70 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^5$
0,05	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$2,40 \cdot 10^5$
0,10	$12,0 \cdot 10^{-4}$	$2,20 \cdot 10^5$

В табл. 2 и 3 приведены примеры значения константы уравнения (3) при различных концентрациях йодистого метила и температуре 393–423K. Как видно из полученных данных, разброс значений предэкспоненциального множителя не превышает $\pm 3\%$, то есть уравнение (3) удовлетворительно описывает кинетику реакции метилирования кристаллической натриевой соли 4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидина парами йодистого метила.

Из этих данных видно, что даже при температурах, близких к температуре плавления твердого продукта реакции, процесс стабилен и идет до конечного превращения субстрата без образования побочных продуктов. Это создает

большие преимущества перед проведением аналогичных реакций в растворителях, где верхний температурный предел ограничен температурой кипения растворителя и в большинстве случаев не превышает 100–120 °C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактор с загруженным твердым субстратом разогревали до заданной температуры (50–150 °C) при работающем частотном генераторе, вакуумировали до 50 мм.рт.ст. остаточного давления, герметизировали реактор и подавали пары электрофильного реагента через боковой штуцер в соотношении 1:1, 1:1,5 к твердому субстрату. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ГИСХ по убыли парообразного реагента. Завершение реакции контролировали по расходу парообразного реагента и концентрации исходного субстрата и продукта реакции методом количественной ТСХ [8].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kolbe, H. Ueber Synthese der Salicylsäure / H. Kolbe // Ann. – 1860. – V. 37. – P. 125–128.
2. Злобин, В. А. Кинетика топохимической реакции бензоилхлорида с азидом натрия / В. А. Злобин, В. Т. Косолапов, А. Я. Розовский // Кинетика и катализ. – 1983. – Т. XXIV. – Вып. 5. – С. 1061–1064.
3. Paul, I. C. Reactions of Organic Solids / I. C. Paul, D. Y. Curtin // Science. – 1975. – V. 187. – № 4171. – P. 19–26.
4. Аксенова, Е. Г. Перспективы применения резонансных воздействий в технологических процессах с порошкообразными средами / Е. Г. Аксенова // Химическая промышленность. – 2004. – Т. 81. – № 8. – С. 381–393.
5. Гинак, А. И. Кинетика анизотропных реакций. III. Алкилирование натриевой соли роданина йодистым метилом / А. И. Гинак, В. А. Дымшиц, К. А. Вьюнов и др. // Кинетика и катализ. – 1989. – Т. 30. – Вып. 2. – С. 458–461.
6. Розовский, А. Я. Кинетика топохимических реакций / А. Я. Розовский. – М.: Химия, 1974. – 220 с.
7. Кнотько, А. В. Химия твердого тела: учеб. пособие для студ. вузов / А. В. Кнотько, И. А. Пресняков, Ю. Д. Третьяков. – М.: Издательский центр «Академия», 2006. – 304 с.
8. Вьюнов, К. А. Тонкослойная хроматография роданинов / К. А. Вьюнов, А. И. Гинак, А. А. Волкова, Е. Г. Социлин // ЖПХ. – 1971. – Т. 44. – С. 2123–2124.

E. B. Aronova, D. A. Burovik, N. N. Kuznetsova, A. I. Ginak

PULSATILE RESONANCE EFFECTS IN SOLID-PHASE REACTIONS OF 4-OXO-2-TIOKSO-1, 3-THIAZOLIDINE

St.-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St.-Petersburg

Abstract. On an example of reaction of the crystalline sodium salt of 4-oxo-2-tiokso-1,3-thiazolidine with pairs of methyl iodide attempt has been undertaken for the solid-phase process without the use of diluent with application of pulsating resonance effects.

Keywords: pulsatile resonance effects, 4-oxo-2-tiokso-1, 3-thiazolidine, solid phase.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64

*И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаёнова***ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ [(2-АМИНО)- ИЛИ (2-АМИНОМЕТИЛ)-БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-3-ИЛ]АНИЛИНОВ****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: phanchem@vstu.ru

Определен ряд эффективных кинетических параметров термоокислительной деструкции полиимидов на основе [(2-амино)- или (2-аминометил)-бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов, полученных методом одностадийной высокотемпературной полициклизации. Показано, что особенностью исследованных полимеров является то, что гидролитические реакции в заметной степени сказываются на процессе деструкции в более высокотемпературной области, по сравнению с полиимидами, полученными по двустадийной схеме синтеза.

Ключевые слова: полиимиды, термоокислительная деструкция, кинетика, энергия активации.

Среди различных классов термостойких полимеров видное место занимают полиимиды благодаря сочетанию хороших термических, диэлектрических и физико-механических свойств. Ранее было показано, что введение в макромолекулы полиимидов алициклических фрагментов приводит к улучшению ряда эксплуатационных характеристик таких полимеров, которые находят применение в медицине, оптике, микроэлектронике и других областях, прежде всего как термостойкие диэлектрики [1]. Еще более широкое практическое использование таких полимеров может быть обеспечено за счет расширения мономерной базы, основанной на применении технологичных, экономически оправданных схем синтеза функциональных производных полициклических соединений.

В этой связи определенный интерес в последнее время представляют бициклосоодержащие диамины. С одной стороны, их можно рассматривать как альтернативу более дорогостоящим адамантансодержащим диаминам, которые применяются для синтеза полиимидов с повышенной гидролитической устойчивостью. С другой стороны, пленки, полученные из бициклосоодержащих полиимидов, являются перспективными покрытиями для тонкопленочных транзисторов [2], которые используются в жидкокристаллических дисплеях. Кроме этого, синтез на их основе новых полиимидных материалов поможет глубже разобраться в вопросах

влияния строения исходных диаминов на протекание реакций образования полиамидоокислот и полиимидов, а также свойства конечных продуктов.

Ранее методом одностадийной высокотемпературной полициклизации авторами были синтезированы новые растворимые полиимиды и сополиимиды на основе [(2-амино)- или (2-аминометил)- бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов и диангирида 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилоксида (ДФО) [3].

Одним из важнейших свойств полиимидов, определяющих области практического применения таких полимеров является их высокая термостойкость. Ранее было установлено, что полиимиды на основе бициклических диаминов имеют более высокие температуры 5 % потери массы, по сравнению с аналогичными адамантансодержащими полиимидами [3]. В то же время температуры начала деструкции являются только одним из параметров, характеризующих термоокислительную устойчивость полимеров. В связи с этим представлялось интересным более подробно исследовать закономерности термической деструкции полученных бициклосоодержащих полиимидов. В настоящей работе представлены результаты исследования кинетики термической деструкции полиимидов на основе [(2-амино)- или (2-аминометил)-бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов и диангирида 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилоксида (ДФО).

Процесс термической деструкции является суммой различных химических реакций, поэтому общая скорость потери массы и скорость выделения летучих продуктов деструкции отражают суммарный процесс. В зависимости от химического строения исследуемого вещества, среды, температуры будут протекать различные химические реакции разложения. Вследствие этого порядок реакции и константа скорости – параметры, необходимые для количественного описания термической деструкции, в данном случае являются эффективными (кажущимися) параметрами [4] и условными характеристиками, отражающими сумму различных химических превращений.

Процессы деструкции высокомолекулярных соединений носят сложный характер и перенесение на них кинетических закономерностей для индивидуальных соединений не всегда возможно. Поэтому при расчете кинетических параметров термической деструкции приходится прибегать к определенным приближениям. В большинстве случаев из данных термогравиметрии получают эффективные кинетические параметры, характеризующие сумму процессов. Эти параметры позволяют количественно описывать процесс термического разложения вещества, являются достаточно надежными количественными характеристиками его термостойкости, но не всегда дают возможность оценить преобладающий механизм деструкции.

Переменной величиной в термогравиметрическом анализе является доля непрореагировавшего вещества:

$$\omega = \frac{(m_\tau - m_k)}{(m_0 - m_k)},$$

где m_0 , m_τ , m_k – начальная масса вещества и массы остатков в момент времени τ и после завершения деструкции.

В простейшем случае величина ω и является тем самым количеством реагирующего вещества, к которому применяют соотношения формальной кинетики.

Для исследования кинетики термического разложения широко применяется динамическая термогравиметрия. С. D. Doyle [5] отмечает, что одна динамическая кривая изменения массы эквивалентна большому числу соответствующих изотермических кривых; кроме того, отсутствуют ошибки, связанные с заменой образцов, поскольку всю информацию получают с помощью одного и того же образца.

Определенным недостатком неизотермических методов, по сравнению с изотермическими, является обычно невозможность установления механизма реакции, и определенные значения энергии активации и порядка реакции являются эффективными.

Авторами были определены значения энергии активации термодеструкции полученных полиимидов на основе диангирида ДФО и бициклических диаминов: 3-[(2-амино)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилина (3a); 4-[(2-амино)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилина (3b); 3-[(2-аминотетил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилина (3c); 4-[(2-амино)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилина (3d). Для сравнения также были определены эффективные параметры термодеструкции полиимидов на основе диангирида ДФО, адамантансодержащего диамина 1-аминоэтил-3-(4'-аминофенил)адамантана (4) и ароматического диамина 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена (5). Для повышения надежности полученных результатов энергию активации термодеструкции определяли несколькими методами.

Одним из методов, позволяющих получить наиболее достоверные значения энергии активации процесса, является метод, основанный на изучении термогравиметрических кривых, полученных при различных скоростях нагрева [6].

Скорость нагрева и температура, соответствующая одному и тому же значению остаточного относительного веса полимера ω связаны между собой следующим соотношением [4]:

$$\frac{d \lg \beta}{d(1/T)} = -0,457 \frac{E}{R},$$

где β – скорость нагрева, К/мин; T – температура соответствующая определенному значению ω , К; E – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Таким образом, определяя из опыта температуру T для некоторого значения ω при различных скоростях нагревания, строят прямую в координатах $\lg \beta$ от $1/T$ и по наклону этой прямой определяют значение энергии активации процесса.

Для нахождения энергии активации можно использовать значения температур, соответствующих любым значениям ω . Однако опыт показывает, что для этих расчетов лучше использовать данные с пологих участков экспериментальных кривых, близких к началу процесса, например $\omega = 0,95$ [4], которые и были взяты в данном случае для дальнейших расчетов. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры термической деструкции с использованием кривых TGA, полученных при разных скоростях нагревания

№ полимера	Диамин	Энергия активации, кДж / моль
I	3a	120,2
II	3b	101,1
III	3c	156,3
IV	3d	118,3
V	4	114,3
VI	5	176,9

Анализ полученных данных показывает, что наибольшую энергию активации процесса термоокислительной деструкции полностью имеет ароматический полиимид VI. Это хорошо согласуется с представлениями о более высокой термоокислительной стабильности ароматических полиимидов, по сравнению с бицикло- и адамантансодержащими. Кроме этого, полученное значение энергии активации для полиимида VI довольно близко к литературным данным ($E = 187,2$ кДж / моль [6]).

Известно, что процессы термоокислительной деструкции во многом определяются плотностью упаковки макромолекулы полимера. В связи с этим авторами были рассчитаны коэффициенты упаковки полученных полиимидов по методике [7]. Действительно, полученные значения энергии активации для бицикло-содержащих полиимидов достаточно хорошо коррелируют с данными по плотности упаковки таких полимеров. Так, наибольшую энергию активации процесса термоокислительной деструкции имеет полиимид III на основе диамина 3c, обладающего наибольшей плотностью упаковки макромолекул ($K = 0,702$). Наименьшее значение энергии активации процесса деструкции наблюдается для полиимида II на основе диамина 3b ($K = 0,672$). Полиимиды I и VI на основе диаминов 3a и 3d имеют близкие значения плотности упаковки ($K = 0,686$ и $0,690$ соответственно) и характеризуются близкими значениями энергии активации термоокислительной деструкции. Значение энергии активации для адамантансодержащего полиимида V находится в одном ряду с аналогичными бицикло-содержащими полиимидами на основе диаминов 3b и 3d, у которых ароматическая аминогруппа находится в n -положении.

Некоторым недостатком приведенного выше метода является сложность определения по-

рядка реакции деструкции, который в свою очередь является одним из наиболее важных кинетических параметров. Для определения порядка реакции термоокислительной деструкции полученных полиимидов был использован метод А. W. Coats и J. P. Redfern [8].

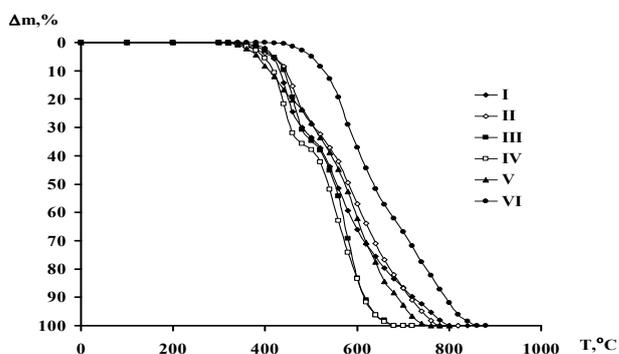
Для реакций, порядок которых неизвестен, А. W. Coats и J. P. Redfern получили следующее выражение:

$$\lg \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} = \lg \frac{AR}{aE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{2,3RT},$$

где α – массовая доля образца, разложившаяся за время t ; α – скорость нагревания; n – порядок реакции; E – энергия активации, Дж / моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Порядок реакции определяют подстановкой различных значений n . При правильном выборе n зависимость $\lg[1 - (1 - \alpha)^{1-n}]/(T^2(1-n))$ от $1/T$ или $\lg[-\ln(1 - \alpha)/T^2]$ при $n = 1$ от $1/T$ имеет вид прямой линии с наклоном, определяемым величиной $-E/2,3R$. Величину $\lg(AR/aE)[1 - (2RT/E)]$ можно считать постоянной для большинства значений E и интервала температур, в котором протекает большинство реакций.

Для расчета использовались кривые термоокислительной деструкции, полученные при скорости нагревания 10 град/мин (см. рисунок).



Кривые TGA полиимидов на основе диангидрида ДФО и диаминов 3a-d, 4, 5 (скорость нагрева 10 град/мин.)

Для полностью ароматического полиимида VI наилучшая линейная зависимость наблюдается при $n = 1$ (величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9979$). Это хорошо отвечает классическим представлениям о первом порядке реакции термоокислительной деструкции для большинства полимеров. Следует отметить, что в случае адамантан- и бицикло-содержащих полиимидов на кривых TGA наблюдаются характерные перегибы в области 500 °С. Данные

первого участка кривых TGA хорошо линеаризуются при $n = 1$ ($R^2 = 0,9783-0,9965$), в то же время для второго участка наилучшая линейная зависимость наблюдается при $n = 1,1$ ($R^2 = 0,9852-0,9955$). Дробный порядок свидетельствует о протекании нескольких параллельных процессов, отличающихся механизмом реакции.

Параметры термической деструкции, рассчитанные по методу A. W. Coats и J. P. Redfern, для исследованных полимеров представлены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры термической деструкции, рассчитанные по методу Коутса и Редферна

№ полимера	Энергия активации до 773К, кДж / моль	Энергия активации после 773К, кДж / моль
I	124,3	44,9
II	87,8	44,5
III	137,8	97,5
IV	107,2	85,2
V	106,7	59,3
VI	–	171,9

Анализ полученных данных показывает, что значения энергии активации процесса термоокислительной деструкции для первого участка, рассчитанные по методу A. W. Coats и J. P. Redfern, несколько ниже, чем соответствующие значения, найденные предыдущим методом. В целом результаты, полученные разными методами, достаточно хорошо совпадают, что позволяет считать найденные значения энергии активации достаточно достоверными.

Изменение порядка реакции для адамантан- и бициклодсодержащих полиимидов свидетельствует об изменении механизма распада этих полимеров при повышении температуры. Подобный характер деструкции применительно к аррениусовской зависимости был отмечен во многих работах по исследованию термодеструкции полиимидов [9, 10]. Причем, в случае полиимидов, полученных двустадийным методом, низкотемпературный участок обычно имеет меньшую энергию активации и связан с преобладанием реакций гидролитического расщепления оставшихся незациклизованными амидных связей полиамидокислотных звеньев (энергия активации таких процессов составляет по литературным данным $E_a=40-80$ кДж/моль [11]). Гидролитические процессы развиваются как за

счет адсорбированной полимером влаги, так и за счет воды, выделяющейся в ходе термодеструкции. Высокотемпературный участок связывают с процессами гомолитического распада полимерной цепи ($E_a=160-360$ кДж/моль [11]). В случае изученных нами адамантан- и бициклодсодержащих полиимидов наблюдается обратная картина и энергия активации высокотемпературного участка существенно ниже, чем низкотемпературного. Более того, значения энергии активации высокотемпературного участка лежат в интервале 44–98 кДж/моль.

Вероятно, снижение энергии активации термоокислительной деструкции исследованных адамантан- и бициклодсодержащих полиимидов может быть связано с наложением гидролитических процессов с процессами гомолитического распада полимерной цепи.

Смещение гидролитических процессов в высокотемпературную область можно объяснить следующим. Известно, что степень имидизации полиимидов, полученных методом одностадийной высокотемпературной полициклизации в растворе приближается к 100 % [12]. Следовательно, содержание менее термостойких незациклизованных полиамидокислотных звеньев в исследованных полиимидах должно быть незначительно и гидролитические процессы могут развиваться только за счет воды, выделяющейся в ходе термодеструкции.

Таким образом, показано, что значения энергии активации процесса термоокислительной деструкции для полученных бициклодсодержащих полиимидов несколько ниже, чем для полностью ароматических полиимидов и находятся на уровне значений энергии активации адамантансодержащих полиимидов. Это свидетельствует о схожем характере термоокислительной деструкции бицикло- и адамантансодержащих полиимидов. Особенностью термоокислительной деструкции бицикло- и адамантансодержащих полиимидов, полученных одностадийным методом, является то, что гидролитические реакции в заметной степени сказываются на процессе деструкции в более высокотемпературной области по сравнению с полиимидами, полученными по двустадийной схеме синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Динамический термогравиметрический анализ образцов полимеров проводили на дериватографе “Q-1000” (MOM), скорость подъема тем-

пературы 10 град/мин., 5 град/мин., 2,5 град/мин., навеска образца – 70–100 мг.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Новаков, И. А.* Полимеры на основе производных адамантана: синтез, свойства, направления практического использования / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – 93 с.
2. Liquid crystal display device USPat 5148300 МПК C08G73/10; G02F1/1337; C08G73/00; G02F1/13/ Shigeaki Mizushima, Tatsuo Shimasaki, Tuneo Nakamura, Norico Watanabe, SHARP KK [JP] - заявл.1.01.1989; опубл. 15.09.1990
3. *Новаков, И. А.* Синтез и исследование свойств новых (со)полиимидов на основе диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбосидифенилоксида и бициклических диаминов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова // Изв. ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – С. 158–160. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 5.).
4. *Папков, В. С.* Методы расчета кинетических параметров различных процессов деструкции полимеров по данным термогравиметрического анализа / В. С. Папков, Г. Л. Слонимский // Высокомолек. соед. Серия А. – 1968. – № 5. – С. 1204–1212.
5. *Doyle, C. D.* Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data / C. D. Doyle // Journal of Applied Polymer science. - 1961. - Vol. V. - Issue 15. - P. 285–292.
6. *Павлова, С. А.* Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений (Методы аналитической химии) / С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Ю. И. Толчинский. – М.: Химия, 1983. – 120 с.
7. *Слонимский, Г. Л.* Об упаковке макромолекул в полимерах / Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский // Высокомолек. соед. Серия А. – 1970. – Т. 12. – № 3. – С. 494–512.
8. *Ozawa, T.* On the method of Coats and Redfern for the kinetic analysis of thermoanalytical data / T. Ozawa // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1973. – Vol. 5. – № 4. – P. 499–500.
9. *Краснов, Е. П.* Механизм термического разложения ароматических полиимидов различного химического строения / Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, С. А. Баранова // Высокомолек. соед. Серия А. – 1970. – Т. 12. – № 4. – С. 873–884.
10. *Рафилов, С. Р.* Изучение термического и термоокислительного старения и стабилизации полиимидов / С. Р. Рафилов, И. А. Архипова, Н. И. Букетова // Высокомолек. соед. Серия Б. – 1970. – Т. 12. – № 3. – С. 234–237.
11. *Бессонов, М. И.* Полиимиды – класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов [и др.]. – Л.: Наука, 1983. – 328 с.
12. *Жубанов, Б. А.* Новые термостойкие гетероциклические полимеры / Б. А. Жубанов, И. А. Архипова, О. А. Алмабекова. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 161 с.

I. A. Novacov, B. S. Orlinson, R. V. Brunilin, E. A. Potaencova

INVESTIGATION THE SPECIFIC ASPECTS OF THE THERMOOXIDATION DECOMPOSITION FOR THE POLYIMIDES, BASED ON THE [(2-AMINO-)-OR (2-AMINOMETHYL-)-BICYCLE[2.2.1]HEPT-3-IL)ANILINES

Volgograd State Technical University

E-mail: phanchem@vstu.ru

Abstract. Number of the effective kinetic parameters of the thermooxidation decomposition for the polyimides, based on the [(2-amino-)-or (2-aminomethyl-)-bicycle[2.2.1]hept-3-il)anilines, that were obtained by the method of the high-temperature polycondensation, were identified. It was shown, that the specific aspect for the investigated polymers was the fact, that the hydrolytical reaction impact more strongly on the process of destruction in more high-temperature areas compared with the polyimides that were synthesized by two-steps sheme.

Keywords: polyimides thermooxidation destruction, kinetics, activation energy.

УДК 669.15-194:678.675'126.002.68

Н. А. Рахимова, Е. М. Кириллова, А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, Е. С. Арестов

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ОТХОДАМИ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИКАПРОАМИДА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

Проведена модификация поверхности стали растворами в изопропиловом спирте и в воде линейных олигомеров $H[HN(CH_2)_5C(O)]_nOH$ (где $n = 60–80$), выделенных из отходов производства поликапроамида. Изучена структура образующегося покрытия методами электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии и установлены его высокие гидрофобные свойства методом измерения краевого угла смачивания.

Ключевые слова: модификация, линейный олигомер, поликапроамид, покрытие, СЗМ-изображение, поверхность стали, гидрофобизация.

Олигомеры ε-аминокапроновой кислоты образуются в производстве поликапроамида (ПКА). Несмотря на усилия исследователей, направленные на разработку методов снижения выхода олигокапроамидов (ОКА), количество олигомерных отходов только на ОАО «Волжский СИБУР» в 2006–2007 гг. составляло 20 тонн в месяц, а на Новокуйбышевском ОАО «АЗОТ» отходы значительно превышают это количество.

Образование ОКА связано со сложными полимеризационными и поликонденсационными процессами, включающими гидролиз капролактама, зарождение полимерной цепи [1, 2] и переамидирование [3, 4]. В полимеризационной системе обычно устанавливается равновесие между более и менее высокомолекулярными участками процесса [5].

Основной составной частью ОКА, как показали венгерские исследователи, являются олигомеры линейного строения, которые удалось разделить методом ТСХ [6].

Авторами разработан способ выделения олигомеров с числом звеньев 60–80. Низкомолекулярную часть олигомеров отделяли растворением их в воде при температуре 25–30 °С, а затем оставшуюся часть олигомеров растворяли в воде при температуре 80–90 °С. После охлаждения раствора до 30 °С отделяли выпавший осадок олигомеров.

Число звеньев, равное 60–80, было определено во фракции олигомеров общей формулы $H[HN(CH_2)_5C(O)]_nOH$ по количеству концевых групп. В ИК-спектре олигомера присутствуют следующие полосы поглощения, ν , $см^{-1}$: 3284 с.ш. (ν_{NH} в замещенных амидах), 3116 ср. (ν_{NH_2}), 2920 о.с.ш. (ν_{CH_2}), 1672 с. (амид I), 1604 с. (амид II), 1492 с., 1408 ср., 1316 ср. (амид III), 1208 ср., 1016 сл., 712 ср.ш. (амид III) [7].

Модификацию поверхностей стальных пластин (материал – СТЗсп, размеры пластин – 50×10×2 мм) проводили путем сорбции ОКА из его раствора в изопропиловом спирте (концентрация ОКА 0,01 г/мл при температуре 25 °С) и из водных растворов (концентрация ОКА 0,0085 г/мл и 0,01 г/мл при температуре 80 °С и 25 °С соответственно).

Морфологию поверхности стальных пластин до и после модификации изучали на сканирующем зондовом микроскопе Solver PRO в полуконтактном режиме [8].

На поверхности стальной пластины после обработки ее раствором ОКА в изопропиловом спирте видна пленка зернистой структуры.

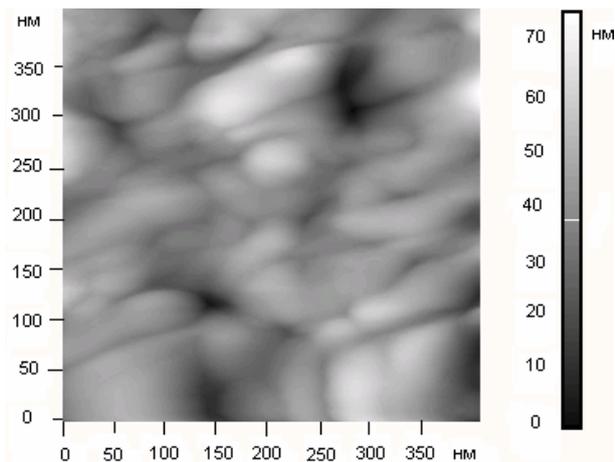


Рис. 1. СЗМ-изображение поверхности стали, модифицированной раствором ОКА в изопропиловом спирте

Зерна пленки имеют округлую и вытянутую форму. Длина вытянутых зерен достигает 150 нм, диаметр округлых – изменяется в пределах 40–60 нм. Максимальная высота пика на исследованном участке составляет 77,15 нм (рис. 1). Как показали статистические параметры, используемые для анализа свойств модифицирующей пленки, на обработанном участке уменьшается величина средней арифметической шероховатости (Ra , ISO 4287/1): она составляет 8,26 нм вместо 208,96 нм для того же участка немодифицированной поверхности пластины.

Процесс сорбции ОКА из водных растворов отличается от сорбционного процесса ОКА из изопропилового спирта на поверхности стальной пластины.

В результате сорбции из водного раствора ОКА при температуре 25 °С в течение 92 часов на поверхности пластины образуется неравномерный слой с размерами конгломератов, изменяющимися в пределах 50–150 нм (рис. 2).

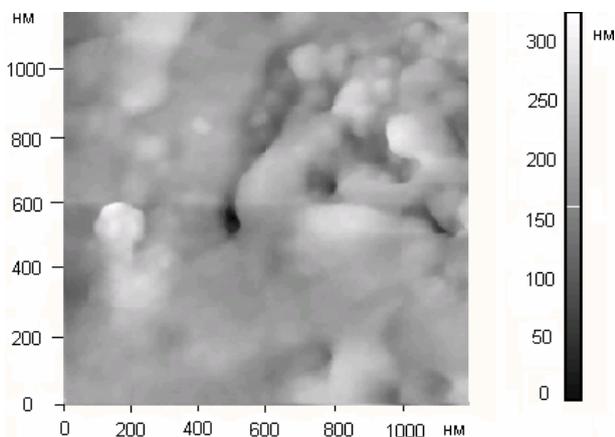


Рис. 2. СЗМ-изображение поверхности стали, модифицированной водным раствором ОКА при температуре 25 °С

Величина средней арифметической шероховатости Ra составляет 25,02 нм вместо 287,13 нм для того же участка немодифицированной поверхности пластины.

Вероятнее всего, молекулы изопропилового спирта участвуют в сорбционном процессе совместно с молекулами ОКА, влияя на морфологию модифицированной поверхности за счет совместной сорбции молекул растворителя и ОКА.

В случае водных растворов преобладающим процессом является сорбция молекул ОКА. При этом, возможно, имеет место ассоциативное взаимодействие молекул воды и ОКА, препятствующее процессу сорбции. Для разрушения водородных связей в системе вода-ОКА была повышена температура сорбции до 80 °С и сокращено время сорбционного процесса до 20 минут (рис. 3).

В этих условиях наблюдали образование сорбционного слоя с размерами конгломератов 50–450 нм, плотно заполняющих исследуемую поверхность. Величина средней арифметической шероховатости Ra на трех соседних модифицированных участках изменяется в пределах 20–45 нм вместо 89–99 нм на необработанной поверхности.

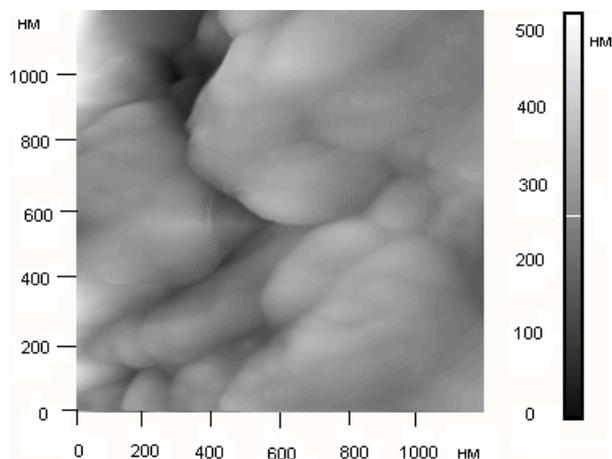


Рис. 3. СЗМ-изображение поверхности стали, модифицированной водным раствором ОКА при температуре 80 °С

Авторы полагают, что особенность сорбции ОКА на поверхности стальной пластины определяется разрушением слабых водородных связей между молекулами воды и ОКА и образованием прочных сорбционных связей полярных амидных групп молекул ОКА с химическими элементами, входящими в состав стали (сталь СТЗсп, согласно ГОСТ 380–94, ТУ 302.02.988–92 содержит массовую долю элементов, %:

$C - 0,14 - 0,22$; $Si - 0,15 - 0,30$; $Mn - 0,40 - 0,65$; $S \leq 0,045 - 0,050$; $P \leq 0,035 - 0,040$; $Cr \leq 0,30$; $Ni \leq 0,30$; $Cu \leq 0,30$; $As \leq 0,080$; $N \leq 0,008 - 0,010$ [9]). На это указывает изменение гидрофобных свойств (изучены методом измерения краевого угла смачивания [10]) поверхностей стали, модифицированных различными методами (см. таблицу).

Как видно из таблицы, краевой угол смачивания имеет максимальные значения для поверхности стали, модифицированной водным раствором ОКА при повышенной температуре. Величина угла смачивания составляет 80 °С.

Для изучения структуры сформированного на поверхности покрытия был использован метод ИК-Фурье спектроскопии. В ИК-спектре (рис. 4) присутствует интенсивная полоса поглощения 1741 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям $\nu_{C=O}$ для сорбированной карбонильной группы в полициклических амидах [7]. Кроме того, связанная NH-группа (цис- и транс-) проявляется при 3108 см^{-1} . В то же время в ИК-спектре присутствуют полосы, близкие к амиду I при 1641 см^{-1} , амиду II при 1542 см^{-1} , амиду III при 1250 см^{-1} .

Пентаметиленовая группировка видна в виде сильной полосы поглощения с пиковой интенсивностью при 2968 см^{-1} .

Можно предположить, что адсорбированная на стальной поверхности молекула ОКА связана с поверхностью за счет полярных амидных

Результаты измерения краевого угла смачивания модифицированных стальных пластин

Номер эксперимента	Растворитель	Концентрация сорбента, г/мл	Время сорбции	Температура начала сорбции, °С	Краевой угол смачивания, θ , градусы
1	Изопропанол	0,0100	21 час	25	30
2	Вода дистиллированная	0,0100	92 час	25	69
3	Вода дистиллированная	0,0085	20 минут	80	80

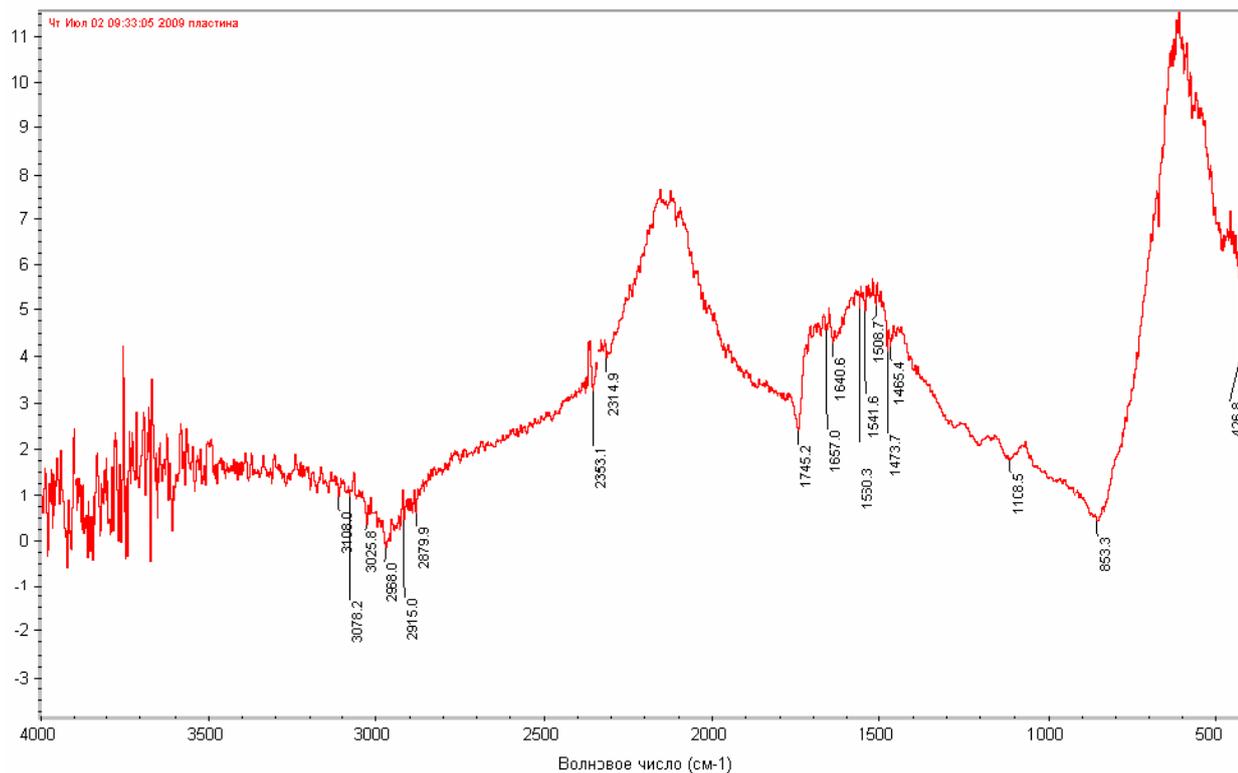


Рис. 4. ИК-Фурье спектр поверхности пластины

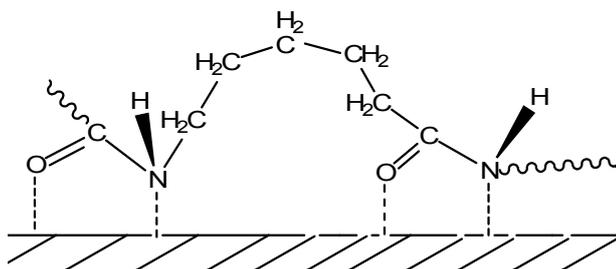


Рис. 5. Схема адсорбции звена молекулы ОКА на поверхности стали

групп аналогично схеме, представленной в работе [11] и может быть изображена следующим образом (рис. 5).

Такой механизм сорбции объясняется полициклической структурой образующегося адсорбционного слоя (изучен методом электронной спектроскопии и ИК-Фурье спектроскопии), включающего периферийные пентаметиленовые фрагменты олигомерной цепи.

Таким образом, выделенные из олигомерных отходов производства поликапроамида линейные олигомеры с общей формулой $H[HN(CH_2)_5C(O)]_nOH$, где $n = 60-80$, могут использоваться в виде водных растворов для снижения гидрофильных свойств стальных поверхностей (краевой угол смачивания составляет $80^\circ C$).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Wiloth, F. Über den mechanismus und die kinetic der ϵ -caprolactam-polymerization in gegenwart von wasser 14. Mit über die werte der lactam umsatz-reactionconstanten / F. Wiloth // Makromol. Chem. – 1959. – V. 30. – P. 189–205.
2. Körösi, J. Neue daten zum mechanismus der polycaprolactambildung in gegenwart von wasser, aminocarbonsäuren und aminosalzen / J. Körösi // J. für prakt. Chem. 4. – 1964. – Reihe. Bd. 23, №3, 4. – S. 212–223.
3. Коршак, В. В. Синтетические гетероцепные полиамиды / В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. – М.: Мир, 1962. – 303 с.
4. Reimschuessel, H. K. Ring Opening Polymerization / H. K. Reimschuessel, R. S. Frisch, S. L. Reegen. - New York: Marsel-Dekker, 1969. – 303 p.
5. Zahn, H. Zur kennetis der cyclo-olygohexamethylenamine / H. Zahn, H. Spoor // Chem.Ber. – 1959. – Bd. 92. – S. 1375–1380.
6. Zoltain, C. Az amidin vegsoportok szerepe a polycaprolactam képzödes mechanizmusában I / C. Zoltain, B. György, N. József // Magyar kémikusok lapja. – 1966. – № 1. – S. 551–562.
7. Сторожакова, Н. А. Полифторалкилирование олигомеров ϵ -аминокапроновой кислоты / Н. А. Сторожакова, А. В. Налесная, А. И. Рахимов, В. Н. Прокшиц // Известия ВолГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолГТУ. – Волгоград, 2004. – С. 117–120. (Сер. Химия и технология элементорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 1.).
8. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – Нижний Новгород: РАН, Институт физики микроструктур, 2004. – 114 с.
9. Зубченко, А. С. Марочник сталей и сплавов / А. С. Зубченко, М. М. Колосков, Ю. В. Каширский. – М.: Машиностроение, 2003. – 784 с.
10. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – М.: Химия, 1975. – 512 с.

11. Бойнович, Л. Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л. Б. Бой-

нович, А. М. Емельяненко // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – № 7. – С. 621–638.

N. A. Rakhimova, E. M. Kirillova, A. I. Rakhimov, A. V. Miroshnichenko, E. S. Arestov

MODIFICATION OF STEEL SURFACE BY OLIGOMERIC WASTES OF POLYCAPROAMIDE MANUFACTURE

Volgograd State Technical University

Abstract. Modification of steel surface by oligomers with common formula $H[HN(CH_2)_5C(O)]_nOH$, where $n=60-80$, from wastes of polycapraamide manufacture leads the hydrophobic properties of this surface.

Keywords: modification, line oligomer, polycapraamide, covering, steel surface, SPM-picture, hydrofobization.

УДК 620.22

И. А. Новаков^{}, В. Ф. Каблов^{**}, И. П. Петрюк^{***}, А. Е. Михайлюк^{***}*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ

^{*}Волгоградский государственный технический университет

^{**}Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

^{***}Южный научный центр Российской академии наук

E-mail: lppm@vstu.ru

В работе дан обзор исследований по использованию высокодисперсных частиц металлов в эластомерных композициях; показаны основные области применения таких композиционных материалов и перспективы использования ультрадисперсных частиц металлов переменной валентности в качестве модифицирующих добавок и наполнителей.

Ключевые слова: эластомеры, резины, наноккомпозиты, металлические частицы, модификация, модифицирующие добавки.

Полимерные материалы, наполненные порошками металлов, находят широкое применение в различных отраслях промышленности, благодаря своим специфическим, часто уникальным, свойствам. Выбор металлического наполнителя определяется функциональным назначением композиции, экономическими или эстетическими соображениями. Широкое использование металлических порошков в качестве наполнителей полимеров чаще всего обусловливается возможностью регулирования плотности материалов, их внешнего вида, магнитных и других физических свойств [1–3].

Порошки металлов в полимере выполняют не только роль наполнителей, но и структурообразователей, вулканизирующих добавок и т.д. Чем меньше частицы металла, тем больше удельная поверхность порошка и выше его физико-химическая активность. Особенно активны металлы коллоидной степени дисперсности. При взаимодействии макромолекул с коллоидными металлами, полученными в растворе полимера, образуются предельно однородные двухфазные агрегативно устойчивые металлополимерные матричные материалы, получив-

шие название коллоидных металлополимеров. Коллоидные металлополимеры с успехом можно использовать в качестве антифрикционных, полупроводниковых, антикоррозионных, ферромагнитных, каталитически активных и других материалов [1].

Для получения металлополимеров в качестве основы используют различные полимерные матрицы [4–7], основная их масса – это различные термопласты [1, 8–21] и реактопласты [16, 22–23]. Эластомеры применяются гораздо реже.

Одним из перспективных способов регулирования свойств композиционных материалов является формирование в них ультрадисперсных (кластерных частиц) металлов и их соединений. Известно, что переход к кластерному состоянию позволяет создать в материале метастабильные структуры с большим запасом внутренней энергии, значительно усилить взаимосвязь между структурными фрагментами и в целом резко изменять их физико-химические и физико-механические свойства. Вместе с тем влияние кластеров на структуру и свойства эластомеров практически не изучалось [24], в то

время как модификация эластомерной матрицы путем синтеза в ней ультрадисперсных частиц вызывает значительное изменение свойств как самого эластомера, так и резин на его основе [25].

Механизм взаимодействия эластомеров с ультрадисперсными частицами металлов

Характер взаимодействия макромолекул с поверхностью металлических частиц обусловлен адгезией полимера к металлу, зависящей от множества факторов: физико-химических свойств полимера и металла, наличия в полимере наполнителей, стабилизаторов и т. д., технологии получения металлополимерного контакта и других. При контакте полимера и металла изменяются свойства граничных слоев обоих материалов [26]. Металлы могут ускорять и подавлять кристаллизацию полимеров, изменять скорость термической и окислительной деструкции макромолекул, разрыхлять или

уплотнять их упаковку. Влияние металла на структуру полимеров может простирается на десятки и сотни микрон. Расплавы полимеров могут разрушать поверхностные слои металлов, ускорять или тормозить окисление металла. Появление металлов и их соединений в объеме полимеров обуславливает переход от гетерогенных контактных процессов, инициируемых металлами, к гомогенным [1].

В работах [27-29] показано, что каучуки, не обладающие функциональными либо другими активными группами, не вступают непосредственно во взаимодействие с поверхностью частиц металла. Образование органозоля металла для таких систем наблюдается лишь в присутствии жирных кислот.

Согласно [16], между частицами металлов переменной валентности и непредельными каучуками могут возникать ковалентные связи по схеме:



Это подтверждается образованием металл-каучукового геля в системах на основе натурального каучука, наполненного коллоидными частицами железа, никеля и кобальта [27–29].

В системах на основе карбоксилатного или другого полярного каучука наблюдается непосредственное хемосорбционное взаимодействие макромолекул эластомера с ультрадисперсными частицами металлов [27, 30]. Исследование набухания и десорбции таких каучуков показало необратимость этого процесса. Изучение металлополимеров, полученных на основе полиуретановых каучуков и высокодисперсных частиц железа [16, 31], показало образование координационных соединений на границе раздела азотсодержащий полимер – металл.

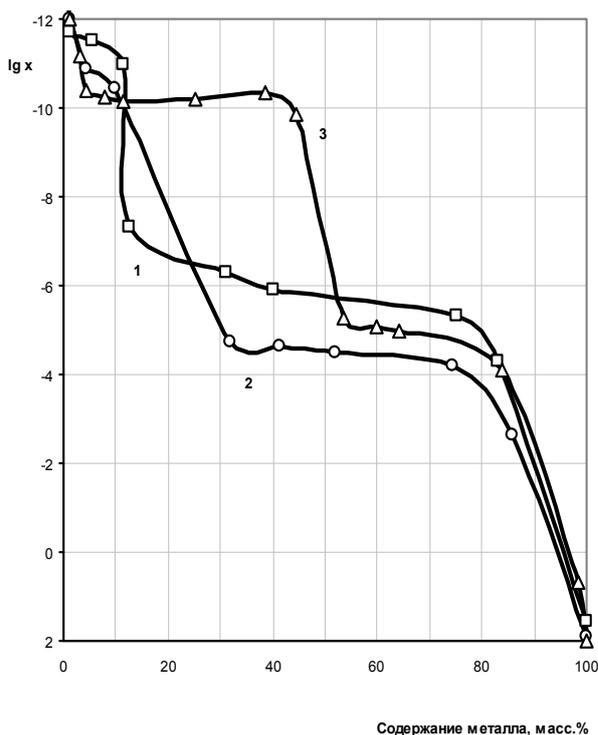
Физико-химические свойства и применение металлополимеров

Хемосорбционное взаимодействие высокодисперсного металла с полимером затрагивает на определенную глубину и пограничные слои полимера, заметно изменяя его свойства в композиции. Как правило, наполнение каучуков высокодисперсными металлами связано с созданием нагревательных элементов, электропроводящих и полупроводниковых материалов [32].

Электрические свойства. Электропроводность металлополимеров определяется природой и концентрацией металла, методами его введения, а также характером взаимодействия металла с полимером. Введением в резины различных металлических частиц можно уменьшить значение удельного сопротивления композиции на несколько порядков.

Применение для этих целей металлов сопряжено с известными трудностями, связанными с необходимостью их тонкого диспергирования. Кроме того, такие наполнители, как медь или железо, в ряде случаев нежелательны, так как они являются катализаторами процесса старения резин и некоторых пластмасс. Из эластомеров, наполненных металлами, можно изготавливать композиции со значениями удельного сопротивления от 10^{-1} до 10^{-2} Ом·см [33, 34]. Наиболее стабильными являются полимерные материалы, наполненные коллоидным серебром [35].

В работах [28, 29] показано, что для композиций на основе натурального каучука и полиизобутилена и высокодисперсных железа, кобальта и никеля, полученных электролитически, удельная электропроводность увеличивается незначительно, пока концентрация металла не превышает 20–40 % (см. рисунок).



Электропроводность системы на основе натурального каучука, содержащей высокодисперсные частицы кобальта (1), никеля (2) и железа (3)

При более высокой концентрации металла частицы, образуя цепочечные структуры, контактируют друг с другом, и проводимость образцов возрастает лавинообразно. С увеличением концентрации металлов до 80 % системы приобретают проводимость, приближающуюся к металлической, величина которой падает с повышением температуры [28, 29].

Проводимость металлополимеров определяется не только цепочечными структурами металла, но и туннельным эффектом. В [36] было показано, что при энергиях, соответствующих определенному напряжению, носители тока могут преодолевать потенциальный барьер полимерной оболочки, при этом количество носителей тока в системе увеличивается экспоненциально.

В ряде работ показано, что способ приготовления образцов оказывает большое влияние на проводимость полимерных систем, содержащих металл. Так, увеличение температуры и давления, при которых готовятся образцы, приводит к значительному росту удельной объемной проводимости. Особенно это влияние проявляется в области пластических деформаций систем.

При наложении на формируемые образцы металлополимерных систем магнитного поля,

приводящего к направленной ориентации частиц металла в полимере, наблюдается анизотропия проводимости образцов [36].

В [33, 34] отмечается, что при вибропомоле железа в среде изопрена, полимеризующегося на свежих гранях частиц металла, получается полупроводниковый материал с электронной проводимостью; если вибропомол провести в среде готового полиизопрена, то образуется материал с дырочной проводимостью. Ответственным за тип проводимости, очевидно, следует считать характер взаимодействия макромолекул полимера с частицами железа.

В работах [33, 34] показано, что для эластомеров на основе насыщенных полимеров характер зависимости электропроводности от температуры типичен, как для полупроводников.

Созданы эластомерные композиции, обеспечивающие электрическую проводимость под воздействием механической деформации или электростатического заряда, но являющиеся электроизолирующими в состоянии покоя, для осуществления контроля нагрузки положительного температурного коэффициента и передачи электрического тока [37, 38].

В [39] предлагаются эластомерные материалы, наполненные частицами металлов, обладающие переменным электрическим сопротивлением для обеспечения изменений электрического сопротивления при движении и колебаниях давления. При этом электропроводная эластомерная композиция выдерживает токи высокой плотности.

В связи с большим распространением светотокпировальной техники, использующей электростатический эффект и термопечать, увеличилась потребность в электропроводящих и теплоустойчивых теплопроводящих резинах для печатающих валков. В монографии [40] показано, что для создания таких материалов могут быть использованы композиции на основе фторкаучука, наполненные высокодисперсными порошками кобальта, вольфрама, никеля и железо-кобальтового сплава. Отмечается, что смесь фторкаучука с вязкостью по Муни 90 усл. ед. и более, содержащая пероксидную вулканизирующую систему и металлический наполнитель, дает возможность получать методом горячего каландрования резины, выдерживающие изготовление 100000 и более копий.

Механические свойства. В [36, 41] отмечается, что введение высокодисперсных лиофилизированных к каучуку порошков алюми-

ния, марганца, железа оказывает вулканизирующее и усиливающее действие на композиции хлоропренового и бутадиен-нитрильного каучука. Улучшение механических свойств резин в присутствии высокодисперсных металлов, очевидно, связано с возникновением прочных связей каучук-металл, образующихся в момент раскрытия двойных связей.

В работе [41] показано, что оптимальная дозировка ультрадисперсных частиц металлов в наполненных резиновых смесях на основе хлоропренового (табл. 1) и бутадиен-нитрильного (табл. 2) каучуков составляет 5 масс. частей.

Анализ данных, представленных в [42], позволяет говорить о том, что введение в этиленпропиленовый каучук до 5 % ультрадисперсных

Таблица 1

Свойства вулканизатов на основе хлоропренового каучука

Показатели	Контрольный	Марганец			Алюминий		
		масс. ч.					
		3	5	10	3	5	10
Предел прочности при растяжении, МПа	22,8	21,2	23,3	22,4	20,2	21,0	20,0
Относительное удлинение, %	570	580	600	500	570	600	460
Остаточное удлинение, %	10	8	6	4	8	8	4
Сопротивление раздиру, кН/м	84	70	79	62	62	76	60

Таблица 2

Свойства вулканизатов на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-26, содержащих ультрадисперсные частицы металлов

Показатели	Контрольный	Марганец			Железо			Свинец			Алюминий		
		масс. ч.											
		3	5	10	3	5	10	3	5	10	3	5	10
Предел прочности при растяжении, МПа	27,4	32,4	33,3	32,7	32,4	33,2	32,1	28,2	32,7	29,0	26,8	33,3	29,8
Относительное удлинение, %	520	630	630	600	590	560	530	570	540	400	600	570	520
Остаточное удлинение, %	6	12	10	10	14	10	10	10	10	4	12	10	8
Модуль при 300 %-ном удлинении, МПа	11,0	9,0	9,5	12,0	10,0	11,0	14,0	10,8	12,5	20,6	10,0	10,6	13,0
Сопротивление раздиру, кН/м	55		68			85			55			56	

частиц никеля и меди не оказывает существенного влияния на изменение деформационно-прочностных свойств ненаполненных вулканизатов на его основе.

Набухание. В эластомерных материалах с введением наполнителя могут образоваться дополнительные узлы пространственной сетки, но может и уменьшаться ее плотность. Возникающие дополнительные узлы-связи при набухании, как правило, нарушаются, что приводит к значительному повышению кажущейся степени набухания полимера.

При введении высокодисперсного железа в неполярные каучуки (натуральный каучук, полиизобутилен) происходит значительное снижение степени их набухания, а образцы, содержащие 80 % металла, практически не набухают. Такая же картина наблюдается для этих полимеров и при электролитическом введении в них никеля и кобальта [36].

Следует отметить, что при введении одинаковых количеств указанных металлов в каучук уменьшение равновесной степени набухания зависит от природы металла.

При этом в [41] показано, что при введении ультрадисперсных порошков металлов в наполненные вулканизаты на основе хлоропренового и бутадиен-нитрильного каучуков степень набухания в агрессивных средах практически не изменяется.

Вместе с тем положение равновесия при набухании металлополимеров достигается быстрее, чем для соответствующих чистых полимеров, что связано с рыхлой упаковкой поверхностных слоев полимера в первом случае [26].

Введение в состав эластомерных композиций на основе фторкаучуков высокодисперсных металлических порошков позволяет улучшить маслоотталкивающие свойства резин [40].

Термическая и термоокислительная деструкция. Термостойкость каучуков можно увеличить за счет устранения слабых мест в их структуре и за счет связывания свободных радикалов, образующихся в результате термораспада.

При изучении влияния дисперсных металлов (Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Pb, Al) на термоокислительную деструкцию натурального каучука установлено, что Cu, Mn, Co являются эффективными катализаторами термоокисления, а Ni, Zn и Pb не влияют на этот процесс. Наиболее активным катализатором деструкции служит медь, в присутствии которой кажущаяся энергия активации процесса снижается со 112,8 до 69,8 кДж/моль. Предполагается, что медь и ее оксиды принимают участие в окислительно-восстановительных реакциях термоокисления натурального каучука.

Проведенные немногочисленные исследования показывают высокую чувствительность полибутадиена, натурального каучука и полиизопрена к физическим и химическим свойствам дисперсных наполнителей, которые катализируют термоокислительную деструкцию эластомеров [43].

Однако о противоположном эффекте говорят исследования [32, 42, 44–46]. Эффективным средством повышения термостойкости каучуков является использование металлов переменной валентности, в том числе редкоземельных. Они вводятся либо в виде оксидов, либо в виде легко разлагающихся соединений, генерирующих свободный металл, либо в виде органических, органосилоксановых, фосфорсилосановых соединений. Так, введение соединений железа, генерирующих при нагревании высокодисперсное свободное железо, приводит к взаимодействию последнего с радикалами SiR_2O и увеличению в десятки раз работоспособности силоксановых резин при 250–450 °С [44].

При применении коллоидных металлов (железа, никеля и кобальта) в качестве наполнителей, полученных методом электролиза, увеличивается термостойкость натурального каучука [32]. При температурах, превышающих критическую температуру термоокислительной деструкции, как наполненные, так и ненаполненные каучуки ведут себя одинаково.

В [42, 45–46] показан стабилизирующий эффект высокодисперсных частиц меди, никеля, свинца и висмута при термической деструкции эластомерных материалов на основе по-

лиолефинов и возможность разработки резин для высокотемпературной эксплуатации на основе этиленпропиленового каучука, модифицированного ультрадисперсными частицами металлов переменной валентности.

В [42] отмечается, что частицы металлов наиболее эффективны для разработки резин, эксплуатирующихся при высокотемпературном воздействии в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха (ОДКВ). При этом вулканизаты на основе модифицированного СКЭПТ превосходят базовый состав при старении в условиях ОДКВ в 1,8–2,4 раза по коэффициенту старения по прочности и в 1,3–1,7 раза по коэффициенту старения по относительному удлинению при разрыве.

С другой стороны, в [41] показано, что применение высокодисперсных порошков металлов в композициях на основе хлоропренового и бутадиен-нитрильного каучуков не оказывает существенного влияния на тепловое старение.

Радиопоглощающие свойства. Радиопоглощающие материалы широко используются при экранировании помещений, изготовлении безэховых камер и поглотителей электромагнитных волн в технике СВЧ, для устранения нежелательных переотражений электромагнитных волн от антенн и технических сооружений в аэропортах, на кораблях и т. д.

В состав большинства радиопоглощающих эластомерных материалов входят дивинильный каучук и наполнители в виде углеродных и металлических волокон, сажи, графита, порошков феррита и карбонильного железа и другие, для придания материалу требуемых диэлектрических и магнитных свойств [47].

Из металлонаполненных, в частности свинцом, эластичных полимеров изготавливают звукоизоляционные и одновременно защищающие от действия ионизирующего излучения прокладки, экраны и одежду. Из эластичных металлополимеров изготавливают также изоляционные прокладки с повышенной теплопроводностью и сопротивлением сжимающим нагрузкам и пониженным коэффициентом трения [3].

Газонаполненные материалы. В монографии [48] показано применение металлических порошков, и, в частности, алюминиевой пудры, для получения газонаполненных материалов на основе полиуретановых олигомеров. Высокая эффективность частиц металла объясняется тем, что они выполняют роль поверх-

ностей раздела и являются центрами порообразования.

Таким образом, использование высокодисперсных частиц металлов в качестве модификаторов и наполнителей эластомерных матриц позволяет получить новую группу конструкционных материалов, оптимально сочетающих прочность, электро- и теплопроводность и другие свойства металлов с высокой химической стойкостью, демпфирующей способностью и технологичностью эластомеров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Металлополимерные материалы и изделия / под ред. В. А. Белого. – М: Химия, 1979. – 312 с.
2. Бузник, В. М. Металлополимерные нанокompозиты (получение, свойства, применение) / В. М. Бузник, В. М. Фомин, А. П. Алхимов [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 260 с.
3. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справ. пособие / пер. с англ.; под ред. П. Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736 с. / под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски. – Нью-Йорк: Ван Ностранд Рейнолдс, 1978.
4. Губин, С. П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 6. – С. 539–574.
5. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М: Химия, 2000. – 672 с.
6. Кособудский, И. Д. Введение в химию и физику наноразмерных объектов / И. Д. Кособудский, Н. М. Ушаков, Г. Ю. Юрков. – Саратов: СГТУ, 2007. – 182 с.
7. Pomogailo, A. D. Metallopolymer Nanocomposites / A. D. Pomogailo, V. N. Kestelman. – 2005. – 563 p.
8. Губин, С. П. Металлические кластеры в полимерных матрицах / С. П. Губин, И. Д. Кособудский // Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – № 8. – С. 1350–1364.
9. Королев, Ю. М. Рентгенографическое исследование композиции полимер–ультрадисперсное железо / Ю. М. Королев, А. Л. Быкова, Ю. Б. Америк // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 1997. – Т. 39. – № 11. – С. 1856–1859.
10. Юрков, Г. Ю. Магнитные свойства композиционных материалов на основе полиэтилена низкого давления и наночастиц железа / Г. Ю. Юрков, И. Д. Кособудский, В. П. Севостьянов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2000. – Т. 43. – № 2. – С. 54–56.
11. Горковенко, М. Ю. Реакции наночастиц оксидов свинца (II) и ртути (II) внутри полиэтиленовой матрицы: их восстановление сверхкритическим изопропиловым спиртом / М. Ю. Горковенко, Г. Ю. Юрков, Е. Ю. Буслаева, С. П. Губин // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т. 51. – № 1. – С. 58–63.
12. Юрков, Г. Ю. Наночастицы меди в полиэтиленовой матрице / Г. Ю. Юрков, А. В. Козинкин, Т. И. Недосейкина [и др.] // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37. – № 10. – С. 1175–1179.
13. Кособудский, И. Д. Наноразмерные металлические частицы в полимерных матрицах: I. Синтез, механизмы образования и стабилизации / И. Д. Кособудский // Известия высших учебных заведений. – 2000. – Т. 43. – № 4. – С. 3–18.
14. Погорелова, С. П. Рентгенографическое исследование композита на основе изотактического полипропилена, модифицированного нанодисперсными частицами Ag / С. П. Погорелова, Г. М. Плавник, А. П. Тихонов, Т. П. Пуряева // Коллоидный журнал. – 1999. – Т. 61. – № 1. – С. 100–103.
15. Юрков, Г. Ю. Наночастицы меди на поверхности наногранул ультрадисперсного политетрафторэтилена / Г. Ю. Юрков, Д. А. Баранов, А. В. Козинкин [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т. 51. – № 2. – С. 212–219.
16. Натансон, Э. М. Коллоидные металлы и металлополимеры / Э. М. Натансон, З. Р. Ульберг. – Киев: Наукова думка, 1971. – 348 с.
17. Натансон, Э. М. Влияние коллоидного свинца на термоокислительную деструкцию полистирола / Э. М. Натансон, Ю. И. Химченко, З. Р. Ульберг, Н. Е. Харитинич // Коллоидный журнал. – 1965. – Т. 27. – № 4. – С. 573–577.
18. Натансон, Э. М. Металлополимеры на основе полистирола и коллоидных частиц металлов, полученных по термическому методу / Э. М. Натансон, З. Р. Ульберг, Е. Е. Даниленко, Г. П. Приходько // Коллоидный журнал. – 1968. – Т. 30. – № 4. – С. 553–557.
19. Хорошилов, А. А. Структура композита медь-полистирол, чувствительного к ионам меди / А. А. Хорошилов, К. Н. Булгакова, Ю. Н. Сычев // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2000. – Т. 43. – № 1. – С. 124–127.
20. Натансон, Э. М. Металлополимеры на основе полистирола и высокодисперсного марганца / Э. М. Натансон, Н. Е. Харитинич, Е. Е. Даниленко, В. Г. Синицына // Пластические массы. – 1969. – № 10. – С. 14–15.
21. Савицкий, А. И. Исследование процессов разложения оксалатов в среде полимера в связи с проблемой получения металлополимеров высокодисперсного наполнения / А. И. Савицкий, Ш. Я. Коровский, В. И. Просвирина // Коллоидный журнал. – 1979. – Т. 41. – № 1. – С. 88–95.
22. Половко, Е. А. Поведение металлонаполненных полимерных композиций в агрессивных средах / Е. А. Половко, С. Е. Артёменко, Л. Г. Глухова // Пластические массы. – 1997. – № 1. – С. 15–17.
23. Ресурсосберегающие технологии изготовления металлополимерных материалов: учеб. пособие / Н. А. Чайников, П. С. Беляев, А. Б. Мозжухин, В. В. Жариков. – Тамбов: ТГТУ, 2003. – 80 с.
24. Гришин, Б. С. Физическая модификация эластомеров / Б. С. Гришин, Т. И. Писаренко, В. Ф. Евстратов // ДАН СССР. – 1991. – Т. 321. – № 2. – С. 321–325.
25. Гришин, Б. С. Структура и свойства полиизопрена, содержащего ультрадисперсные частицы минеральных наполнителей / Б. С. Гришин, Т. И. Писаренко, Г. И. Есенькина [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1992. – Т. 34(А). – № 7. – С. 91–96.
26. Липатов, Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
27. Натансон, Э. М. О механизме взаимодействия полимеров с коллоидными частицами металлов в момент их образования на катоде / Э. М. Натансон, Ю. И. Химченко, Т. М. Швец // ДАН СССР. – 1964. – Т. 158. – № 5. – С. 1162–1165.
28. Натансон, Э. М. Взаимодействие макромолекул натурального каучука и полиизобутилена с высокодисперсными частицами железа в момент их выделения на катоде / Э. М. Натансон, В. Б. Черногоренко, В. Н. Полетова // Коллоидный журнал. – 1965. – Т. 27. – № 1. – С. 70–76.

29. Натансон, Э. М. Взаимодействие макромолекул натурального каучука и полиизобутилена с коллоидными частицами никеля и кобальта в момент их выделения на катоде / Э. М. Натансон, В. Б. Черногоренко, Ю. И. Химченко, Г. А. Анистратенко // Коллоидный журнал. – 1965. – Т. 27. – № 3. – С. 412–416.
30. Ляшев, К. Ф. Исследование процессов взаимодействия макромолекул полимеров с поверхностью высокодисперсных порошков металлов / К. Ф. Ляшев, Р. В. Михалюк // Известия вузов, серия химическая. – 1969. – № 12. – С. 956–958.
31. Химченко, Ю. И. О механизме взаимодействия полиуретанов с коллоидными частицами железа в момент их образования / Ю. И. Химченко, Е. В. Серпученко, Э. М. Натансон // Коллоидный журнал. – 1969. – Т. 31. – № 4. – С. 601–605.
32. Черногоренко, В. Б. Термографическое исследование натурального каучука, наполненного высокодисперсными металлами / В. Б. Черногоренко // Каучук и резина. – 1965. – № 12. – С. 22–23.
33. Левина, С. Д. Электрические свойства систем, состоящих из полимеров и металлов / С. Д. Левина, К. П. Лобанова, Н. А. Платэ // ДАН СССР. – 1960. – Т. 132. – № 5. – С. 1140–1143.
34. Левина, С. Д. Влияние термического воздействия на системы, состоящие из полимеров и дисперсных металлов / С. Д. Левина, К. П. Лобанова, А. В. Ванников // ДАН СССР. – 1961. – Т. 141. – № 3. – С. 662–664.
35. Гуль, В. Е. Электропроводящие полимерные материалы / В. Е. Гуль // Журнал ВХО им. Менделеева. – 1962. – № 2. – С. 200–206.
36. Натансон, Э. М. Металлополимеры / Э. М. Натансон, М. Т. Брык // Успехи химии. – 1972. – Т. 41. – № 8. – С. 1465–1493.
37. Пат. 2222065 РФ, МПК⁷ Н 01 С 7/02, Н 01 С 7/10/8. Полимерная композиция / Д. Ласси, Э. Б. Кинг, К. Д. Ласси. – Заявл. 21.01.1999; опубл. 20.01.2004, Бюл. № 3.
38. Пат. 2234156 РФ, МПК⁷ Н 01 С 7/02, Н 01 С 10/10, Н 01 В 1/22. Полимерная композиция / Д. Ласси. – Заявл. 23.01.1998; опубл. 10.08.2004, Бюл. № 24.
39. Пат. 2251754 РФ, МПК⁷ Н 01 С 10/10. Проводящие структуры / Д. Ласси. – Заявл. 21.06.2000; опубл. 10.05.2005, Бюл. № 13.
40. Нудельман, З. Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение / З. Н. Нудельман. – М.: ПИФ РИАС, 2007. – 384 с.
41. Долгополова, К. И. Применение высокодисперсных порошков металлов в резиновых смесях / К. И. Долгополова, Г. А. Блох, В. М. Чегорян [и др.] // Известия вузов, серия химическая. – 1968. – № 5. – С. 604–608.
42. Новаков, И. А. Модификация эластомерной матрицы частицами металлов переменной валентности для резин, подвергающихся высокотемпературному воздействию / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк, А. Е. Сомова // Каучук и резина. – 2009. – № 1. – С. 5–8.
43. Брык, М. Т. Деструкция наполненных полимеров / М. Т. Брык. – М.: Химия, 1989. – 192 с.
44. Зуев, Ю. С. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях / Ю. С. Зуев, Т. Г. Дегтева. – М.: Химия, 1986. – 264 с.
45. Новаков, И. А. Влияние ультрадисперсных частиц металлов переменной валентности на термоустойчивость этиленпропиленового сополимера / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк, А. Е. Сомова // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. научн. ст. № 1. – 2008. – С. 154–157. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 5).
46. Сомова, А. Е. Термостойкость этиленпропиленового сополимера модифицированного никель- и медьсодержащими наночастицами / А. Е. Сомова, И. П. Петрюк, В. Ф. Каблов // Наукові нотатки: міжвуз. збірник / Луцький державний техн. ун-т. – Луцьк, 2008. – Вип. 21. – С. 286–289.
47. Соколов, Е. А. Радиопоглощающие материалы на основе металлополимеров / Е. А. Соколов, С. Д. Бабенко, Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев // Пластические массы. – 1996. – № 5. – С. 20–21.
48. Берлин, А. А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров / А. А. Берлин, Ф. А. Шутов. – М.: Химия, 1978. – 296 с.

I.A. Novakov, V.F. Kablov, I.P. Petryuk**, A.E. Mikhailyuk***

USE OF METAL PARTICLES OF VARIOUS DISPERSIVENESS IN ELASTOMERIC COMPOSITES

**Volgograd State Technical University*

**Volzhsky Politechnical Institute Department of VSTU*

***Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences*

Abstract. In work the review of researches on use of highlydisperse particles of metals in elastomeric compositions is given; the basic scopes of such composite materials and prospects of use of ultradisperse particles of metals of variable valency as modifying additives and fillers are shown.

Keywords: elastomers, rubbers, nanocomposites, metal particles, modification, modifying agents.

УДК 678.5.02

О. О. Тужиков, Т. В. Хохлова, Н. В. Сычев, С. Б. Зотов, О. И. Тужиков, В. Ф. Желтобрюхов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ АЗОТА С РЕЗИНОВОЙ КРОШКОЙ В АДИАБАТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: cand@vstu.ru

В статье рассмотрены особенности взаимодействия оксидов азота с измельченными вулканизатами амортизованных автомобильных шин в реакторе адиабатического типа. Показано влияние размера и температуры на процесс сорбции и хемосорбции. Определены значения энергий активации процессов взаимодействия оксидов азота с измельченными резинами.

Ключевые слова: автошины, резиновая крошка, оксиды азота, сорбент, сорбция.

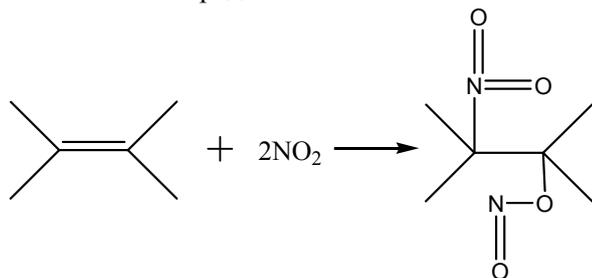
С развитием уровня жизни населения, производства и торговли происходит наращивание использования полимерных материалов. Наиболее крупнотоннажным в мире полимерным отходом являются амортизированные автомобильные покрышки. В 2003 году их объем составил 36,8 млн. шин. С учетом перспективы развития до 2010 года объем производства автомобильных шин в России может составить около 60 млн. т/год. Все они подлежат переработке. Таким образом, вторичное использование полимерной матрицы амортизированных шин является актуальной задачей.

Ранее авторами были проведены исследования модификации измельченной полимерной матрицы автомобильных шин действием сероводорода [1], перманганата калия [2], озона и других неорганических и органических соединений [3, 4] с целью получения сорбентов тяжелых металлов из водных растворов. Ниже приведены результаты исследования взаимодействия измельченных вулканизатов автомобильных шин с оксидами азота.

Взаимодействие углерода, низкомолекулярных непредельных соединений (этилена, пропилена, изобутилена) с тетроксидом азота обсуждается в работах [5–10]. Отмечается, что изолефинов наиболее легко нитруется изобутилен. Этилен реагирует значительно труднее. При взаимодействии этилена с тетроксидом азота в эфире образуется 1,2-динитроэтан и нитрит 2-нитроэтан.

Взаимодействие пропилена проходит с образованием или динитропропана, или нитрита нитроизопропанола. При этом нитритная группа находится у углерода с меньшим количеством атомов водорода. Возможно также образование нитратных фрагментов. Выход продуктов нитрования по пропилену может достигать 75 %. Продукт содержит 32 % β -нитроизопропанола, 21 % 1,2-динитропропанола, и 21 % нитрата- β -нитроизопропанола [6–10].

Учитывая результаты исследований и выводы, полученные в [6–10], общую схему химической реакции с непредельными соединениями можно представить схемой:



Ранее авторами исследовалось взаимодействие сажа с оксидами азота [11]. Были определены значения эффективных скоростей процесса, влияние температуры и размера частиц на скорости протекающих реакций, величины энергий активации. Полученные продукты вводились в состав эластомерных композиций, в результате чего резины обладали повышенным комплексом физико-механических свойств.

Учитывая изложенное и возможность получения на поверхности модифицированных продуктов различных функциональных групп, представляло интерес исследование взаимодействия резиновой крошки, полученной из амортизированных автомобильных покрышек, с оксидами азота.

Исследования проводились на установке, описанной в [11]. Для оценки кинетических особенностей процесса нитрования использовалась методика [12, 13], разработанная для анализа результатов модификации сажа оксидами азота в [11].

Процесс осуществляли путем подачи газообразных оксидов азота в выдержанный под вакуумом в течение 5 мин реактор с образцом резиновой крошки. Оксиды азота – это равновесная газообразная смесь оксида азота (IV) и его димера, образующаяся над жидким димером N_2O_4 в замкнутом объеме. При анализе процессов, протекающих в условиях эксперимента, количеством димера в газовой смеси можно пренебречь [14]. Наполнение реакционного объема оксидами азота проводили до выравнивания давления с атмосферным. Газообразные оксиды азота подавали в реактор из эксикатора, содержащего отмеренный объем жидкого димера оксида азота. Избыток газообразных оксидов поглощался водой в склянках Тищенко. Реактор герметизировали и каждую минуту фиксировали изменение давления в системе ртутным манометром. После замера давления в реактор вводили дополнительное количество оксидов азота до выравнивания давления с атмосферным и далее фиксировали изменение давления через минуту. После прекращения изменения давления в системе реактор взвешивали, выдерживали под вакуумом 2 мм. рт. ст. в течение 5 минут и повторно взвешивали, определяя таким образом массу сорбированных и массу прореагировавших оксидов азота. Завершенность процесса сорбции и его скорость оценивали по количеству адсорбированных и прореагировавших оксидов азота [12].

Результаты исследования поглощения окислов азота крошкой резины представлены на рис. 1, 2.

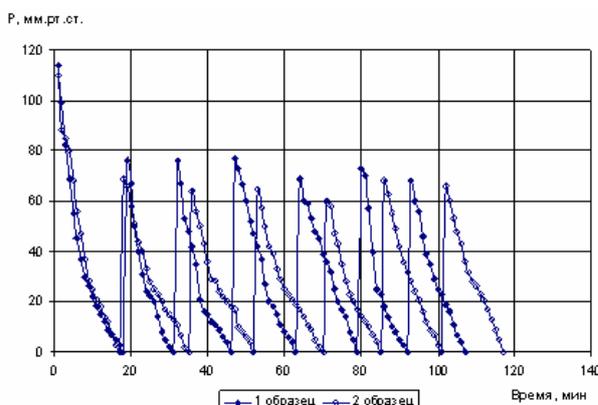


Рис. 1. Изменение давления в реакторе, наполненном оксидами азота, в присутствии резиновой крошки размером 0,2–0,63 мм

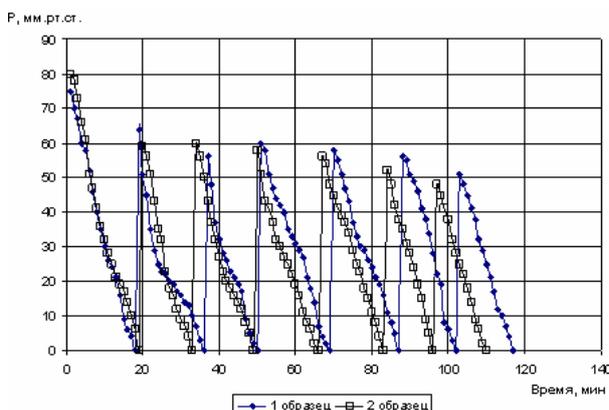


Рис. 2. Изменение давления в реакторе в присутствии резиновой крошки с размером частиц 0,63–1,0 мм

Данные об изменении давления обрабатывали, используя уравнение Менделеева – Клапейрона:

$$PV = \nu RT. \quad (1)$$

Из уравнения (1) следует, что изменение давления ΔP в реакторе постоянного объема V при постоянной температуре прямо пропорционально изменению количества молей $\Delta \nu$ газообразных окислов азота, то есть:

$$\Delta \nu = \frac{\Delta PV}{RT}, \quad (2)$$

где $\Delta \nu$ – количество поглощенных окислов азота, моль; ΔP – изменение давления в реакторе, Па; V – объем реактора, м³; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, К.

Уменьшение количества поглощенных окислов азота после первого замера (см. рис. 1, 2)

можно объяснить уменьшением свободной поверхности крошки вследствие протекания хемосорбции. В соответствии с топохимической моделью реакции гетерофазных систем [13] это означает, что образование ядер, рост и слияние твердой фазы образовавшегося продукта происходят быстро при малых степенях превращения, характерных для начальных моментов взаимодействия и характеризуются максимальной скоростью процесса. Аналогичные зависимости получены Розовским при изучении реакции карбидирования железа [13], а также авторами при исследовании окисления сажа [11]. Максимальная скорость поглощения окислов азота W_{\max} рассчитывается как произведение эффективной скорости $W_{\text{эф}}$ процесса на удельную концентрацию реакционных центров N_{yo} в поверхностном монослое крошки:

$$W_{\max} = W_{\text{эф}} \cdot N_{\text{yo}}. \quad (3)$$

Эффективную скорость $W_{\text{эф}}$ процесса определяли как отношение количества поглощенных окислов азота $\Delta \nu$ к произведению массы крошки на время реакции [15]:

$$W_{\text{эф}} = \frac{\Delta \nu}{m \cdot \tau}, \quad (4)$$

где m – масса крошки, г; τ – время реакции, мин.

Обычно удельную концентрацию реакционных центров N_{yo} определяют как отношение количества превращенного вещества к удельной поверхности твердой фазы. Количество превращенного вещества определяли по разности двух первых последовательных изотерм сорбции оксидов азота (рис. 1, 2), используя выражение, предложенное Розовским [15]:

$$N_{\text{yo}} = \frac{\Delta m_1 - \Delta m_2}{M}, \quad (5)$$

где N_{yo} – количество реакционных центров на грамм реагента, моль/г; Δm_1 – масса прореагировавшего реагента после первого напуска газа, г; Δm_2 – масса прореагировавшего реагента после второго напуска газа, г; M – молекулярная масса газа, г/моль.

Выражение (5) используют для расчета количества молей сорбированных оксидов азота поверхностным монослоем, что фактически соответствует количеству молей реакционных центров на поверхности сорбента. Учитывая стехиометрические соотношения процесса (см. схему реакции), эта величина должна быть уменьшена в два раза. Соответственно, для процессов нитрования газообразными оксидами азота количество удельных центров N_{yo} на

поверхности резиновой крошки при допущении, что присоединение идет только по двойным связям каучука, примет вид:

$$N_{y0} = \frac{\Delta v}{2}. \quad (6)$$

Учитывая (4) и (6), выражение (3) примет вид:

$$W_{max} = \frac{\Delta v^2}{2 \cdot m \cdot \tau}. \quad (7)$$

Подставляя выражение (2) в (7), получим:

$$W_{max} = \frac{1}{2 \cdot m \cdot \tau} \cdot \left(\frac{\Delta P V}{RT} \right)^2 \quad (8)$$

или в удобном для обработки экспериментальных данных виде:

$$W_{max} = \frac{\Delta P^2}{m \cdot \tau} \cdot \frac{V^2}{2 \cdot (RT)^2}, \quad (9)$$

где m – масса навески резиновой крошки, кг; τ – время сорбции, с; V – объем реактора, м³; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К; ΔP – изменение давления в реакторе через 1 минуту после первого напуска, Па.

Таким образом, максимальная скорость сорбции описывается суммой двух скоростей: скорости адсорбции и скорости химической реакции (хемосорбции) оксидов азота с материалом резиновой крошки.

Влияние размера зерна резиновой крошки на максимальную скорость брутто процесса поглощения оксида азота показана на рис. 3. Полученные результаты свидетельствуют о том, что скорость брутто процесса сорбции оксидов азота практически линейно зависит от площади поверхности образцов резиновой крошки (зависимость 1).

Определение истинной скорости хемосорбции оксидов азота на резиновой крошке возможно путем вычитания из скорости брутто процесса сорбции скорости процесса адсорбции. Для этого изменение давления, характеризующее химическую реакцию, определяли как разность падения давления между первым и вторым процессом сорбции. Такой подход возможен, если сделать допущение о том, что на процесс сорбции при повторном напуске оксида азота не влияет изменение сорбционных свойств поверхности модифицированного эластомера.

Исследование процесса последовательной сорбции проводили дважды, полученные результаты усредняли. Результаты проведенных исследований при температуре 28 °С приведены на рис. 3.

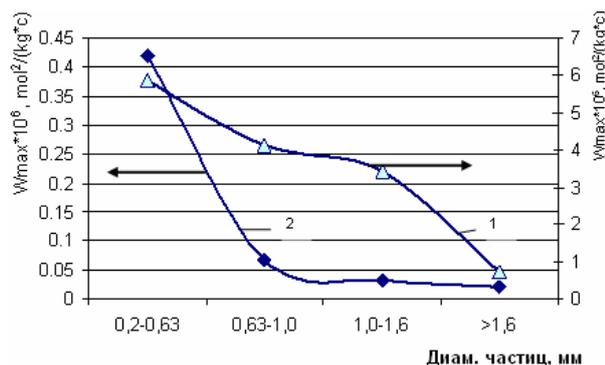


Рис. 3. Влияние размера частиц резиновой крошки на скорость сорбции и хемосорбции оксидов азота: 1 – брутто процесс; 2 – хемосорбция

Сопоставление максимальных скоростей брутто процесса и процесса хемосорбции показывает, что для резиновых крошек с размером частиц 0,2–0,63; 0,63–1,0 и 1,0–1,6 мм скорость брутто процесса более чем на порядок превышает скорость хемосорбции. Для крошек с размером частиц более 1,6–3,0 мм скорость брутто процесса превышает хемосорбцию всего в два раза. Этот факт свидетельствует о высокой сорбционной способности частиц резин, при этом поверхность более крупных частиц имеет меньшую поглотительную и реакционную способность, вероятно, из-за меньшего количества центров взаимодействия.

Расчет количества химически связанных оксидов азота резиновой крошкой рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m_3}, \quad (10)$$

где m_1 , m_2 , m_3 – массы продукта до сорбции, после сорбции и после вакуумирования.

На рис. 4 показана зависимость количества химически связанного оксида азота от количества адсорбированного.

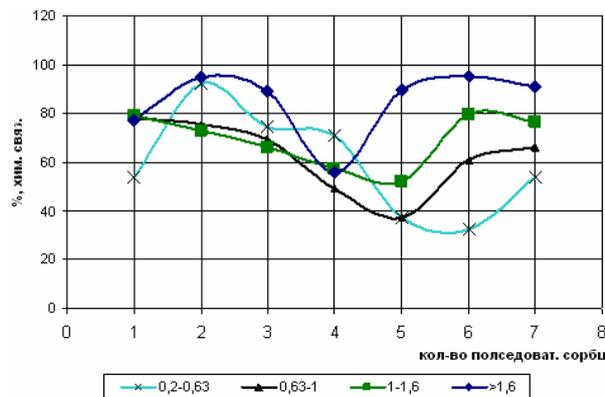
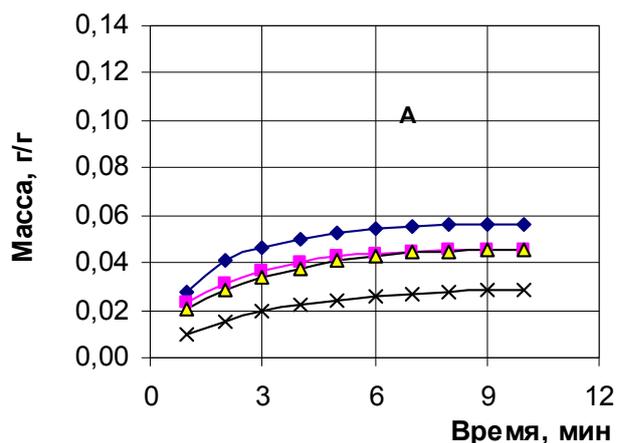
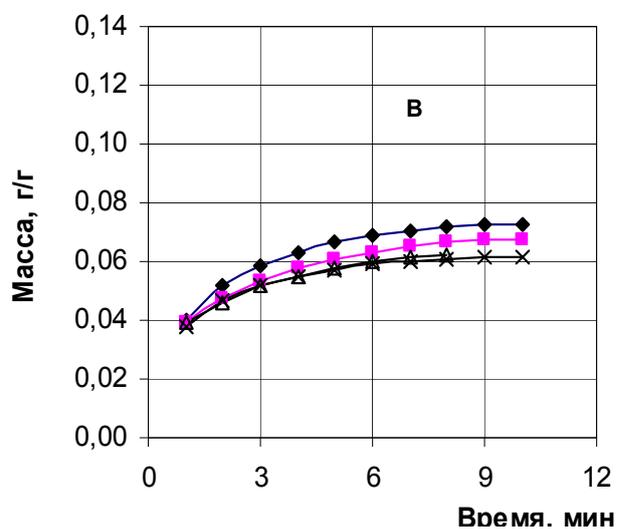


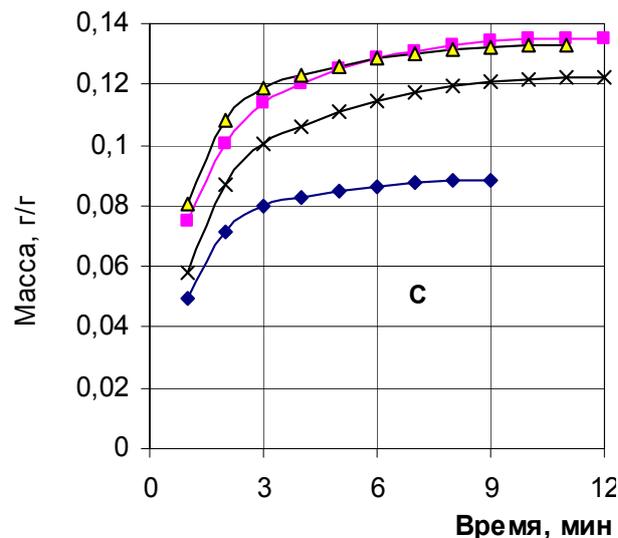
Рис. 4. Связь между размерами крошки, количеством химически связанных и сорбированных оксидов азота



◆ 0,2-0,63 ■ 0,63-1 ▲ 1,-1,6 × >1,6



◆ 0,2-0,63 ■ 0,63-1 ▲ 1,-1,6 × >1,6



◆ 0,2-0,63 ■ 0,63-1 ▲ 1,-1,6 × >1,6

Рис. 5. Зависимость количества оксидов азота, поглощенных крошкой различных размеров, от температуры: А – 313 К; В – 323 К; С – 333 К

Из рисунка видно, что для всех размеров крошек характерно наличие участка с повышенной способностью поглощения реагента после проведения ряда последовательных сорбций. Этот факт можно объяснить деструкцией полимерной матрицы материала, приводящей к образованию обновленной поверхности и, как следствие, к увеличению количества присоединившегося оксида азота. Для крошек с диаметром частиц 0,2–0,63 и 1,6–3,0 мм характерно повышенное количество связанных оксидов азота с последующим его снижением, что полностью удовлетворяет теории топохимических реакций [13]. Процесс протекает на границе раздела твердый полупродукт – продукт и увеличение этой поверхности на исходном материале приводит к соответствующему увеличению количества присоединенного реагента. Для образцов с размером зерна 0,63–1,0 и 1,0–1,6, вероятно, площадь поверхности твердый полупродукт – продукт на начальном этапе меняется незначительно, что указывает на постоянную скорость формирования поверхности твердый полупродукт–продукт. Последующее снижение количества прореагировавшего оксида азота свидетельствует об объединении фрагментов образовавшейся активной поверхности с возможным последующим перекрытием. Дальнейшее увеличение массы присоединенного оксида может быть объяснено деструкцией полимерной матрицы с образованием нового реакционного пространства. При этом, по данным рис. 3, можно отметить корреляцию между изменением скорости поглощения и начальным размером частиц крошки: частицы с большим размером образуют большую обновленную, то есть большую активную, поверхность.

Исследования влияния температуры и размера крошки на процесс нитрования проведены в описанных условиях при температурах 40, 50 и 60 °С.

На рис. 5 показана динамика поглощения оксидов азота крошками различных размеров при указанных температурах.

Из рисунка видно, что количество поглощенных оксидов азота при температуре 313 К определяется размером частиц. При повышении температуры несколько изменяется вид кривой зависимости поглощения, уменьшается влияние размера, что, вероятно, связано с присоединением оксидов азота по насыщенным углерод-углеродным связям при температурах

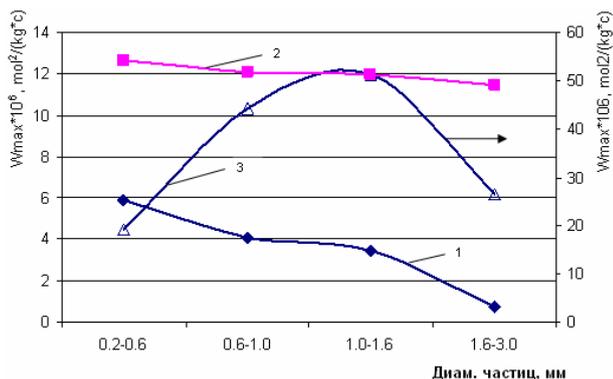


Рис. 6. Влияние температуры и диаметра частиц крошки на максимальную скорость сорбции: 1 – 313 К; 2 – 323 К; 3 – 333 К

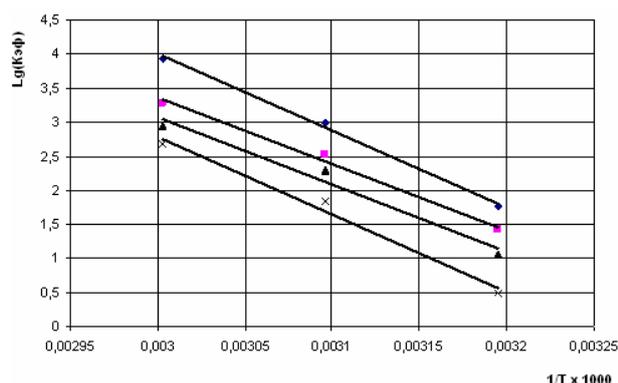


Рис. 7. Зависимость максимальных скоростей реакции оксидов азота от обратных температур

50 °С и выше. Это косвенно подтверждается увеличением энергии активации процесса для крошек больших размеров. Протекание параллельных конкурирующих процессов при повышенных температурах отмечалось в [15].

Выражение (8) использовалось для оценки влияния температуры на процесс нитрования, а также расчета энергии активации процесса.

Полученные зависимости максимальных скоростей процесса от температуры показаны на рис. 6.

Наблюдается закономерность: при увеличении температуры максимальная скорость процесса увеличивается. Если для температур 40 и 50 °С наблюдается корреляция между площадью поверхности и скоростью процесса (больше поверхность – больше скорость), то при температуре 60 °С для крошек с диаметрами 0,6–1,0 и 1,0–1,6 мм обнаружено аномальное увеличение скорости сорбции. Этот факт, вероятно, можно объяснить присоединением оксидов азота не только по двойным связям эластомера, но и по третичным атомам углерода с отрывом водорода и образованием нитроксирадикалов [15], а также активным разрушением полимерной матрицы эластомера при температурах выше 60 °С при действии оксидов азота.

Энергии активации реакций оксидов азота с крошками различных размеров определялись по углу наклона зависимости эффективных скоростей реакции от обратной температуры, построенных в полулогарифмических координатах $\lg(K_{эф}) - 1/T$ (рис. 7).

Реакции оксидов азота с частицами резин размером 0,6–1,0 и 1,0–1,6 мм характеризуются энергиями активации 19,2 и 17,6 кДж/моль соответственно, с частицами размером 0,2–0,63–

22,6 кДж/моль, размером 1,6–3,0 мм – 30,7 кДж/моль.

Приведенные в работе [15] энергии активации реакции NO_2 по двойным связям составляют 8–16 кДж/моль. Энергия активации отрыва атома водорода составляет 56–68 кДж/моль. Сопоставляя литературные данные и полученные авторами результаты можно сделать вывод, что при взаимодействии крошек резины с размером частиц 0,2–1,6 мм процесс в основном протекает по двойным связям поверхности частиц. Взаимодействие крошек с размерами частиц 1,6–3,0 мм, имеющих значительно меньшую поверхность, связано, вероятно, с отрывом водорода у третичных атомов углерода, характеризующихся более высокими энергиями активации. При температурах 60 °С и выше, вероятно, имеют место оба процесса.

Учитывая известный факт [16] прививки полимеров на полидиены при их обработке оксидами азота, полученные продукты были использованы для прививки функциональных полиолефинов с целью получения сорбентов тяжелых металлов из водных растворов [17–20].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Самойленко, А. Ю. Исследование взаимодействия измельченной протекторной резины с сероводородом / А. Ю. Самойленко, О. О. Тужиков, Т. В. Хохлова, О. И. Тужиков // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: сб. научн. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2002. – С. 225–230.
2. Тужиков, О. И. Химическая модификация измельченной резины с целью расширения направлений использования / О. И. Тужиков, Т. В. Хохлова, О. О. Тужиков, аль Диабат С., Г. Р. Гаджиев, А. Ю. Самойленко // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секция В. Материалы и нанотехнологии: тезисы докладов, г. Казань, 21–26 сентября 2003 г. / Академия наук Республики Татарстан и др. – Казань, 2003. – С. 419.

3. Тужиков, О. И. Исследование процессов сульфидирования и гидросульфидирования резиновой крошки / О. И. Тужиков, Т. В. Хохлова, Л. Г. Лазебная и др. // Записки горного института [Санкт-Петербург]. Выпуск: Экология и рациональное природопользование: междуз. сб. науч. тр. – 2001. – Т. 149. – С. 112–214.
4. Тужиков, О. И. Исследование фосфорилирования и озонирования измельченной резины / О. И. Тужиков, Т. В. Хохлова, О. О. Тужиков и др. // Записки горного института [Санкт-Петербург]. Выпуск: Экология и рациональное природопользование: междуз. сб. науч. тр. – 2003. – Т. 154. – С. 202–214.
5. Бабенко, В. С. Закономерность каталитического окисления углерода окислами азота N_2O / В. С. Бабенко, Р. А. Пуян // Кинетика и катализ. – 1993. – № 4. – С. 571–874.
6. Ferer, H. The chemistry of the nitro and nitroso groups / H. Ferer // Interscience Publishers. – New York. – P. 1. – P. 319–320.
7. Levy, N. The addition of dinitrogen tetroxide to olefin / N. Levy, C. W. Scoife // J. Chem. Soc. – 1946. – P. 1. – P. 1093.
8. Levy, N. The addition of dinitrogen tetroxide to olefin. P. 2. Ethylene / N. Levy, C. W. Scoife, A. E. Wilder-Smith // J. Chem. Soc. – 1946. – P. 1096–1100.
9. Levy, N. The addition of dinitrogen tetroxide to olefin. P. 2. Propylene / N. Levy, C. W. Scoife, A. E. Wilder-Smith // J. Chem. Soc. – 1946. – P. 1110.
10. Levy, N. The addition of dinitrogen tetroxide on olefin. P. 2. Isobutylene / N. Levy, C. W. Scoife, A. E. Wilder-Smith // J. Chem. Soc. – 1948. – P. 52–58.
11. Тужиков, О. О. Исследование нитрования сажи окислами азота / О. О. Тужиков, Т. В. Хохлова, Н. В. Сычев, С. Б. Зотов, О. И. Тужиков, В. Ф. Желтобрюхов // Изв. ВолгГТУ: междуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – С. 113–116. (Серия Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 4).
12. Корневская, Ф. В. Закономерности хемосорбции окиси углерода на промотированных железных катализаторах / Ф. В. Корневская, А. Я. Розовский // Кинетика и катализ. – 1966. – Вып. 6. – Т. 7. – С. 1100.
13. Розовский, А. Я. Гетерогенные химические реакции (кинетика и макрокинетика) / А. Я. Розовский. – М.: Наука, 1980. – 324 с.
14. Reich, L. Elements of Polymer degradation / L. Reich, S. Stivala. – N. Y., 1971. – P. 123.
15. Парийский, Г. Б. Взаимодействие оксидов азота с полимерами / Г. Б. Парийский, И. С. Гапонова, Е. Я. Давыдов // Успехи химии. – 2000. – № 69(11). – С. 1071–1085.
16. Пат. США № 3862105, МКИ C08f 15/40, C08f 17/00. Нитрозированные полимеры, содержащие нитро- и пероксинитратные функциональные группы / Дональд Р. Лачович, Чарльз Б. Холдер // Заяв. 22.01.1973, опубл. 21.01.1975.
17. Пат. РФ № 2347614, МКИ B01J39/20, C08J11/04, C08F291/02. Способ извлечения ионов металлов из растворов / Тужиков О. О., Хохлова Т. В., Тужиков О. И. и др. // Заявлено, 07.11.2007, опубл. 27.02.2009 Бюл. № 6.
18. Пат. РФ № 2350567, МКИ B01J39/20, C08J11/04, C08F291/02. Способ извлечения ионов металлов из растворов / Тужиков О. О., Хохлова Т. В., Тужиков О. И. и др. // Заявлено, 07.11.2007, опубл. 27.03.2009, Бюл. № 9.
19. Пат. РФ № 2355473, МКИ B01J39/20, C08J11/04, C08F291/02. Способ получения катионита/ Тужиков О. О., Хохлова Т. В., Тужиков О. И. и др. // Заявлено, 07.11.2007, опубл. 20.05.2009, Бюл. № 14.
20. Пат. РФ № 2355472, МКИ B01J39/20, C08J11/04, C08F291/02. Способ получения катионита/ Тужиков О. О., Хохлова Т. В., Тужиков О. И. и др. // Заявлено, 07.11.2007, Опубл. 20.05.2009, Бюл. № 14.

O. O. Tuzhikov, T. V. Hohlova, N. V. Sicherv, S. B. Zotov, O. I. Tuzhikov, V. F. Zheltobruhov

ADIABATIC RESEARCH OF INTERACTION NITROGEN OXIDES WITH GROUND VULCANIZATES

Volgograd State Technical University

Abstract. Peculiarities of nitrogen oxides interactions with ground vulcanizates of shock-mounted automobile tires inside adiabatic reactor are considered in the article. Impact of dimension and temperature on process of sorption and chemical adsorption is shown. Values of activation energy of nitrogen oxides interactions with ground rubbers are identified.

Keywords: tyres, ground vulcanizates, sorbent, metal ions, nitrogen oxides, sorption.

УДК 678.684.82.04

*И. А. Новаков, А. В. Нистратов, В. П. Медведев, Д. В. Пыльнов,
В. А. Лукасик, П. Н. Лымарева, Е. Н. Титова, С. Ю. Гугина*

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ РЕЦЕПТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: nistratov@vstu.ru

Впервые установлены закономерности влияния рецептурных факторов на структуру, физико-механические, динамические и релаксационные свойства материалов на основе олигодиендиола марки «Krasol LVH-3000». Выявлено, что оптимальными свойствами обладают полиуретаны, содержащие добавки форполимера марки «Трифлор-М» и ароматического диамина марки «Ethasure 300» в концентрационном диапазоне 15–60 и 0,75–3 масс.ч. соответственно.

Ключевые слова: полиуретан, олигодиендиол, олигомерные композиции.

Литьевые композиции на основе жидких каучуков широко применяются для устройства синтетических эластичных покрытий [1–5]. В работах [6, 7] исследованы закономерности влияния отверждающей системы на динамические, упругогистерезисные и релаксационные свойства эластомеров на основе олигодиенуретанэпоксидного каучука ПДИ-3АК и сформулированы научные принципы построения рецептур композиций для покрытий с заданными свойствами. Однако эти закономерности не могут быть использованы при разработке рецептур композиций на основе олигодиендиолов ввиду того, что механизмы отверждения олигодиенуретанов и олигодиендиолов кардинально различаются. В литературе практически отсутствует информация о закономерностях влияния рецептурных факторов на динамические свойства покрытий на основе олигодиеновых композиций. Вместе с тем в связи с широким практическим применением олигодиенов в производстве полимерных композиций такие данные необходимы для разработки подходов к регулированию динамических свойств покрытий на их основе.

Целью исследований являлось установление влияния рецептурных факторов на структуру и свойства материалов.

Базовым объектом исследований являлся олигобутадиендиол марки «Krasol LBH-3000» (α,ω -ди(2-гидроксипропил)полибутадиеен с молекулярной массой 3100 и содержанием гидроксильных групп 1,4 %; 1,4-цис – 18 мас. %, 1,4-транс – 17 мас. %, 1,2-винил – 65 мас. %; доля бифункциональных молекул ≥ 92 мас. %), отверждение которого проводилось полиметилениполифенилизоцианатом, выпускаемым промышленностью под маркой полиизоцианат ПИЦ (ТУ 113-03-375-75). В качестве агента разветвления цепи использовали глицерин (ТУ 6-09-05-816-78). Дополнительно в состав композиции вводился форполимер марки «Трифлор-М» (ТУ 2294-001-78523928-2005) (содержание NCO групп 2,5 %, продукт взаимодействия полиоксипропиленгликоля с 2,4-толуилеандиизоцианатом) и аминный отвердитель марки «Ethacure 300» (ароматический диамин – смесь 2,4- и 2,6- изомеров диметилтиотолуилендиамина, ММ=214, содержание NH₂-групп 15 %). Отверждение композиции проводили в присутствии катализатора – дибутилдилаурината олова (ДБДЛО) – 2,5 %-ного раствора в уайт-спирите.

Оценку физико-механических свойств отвержденных материалов проводили по стандартным методикам: условную прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, относительную остаточную деформацию после разрыва – по ГОСТ 21751-76 на образцах типа I толщиной 2 мм. Твердость материалов определялась по ГОСТ 263-75. Эластичность по отскоку регистрировалась на маятниковом эластометре (прибор типа Шоба). Динамические свойства резин исследовали методом ударного сжатия. Этот метод позволяет определить динамический модуль упругости (G') и тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ (ϕ) во время торцевого удара маятникового ударника, подвешенного на V-образной связи по цилиндрическому образцу покрытия, причем маятник и образец на время удара образуют единую колебательную систему [8]. Для оценки временных характеристик проявления усилий ответных реакций покрытия использовали соотношение времен релаксации (τ_p) и нагружения (τ_n) при ударе τ_p/τ_n , которое адекватно длительности опорного периода стопы легкоатлета при беге. Динамические и релаксационные показатели вычисляли по описанной методике [8, 9]. Энергия активации релаксационного процесса рассчитывалась по уравнению:

$$\tau_p = A e^{U/RT},$$

где U – энергия активации релаксационного процесса; T – температура эксперимента (23 ± 2 °C); A – константа; R – универсальная газовая постоянная.

Параметры пространственной сетки полиуретанов определяли по уравнению Клаффа-Глединга [10]:

$$\gamma_e \gamma = h_0 S / 3 A_0 R T = \rho / M_c$$

где A_0 – площадь поперечного сечения образца, R – газовая постоянная; h_0 – высота недеформированного ненабухшего образца; S – наклон прямой, описывающий зависимость деформации от нагрузки; M_c – молекулярная масса отрезка цепи между узлами сетки.

ИК-спектры материалов снимали на ИК-Фурье-спектрометре «Nicolet-6700» (Thermo Electron, США). Структуру материалов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии. Все эксперименты, за исключением случаев, указанных особо, проводились при температуре 23 ± 2 °C.

Олигобутадиендиол марки «Krasol LBH-3000» достаточно широко используется в каче-

стве полимерного связующего при устройстве спортивных, кровельных, гидроизоляционных покрытий и герметиков [1–5]. Однако такие материалы характеризуются недостаточно высокой атмосферостойкостью, определяемой химической структурой основной цепи олигобутандиендиола. Предполагалось, что введение в состав композиции олигомера или форполимера с эфирными связями приведет к увеличению стойкости полиуретанов к термоокислительному, световому и озонному старению. Предварительные исследования показали существенное увеличение сопротивляемости старению материалов, содержащих добавки олигоэфиров. В работе авторы ограничились изучением структуры пространственной сетки, физико-механи-

ческих, динамических и релаксационных свойств полиуретанов на основе композиций, включающих добавки изоцианатного форполимера марки «Трифор-М» на основе полиоксипропиленгликоля.

Для отверждения форполимера использовался ароматический диамин марки «Ethacure 300». При отверждении композиций параллельно протекают реакции уретано- и мочевинообразования, образования биуретовых и аллофанатных связей. Это позволяет судить о том, что при отверждении полиуретанов вероятно формирование структур по типу взаимопроникающих сеток.

В табл. 1 представлено соотношение ингредиентов в исследуемых композициях.

Таблица 1

Соотношение ингредиентов в композициях (концентрация 2,5 %-ного ДБДЛО 0,02 масс.ч.).
Соотношение $\text{NCO}_{(\text{полиизоцианат})}/\text{OH}_{(\text{Krasol LBH-3000} + \text{глицерин})}=1,25$ и $\text{NCO}_{(\text{Трифор-М})}/\text{NH}_2(\text{Ethacure-300})=1,25$

№ рецептуры	Содержание олигодиен-диола Krasol LBH-3000, масс.ч.	Содержание поли-изоцианата, масс.ч.	Содержание глицерина, масс.ч.	Содержание «Трифор-М», масс.ч.	Содержание «Ethacure 300», масс.ч.
1	100	20	2	0	0
2	100	20	2	5	0,25
3	100	20	2	10	0,5
4	100	20	2	15	0,75
5	100	20	2	20	1
6	100	20	2	25	1,25
7	100	20	2	30	1,5
8	100	20	2	35	1,75
9	100	20	2	40	2
10	100	20	2	45	2,25
11	100	20	2	50	2,5
12	100	20	2	55	2,75
13	100	20	2	60	3
14	100	20	2	65	3,25
15	100	20	2	70	3,5
16	100	20	2	75	3,75
17	100	20	2	80	4
18	100	20	2	85	4,25
19	100	20	2	90	4,5
20	100	20	2	95	4,75
21	100	20	2	100	5

Учитывая, что в структурированных полиуретанах кроме химических поперечных связей возможно переплетение цепей, важен был правильный подбор растворителя для изучения на-

бухания полимеров. Из использованных растворителей оптимальными свойствами по отношению к исследуемым полиуретанам обладает толуол. Так, обнаружено, что набухание

материалов в толуоле обратимо, а спектральные исследования позволили выявить отсутствие взаимодействий между растворителем и реакционноспособными центрами полиуретана.

Оценка влияния количества форполимера марки «Трифор-М» и диамин марки «Ethasure 300» на параметры пространственной сетки материалов позволила выявить следующее. При увеличении содержания указанных ингредиентов (при фиксированном соотношении $NCO/NH_2=1,25$) в объеме композиции наблюдается снижение концентрации общих, физических и химических связей (рис. 1, 2). Вместе с тем кривая, отражающая зависимость M_c от содержания форполимера, имеет выраженное разделение на два участка, при этом наличие излома начинает проявляться при концентрации

«Трифор-М» более 70 масс.ч. (т. е. при содержании «Ethasure-300» 3,5 масс.ч., см. табл. 1).

При анализе образцов с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии было выявлено наличие глобулярной структуры (рис. 3). С повышением содержания добавок наблюдалось укрупнение образований, что позволяет судить об увеличении степени микрогетерогенности в системе.

Существенное снижение густоты пространственной сетки полиуретанов при указанных концентрациях может объясняться увеличением содержания диамина, выполняющего функцию удлинителя цепи. При этом велика вероятность протекания побочных реакций, например образование мочевинов, биуретов и аллофанатов, в процессе синтеза полиуретана. Резкий спад

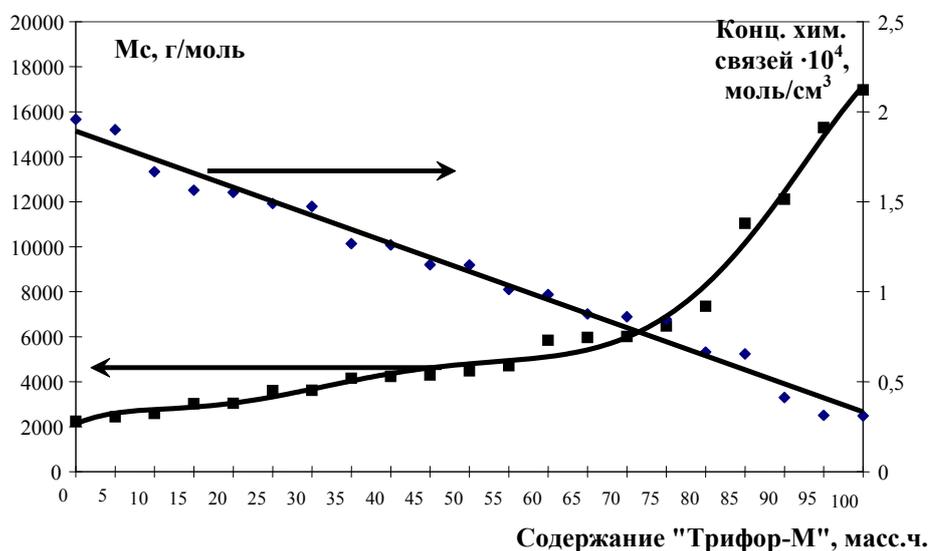


Рис. 1. Зависимость величины M_c и концентрации химических связей от содержания форполимера марки «Трифор-М»

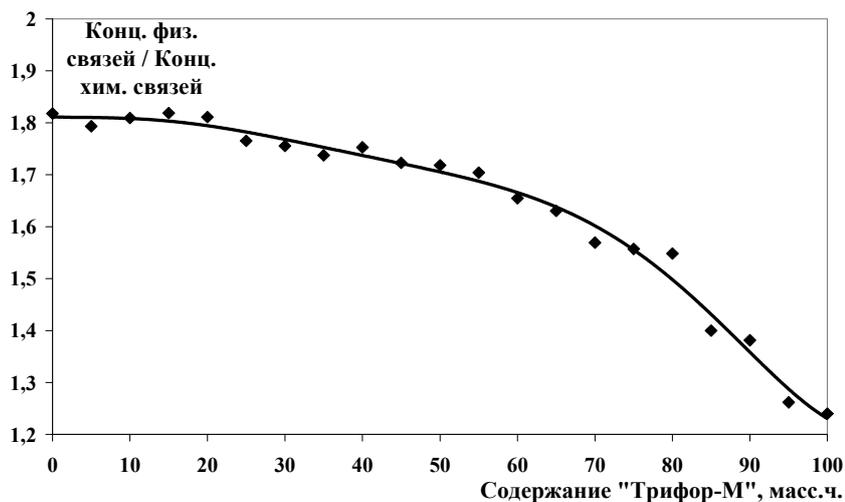


Рис. 2. Зависимость отношения концентрации физических связей к концентрации химических связей от содержания форполимера марки «Трифор-М»

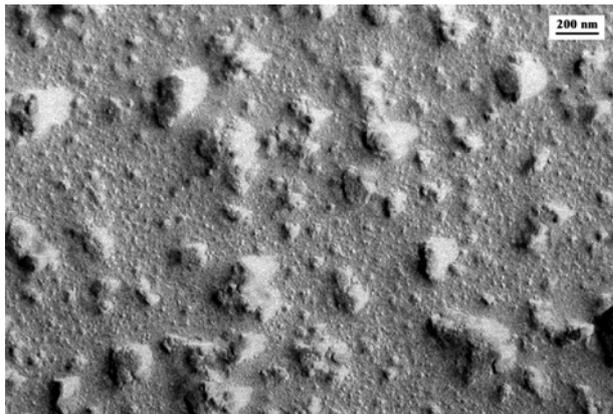


Рис. 3. Микрофотография надмолекулярной структуры полиуретанов

плотности сшивания при концентрациях «Триффор-М» и «Ethacure 300» свыше 70 и 3,5 масс.ч. соответственно, по-видимому, связан с появлением критической точки насыщения, после ко-

торой доля линейных молекул в полиуретанах существенно возрастает. Сопоставление данных, представленных рис. 1, 2 и табл. 1, позволяет сделать вывод о том, что с увеличением содержания «Триффор-М» и «Ethacure-300» выше указанных количеств наблюдается снижение концентрации физических связей.

При увеличении концентрации добавок вследствие большей реакционной способности NH_2 -групп диамина, по сравнению с гидроксильными группами олигодиедиола и глицерина, появляются более короткие линейные макромолекулы, образующиеся при взаимодействии полиизоцианата и ароматического диамина. Кроме того, макродиизоцианат «Триффор-М» сам способен являться удлинителем цепи.

Как видно из рис. 4, с увеличением расстояния между поперечными сшивками наблюдается закономерное падение твердости материалов.

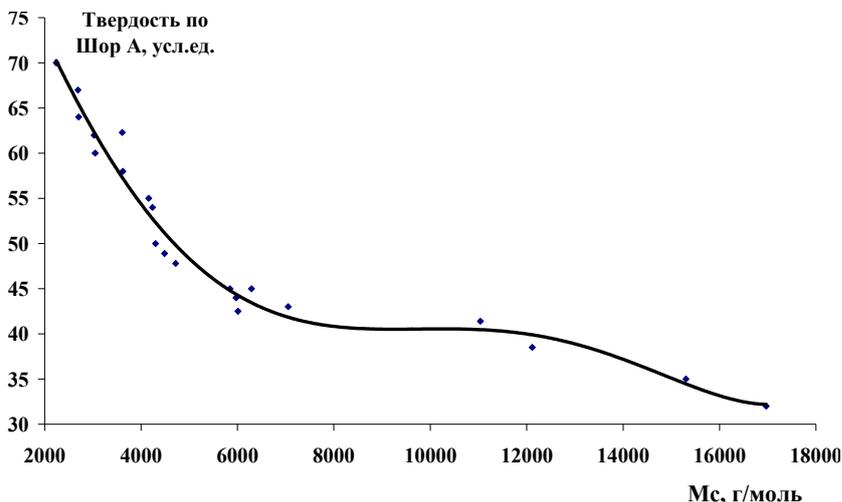


Рис. 4. Зависимость твердости полиуретанов от величины M_c

При сравнении данных, представленных на рис. 1 и 4, обнаружено, что наибольшее падение твердости наблюдается при увеличении содержания макродиизоцианата «Триффор-М» и диамина «Ethacure 300» до 80 и 4 масс.ч. соответственно. При значениях M_c в диапазоне 6500–12000 г/моль твердость полиуретанов существенно не изменяется. Как видно из рис. 1 (для зависимости конц. хим. связей от содержания «Триффор-М») и рис. 4, наличие изломов на кривых наблюдается при тех же концентрациях добавок. При снижении плотности сшивания образцов следовало бы ожидать соответствующего снижения твердости. Однако при $M_c > 6000$ г/моль существенного изменения твердости не происходит. Было предположено, что данный факт может объясняться изменением

соотношения образующихся уретановых, мочевиновых, биуретовых и аллофанатных связей в полиуретанах. Исследование структурированных полиуретанов методами ИК-спектроскопии позволило установить возрастание концентрации мочевиновых, биуретовых и аллофанатных связей с повышением содержания форполимера и диамина. Это выражается в увеличении интенсивности полос поглощения в областях спектра 1640–1610, 1680(1720) и 1750–1717 cm^{-1} соответственно.

На зависимостях показателей твердости (см. рис. 4, рис. 1 и табл. 1) и прочности (см. рис. 5, рис. 1 и табл. 1) от M_c обнаружено плато при концентрациях макродиизоцианата «Триффор-М» и диамина «Ethacure 300» в области 75–90 и 3,75–4,5 масс.ч. соответственно.

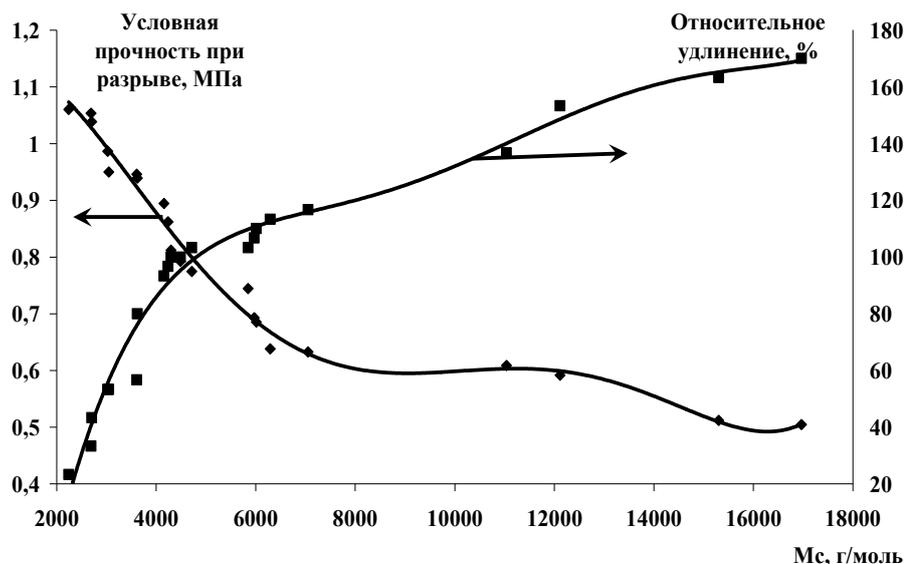


Рис. 5. Зависимость условной прочности и относительного удлинения при разрыве от величины M_c

Наличие плато объясняется сильными межмолекулярными физическими взаимодействиями. При повышенных температурах (70–100 °С) плато исчезает, а твердость и прочность полиуретанов с увеличением содержания форполимера и диаминна монотонно снижается. Повышение содержания добавок приводит к уменьшению плотности сшивания и, как следствие, к падению прочности материалов при разрыве. Наиболее интенсивное снижение показателя наблюдается при содержании форполимера и диаминна 70 и 35 масс.ч. соответственно. Сопоставление экспериментальных данных, представленных на рис. 3 и 5, позволяет сделать вывод о том, что наличие физических свя-

зей оказывает существенное влияние на прочность материалов. Следовательно, увеличивая уровень межмолекулярного физического взаимодействия можно добиться повышения прочностных свойств полиуретанов. Введение в состав композиции кинетически подвижных эфирных фрагментов форполимера увеличивает гибкость цепи и удлинение при разрыве полиуретанов.

Как видно из рис. 6, характер зависимости прочности при раздире от плотности сшивания материалов хорошо коррелирует с показателями условной прочности при разрыве, представленными на рис. 5. Требования, предъявляемые к спортивным покрытиям представлены в табл. 2.

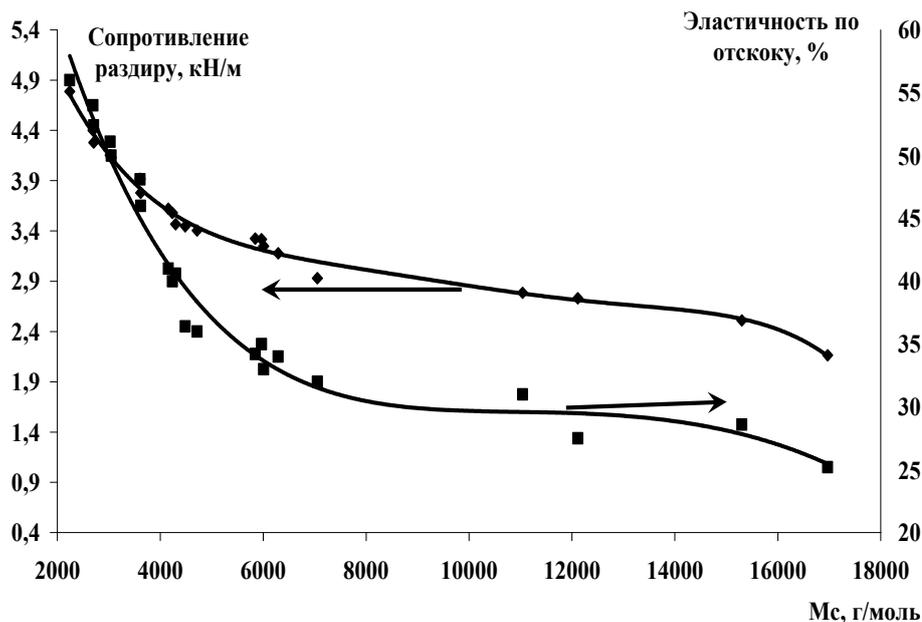


Рис. 6. Зависимость сопротивления раздиру и эластичности по отскоку от величины M_c

Оптимальные показатели свойств спортивных покрытий [9]

Назначение покрытия	Показатели свойств покрытий							
	Основных			Вспомогательных				
	динамический модуль упругости, МПа	тангенс угла механических потерь	отношение τ/T	твёрдость по Шор А, усл. ед.	усл. прочн. при разрыве, МПа	отн. удл., %	эластичность по отскок., %	декремент затухания колебательной системы, c^{-1}
Соревновательное покрытие:								
– для спринтеров	3,5–4,5	0,17–0,2	0,95–1,05	35–55	0,8–2,6	90–200	30–50	120–180
– для стайеров	3,0–3,5	0,2–0,25	0,9–1,0	35–50	0,8–2,6	90–200	30–50	120–180
– для прыгунов	6,0–8,0	0,12–0,17	1–1,05	35–55	1,2–2,6	150–300	30–50	120–180
Тренировочное покрытие	менее 3,5	0,2–0,25	1–1,05	35–50	0,8–2,6	90–300	28–50	140–200
Амортизационное покрытие (гимнастических и борцовских спортзалов, цирковых арен)	менее 2,0	0,12–0,15	1–1,25	менее 35	более 0,7	более 60	40–50	120–160
Покрытия конных манежей	более 3,5	0,12–0,2	1–1,05	более 30	более 1,5	более 200	30–50	120–180

Сопоставление экспериментальных данных и требований по вспомогательным свойствам покрытий позволило сделать предположение о том, что оптимальным уровнем свойств будут обладать покрытия, полученные при содержании форполимера «Трифтор-М» и диамин «Ethasure 300» в количествах 15–60 и 0,75–3 масс.ч. соответственно.

При анализе данных по влиянию содержания добавок на динамические свойства полиуретанов обнаружено, что с уменьшением концентрации поперечных связей, несмотря на уве-

личение количества жестких блоков, наблюдается снижение показателя эластичности по отскоку (рис. 6), обусловленное, кроме того, образованием менее прочных химических связей. Наиболее интенсивное падение эластичности наблюдается при содержании форполимера «Трифтор-М» и диамин «Ethasure 300» до 80 и 4 масс.ч. соответственно (см. рис. 6, рис. 1 и табл. 1). Выявлено, что с уменьшением плотности сшивания материалов происходит рост величины тангенса угла механических потерь (tg ϕ) (рис. 7).

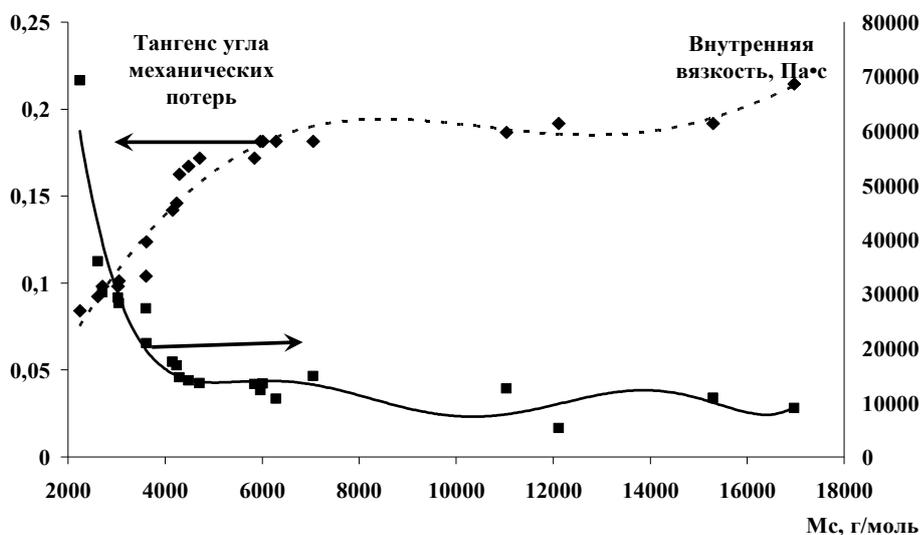


Рис. 7. Зависимость тангенса угла механических потерь и внутренней вязкости материалов от величины Мс

Учитывая, что угол сдвига фаз ϕ характеризует соотношение диссипированной и потенциальной энергии упруго деформированного образца, можно сделать вывод о снижении внутреннего трения в полимере с увеличением величины M_c . Следует отметить, что покрытия, содержащие добавки форполимера и диамина, имеют требуемые (см. табл. 2) значения тангенса угла механических потерь, в то время как немодифицированные полидиуретаны обладают заниженной величиной данного показателя. Сопоставляя данные рис. 7 и табл. 2, найдены оптимальные дозировки «Трифлор-М» и «Ethasure 300», составляющие 20–60 и 1–3 масс.ч. соответственно.

Введение бифункциональных молекул форполимера и диамина в состав композиций приводит к снижению внутренней вязкости полимера (рис. 7) вследствие образования в процессе синтеза полиуретана линейных макромолекул. Характер кривой зависимости декремента затухания колебательной системы «образец-боек» от величины M_c аналогичен зависимости изменения внутренней вязкости.

Как видно из рис. 7 и 8, для зависимостей внутренней вязкости, величины τ_p/τ_n и динамического модуля упругости от величины M_c характерна общая закономерность, заключающаяся в снижении значений этих показателей с уменьшением степени сшивания.

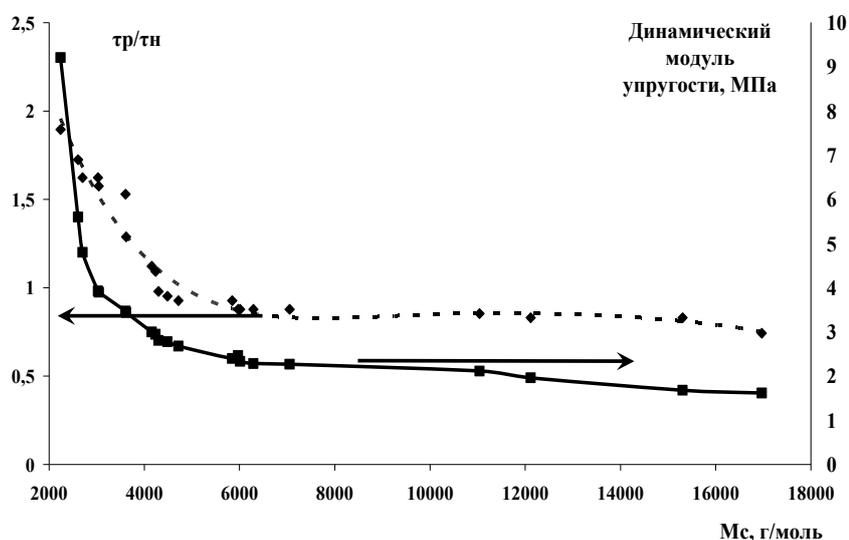


Рис. 8. Зависимость отношения τ_p/τ_n и динамического модуля упругости от величины M_c

Показатель τ_p/τ_n характеризует своевременность проявления опорной реакции покрытия. Так, при $\tau_p/\tau_n > 1$ высокоэластическая деформация не успевает развиваться, т.е. опорная реакция покрытия под воздействием ноги спортсмена будет проявляться преждевременно, что вызовет возникновение травм, т.е. покрытия, сформированные при содержании форполимера и диамина в количестве менее 35 и 1,75 масс.ч. соответственно, не отвечают предъявляемым требованиям (см. табл. 2). При $\tau_p/\tau_n = 1$ достигается оптимальное соотношение между энергией деформации при нагружении и энергией релаксационного процесса, способствующее достижению высоких спортивных результатов. В случае $\tau_p/\tau_n < 1$ высокоэластическая деформация успевает развиваться при любом времени воздействия нагрузки, что не способствует достижению высоких результатов в беге или в прыжковых видах спорта, однако не вызывает

травм опорно-двигательного аппарата. Такие покрытия могут использоваться в качестве тренировочных. Как видно из рис. 8, введение форполимера и ароматического диамина позволяет получать покрытия с требуемым уровнем показателя τ_p/τ_n .

Выявлено, что уменьшение плотности сшивания полиуретанов приводит к снижению значений динамического модуля упругости (см. рис. 8), являющегося удельной величиной опорной реакции покрытия. Как известно [8, 9–11, 12], к травмоопасным покрытиям, провоцирующим тарганный синдром, относятся покрытия, для которых $\tau_p/\tau_n > 1,05$ при $G \geq 4,5$ МПа и $\text{tg } \phi \leq 0,15$. Сопоставляя данные, представленные на рис. 7–9, можно сделать вывод о том, что для получения безопасных покрытий содержание форполимера и ароматического диамина должно быть не менее 10 и 0,5 масс.ч. соответственно.

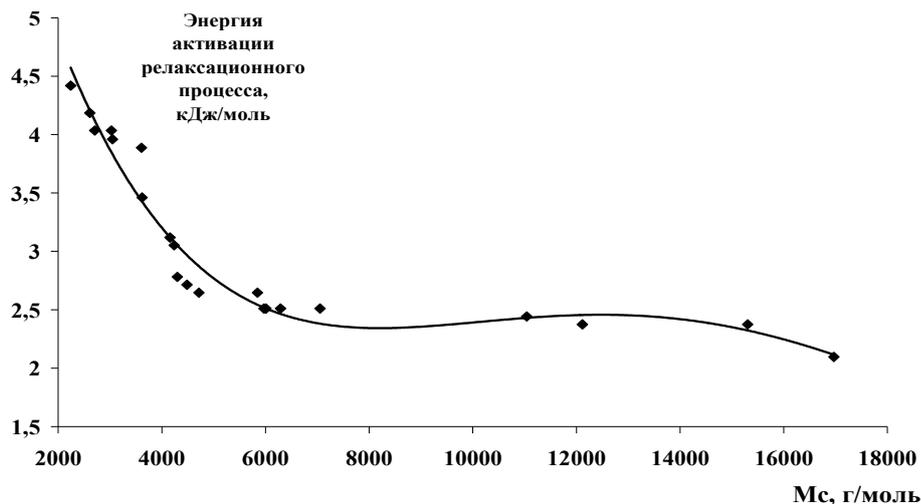


Рис. 9. Зависимость энергии активации релаксационного процесса от величины M_c

Методом ИК-спектроскопии обнаружено, что с ростом содержания добавок диамина и форполимера наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения 1550 см^{-1} , характеризующей образование мочевиновых групп. Оптимальное сочетание линейных и пространственно сшитых макромолекул способствует более эффективной диссипации напряжений. Это утверждение наглядно подтверждают данные, представленные на рис. 9.

Как видно из рис. 9, наиболее интенсивное снижение энергии активации релаксационного процесса происходит до значений $M_c \sim 6000$ г/моль. При сопоставлении данных, представленных на рис. 1, 2 и 9, обнаружено, что перегибы на кривых, описывающих анализируемые зависимости, наблюдаются при концентрации «Трифлор-М» и «Ethasure 300» соответственно 70 и 3, 5 масс.ч., что позволяет судить о хоро-

шей корреляции результатов, полученных разными методами. С увеличением до определенных пределов содержания линейных макромолекул в результате введения диамина и изоцианатного форполимера происходит снижение энергии, необходимой для восстановления исходных размеров недеформированного материала. В данном случае под энергией активации релаксационного процесса следует понимать преимущественно физическую релаксацию [13], связанную с энергией межмолекулярного взаимодействия. Химическая релаксация, протекающая в условиях эксперимента ($23 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$), происходит обычно в полимерах с малой скоростью, кроме того, энергия химических связей на порядок выше энергии межмолекулярного взаимодействия.

Современные спортивные покрытия открытых сооружений эксплуатируются в условиях

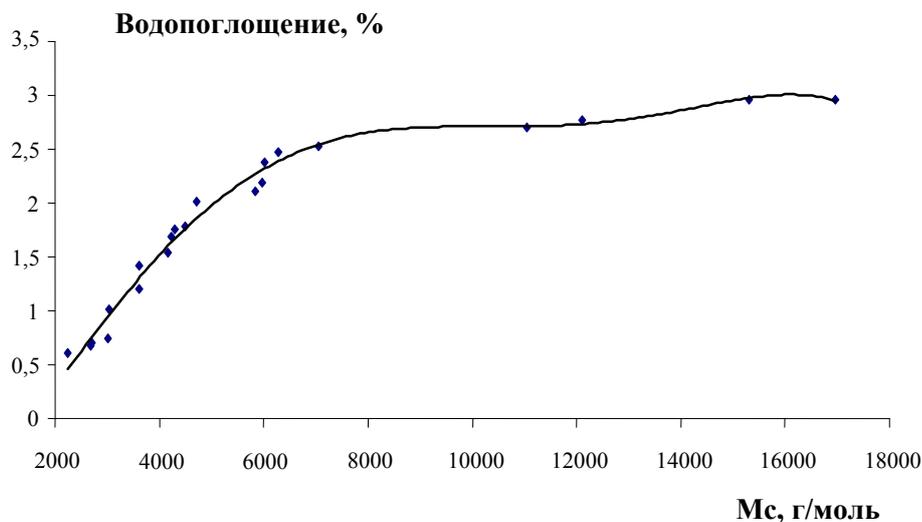


Рис. 10. Зависимость водопоглощения полиуретанов в водопроводной воде от величины M_c (после 7 суток экспонирования)

атмосферного воздействия. По этой причине представлялось интересным выявить влияние форполимера и диаминна на гидролитическую стабильность полиуретанов. Обнаружено, что со снижением числа поперечных сшивок существенно возрастает водопоглощение образцов (рис. 10), что, вероятно, связано с увеличением диффузионной проницаемости полимеров.

Высокое водопоглощение материалов указывает на возможность их применения преимущественно для закрытых спортивных сооружений. Для устройства покрытий открытых сооружений целесообразно использовать изоцианатные форполимеры на основе сложных полиэфиров, обладающих более высокой гидролитической стабильностью (водопоглощение таких материалов не превышает 1 % за 7 суток экспонирования).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено влияние рецептурных факторов на структуру, физико-механические, динамические и релаксационные свойства материалов на основе олигодиендиола марки «Krasol LBH-3000». Показано, что оптимальными свойствами обладают покрытия, содержащие добавки макродиизоцианата на основе полиоксипропиленгликоля марки «Трифор-М» и ароматического диаминна марки «Ethacure 300» в количествах 15–60 и 0,75–3 масс.ч. соответственно. Показано, что вводимые добавки выполняют функцию удлинителей цепи в процессе структурообразования эластомеров. Обнаружено, что варьированием соотношения сшитых и линейных макромолекул достигается формирование структуры полиуретанов, обеспечивающей наилучшие динамические и релаксационные свойства материалов. Учитывая пониженную гидролитическую стабильность разработанных материалов, основной областью их применения могут являться спортивные покрытия закрытых сооружений.

*I. A. Novakov, A. V. Nistratov, V. P. Medvedev, D. V. Pylnov, V. A. Lukasik,
P. N. Lymareva, E. N. Titova, S. J. Gugina*

FEATURES OF INFLUENCE OF SOME FACTORS OF COMPOSITION STRUCTURE ON PHYSICOMECHANICAL AND DYNAMIC PROPERTIES POLYURETHANES ON THE BASIS OF OLIGOMER COMPOSITIONS

Volgograd State Technical University

Abstract. The main regularity of influence of compounding factors on the structure, physical and mechanical, dynamic and relaxation properties of materials on a basis of oligodiendiol of brand «Krasol LBH-3000» were first set. It was revealed, that optimum properties are possessed by polyurethanes with addition of prepolymer "Trifor - M" and aromatic diamine of brand "Ethacure 300" with a concentration 15–60 and 0,75–3 mass. part accordingly.

Keywords: polyurethanes, oligodiendiol, oligomer composition.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Огрель, А. М.* Эластомерные покрытия спортивного назначения и методы оценки их свойств / А. М. Огрель, В. П. Медведев, В. П. Медведев // Каучук и резина. – 1991. – № 3. – С. 22–26.
2. А.с. № 1819277 РФ, МПК 5 С 09 Д 115/00 Композиция для покрытия спортивных площадок / В. В. Лукьяничев, В. П. Медведев; ВолгПИ. – 1993.
3. Пат. № 2332435 РФ, МПК С 09 D 175/08. Композиция для покрытий / А. В. Нистратов, О. А. Резникова, И. А. Новаков, В. А. Лукасик, Ю. В. Посух, В. И. Фролова, П. Н. Лымарева; опублик. 27.08.2008.-Бюл №24. ВолгГТУ. – 2008.
4. А.с. № 1919278 РФ, МПК 5 С 09 Д 115/00 Композиция для покрытия спортивных площадок / В. В. Лукьяничев, В. П. Медведев, А. М. Огрель; ВолгПИ. – 1993.
5. The effect of modified PL-105 plasticizer on the properties of polydieneurethane-based materials / И. А. Новаков, В. В. Лукьяничев, А. В. Нистратов, В. А. Лукасик, Д. В. Медведев, О. А. Резникова, Ю. В. Посух, В. П. Медведев // Polymer Science. Series D. – 2008. – Vol. 1. – № 2. – P. 135–137.
6. *Медведев, В. П.* Влияние некоторых рецептурных факторов на динамические свойства эластомеров из литевых олигомерных композиций / В. П. Медведев, А. М. Огрель, В. П. Медведев, Л. Е. Тесленок // Каучук и резина. – 1988. – № 12. – С. 16–19.
7. *Огрель, А. М.* Модификация литевых композиций на основе олигодиенуретанэпоксида ПДИ-3АК олигопипериленовым каучуком / А. М. Огрель, В. П. Медведев, В. В. Лукьяничев // Каучук и резина. – 1991. – № 11. – С. 5–7.
8. *Ремнев, В. Д.* Теоретическое и экспериментальное исследование техники бега по синтетическим покрытиям дорожек стадионов и манежей: дисс. ... кан. техн. наук / В. Д. Ремнев. – Защищена 17.05.74. Л.: ГЛОИФК, 1974.
9. *Медведев, В. П.* Разработка эластомерных покрытий для спортивных сооружений на основе анализа взаимодействия элементов в системе «опорно-двигательный аппарат спортсмена – покрытие»: дисс... канд. техн. наук / В. П. Медведев. – Волгоград, 1989.
10. *Gluff, F. S.* A new method for measuring the degree of crosslinking in elastomers / F. S. Gluff, B. K. Gladding, R. Pariser // Polymer Science. Series C. – 1960. – Vol. 45. – № 6. – P. 351–345.
11. *Медведев, В. П.* Некоторые особенности взаимодействия опорно-двигательного аппарата человека с упругоэластичным основанием / В. П. Медведев, А. М. Огрель, В. П. Медведев // Механика композитных материалов. – 1990. – № 1. – С. 132–138.
12. *Огрель, А. М.* Эластомерные покрытия спортивного назначения и критерии оценки их свойств / А. М. Огрель, В. П. Медведев, В. П. Медведев // Каучук и резина. – 1988. – № 12. – С. 16–19.
13. *Бартенев, Г. М.* Физика и механика полимеров: учеб. пособие для вузов / Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленов. – М.: Высшая школа. – 1983. – 391 с.

УДК 541.183:537.8

*В. А. Козловцев, Р. В. Козловцев, А. Б. Голованчиков, Р. Н. Кулагин,
П. А. Шаплыгин, Д. Е. Лисицин*

РЕГЕНЕРАЦИЯ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМБИНИРОВАННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: vak504@vstu.ru

Показано, что высокая эффективность процесса регенерации ионообменных материалов обеспечивается при использовании высокочастотного электрического поля с частотой 6,2 МГц и постоянного напряжения от 2 до 5В, расходе регенерирующей воды 3,72 м³/м³ ионообменного материала и времени регенерации 30 минут.

Установлено, что степень электрохимической регенерации при использовании комбинированного поля достигает для катионита КУ-2-8 – 77 %, для анионита АВ-17-8 – 72 % и превышает эти значения при химической регенерации на 26 % и 34 % соответственно.

Ключевые слова: регенерация, комбинированное электрическое поле, степень регенерации, иониты.

Подготовка воды и ее обессоливание с помощью ионного обмена широко используется в энергетическом, коммунальном хозяйстве, в химической, электротехнической, обрабатывающей и ряде других отраслей промышленности. Регенерация ионитов является наиболее экономически затратной стадией ионообменного технологического процесса.

Регенерация ионообменных фильтров в настоящее время проводится химическими методами с потреблением значительных количеств кислот, солей и щелочей, что приводит к нерациональному расходу реагентов из-за малого коэффициента их использования, загрязнению окружающей среды, дополнительным затратам на промывку, нейтрализацию и утилизацию регенерационных вод [1].

К перспективным методам регенерации ионитов относят электрохимический. Он предполагает приложение электрического поля к среде с ионообменным материалом, позволяет ускорить процесс регенерации, исключить применение химических реагентов и уменьшить количество сточных вод [2].

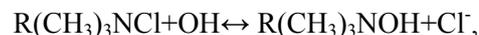
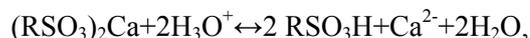
В общем случае электрохимическая регенерация под действием электрического поля имеет существенный недостаток, связанный с большим расходом электроэнергии на преодоление омического сопротивления среды, что ограничивает ее применение в промышленности [3]. Этот недостаток устраняется при использовании гетеродинированного электрического поля (комбинации импульсных, высокочастотных и постоянного полей) [4]. Воздействие таких полей на отдельные ионы, поглощенные ионообменным материалом, приводит к их повышенной диссоциации и выводу из ионита за счет подаваемого потока воды.

В разработанном авторами способе регенерация протекает за счет высокой степени диссоциации воды под действием комбинированного синусоидального, высокочастотного и постоянного полей. Высокочастотное электрическое поле приводит к увеличению степени диссоциации воды, повышая ее электропроводность, в то время как постоянное поле увеличивает время жизни ионов, разделяя их в пространстве. Образующиеся с высокой концентрацией ионы воды, проходя сквозь слой ионообменного материала, вытесняют ранее поглощенные ионы, обеспечивая его регенерацию [5].

При электрохимическом методе регенерации с использованием высокочастотного поля источником регенерирующих ионов является вода [6]:



При этом процесс регенерации ионитов протекает по следующей схеме:



где R – полимерная матрица.

Целью данной работы явилось исследование влияния технологических параметров предлагаемого авторами способа электрохимической регенерации на степень регенерации ионообменных смол КУ-2-8 и АВ-17-8, применяемых для получения обессоленной воды. Эти параметры могут быть использованы для разработки технологического процесса безреагентной электрохимической регенерации ионитов в комбинированном поле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 представлена принципиальная схема установки для исследования влияния отдельных технологических параметров электрохимической регенерации на ее эффективность.

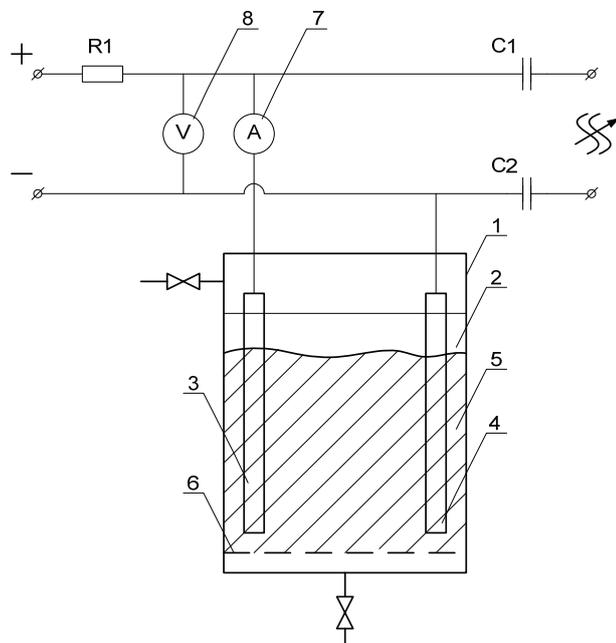


Рис. 1. Принципиальная схема установки

Лабораторная установка для проведения электрохимической регенерации представляет собой емкость 1, в которой находится слой ионообменного материала 5 высотой 5 см (уровень 2). Слой ионита объемом 40,2 см³ удерживается стеклянным фильтром 6 для предотвра-

щения уноса ионообменного материала в фильтрат. В сосуде находятся электроды (катод 3 и анод 4) диаметром 4 мм и высотой 4,2 см. Площадь поверхности электродов составляет 5,4 см². Электроды находятся друг относительно друга на расстоянии 2 см. Оба электрода соединены с источником постоянного тока. Кроме того, на электроды подается высокочастотное напряжение, создаваемое генератором (Г4-154). При работе на электроды подается постоянное напряжение (0–12 В). Одновременно от источника тока высокой частоты на электроды подается напряжение с частотой 6,2 МГц. Постоянное напряжение регистрируется вольтметром 8. Оценка степени диссоциации воды проводилась по изменению силы тока, фиксируемого амперметром 7. Резистор R1 исключает перегрузку генератора через источник постоянного тока, а конденсаторы C1 и C2 отделяют этот источник от генератора. Степень регенерации ионообменных материалов рассчитывалась по величинам статической обменной емкости ГОСТ 20255.1–89.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для получения высоких качественных показателей процесса регенерации предварительно установлены технологические параметры воздействия комбинированного поля на обессоленную воду (без ионита) с целью достижения ее максимальной диссоциации на ионы. Результаты исследований представлены на рис. 2.

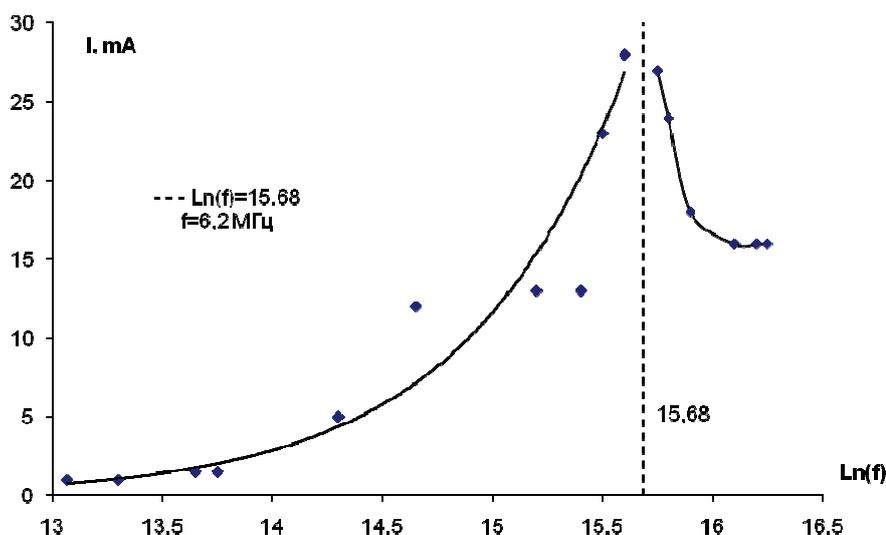


Рис. 2. Зависимость силы тока от частоты наложенного высокочастотного и постоянного полей (12 В) в системе с обессоленной водой

Полученная зависимость показывает, что при частотах, лежащих в диапазоне от 6 и до 8,5 МГц, наблюдается наиболее высокая электропроводность воды и, следовательно, наибольшая степень ее диссоциации. На рис. 3 приве-

дены результаты изучения степени диссоциации воды в комбинированном электрическом поле при изменении постоянного напряжения и воздействии высокочастотного электрического поля частотой $f=6,2$ МГц и без него.

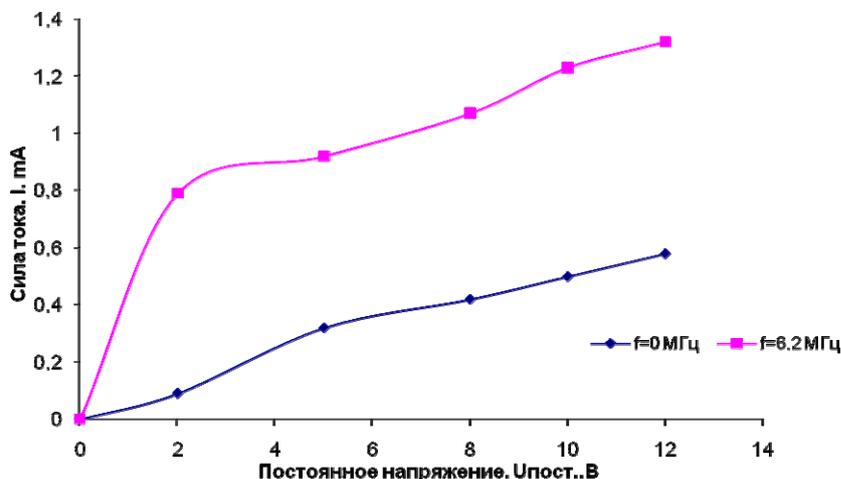


Рис. 3. Зависимость силы тока от постоянного напряжения

Полученные результаты указывают, что с увеличением постоянного напряжения сила тока растет, причем ее максимальная величина 0,58 мА при напряжении 12 В увеличивается при наложении высокочастотного электрического поля частотой 6,2 МГц до 1,32 мА при той же величине напряжения. Это явление объясняется увеличением степени диссоциации воды, числа свободных ионов, которые служат носителями заряда. Установлено, что при напряжениях свыше 5 В наблюдаются процессы интенсивного газообразования на электродах, что крайне нежелательно, поэтому процесс ре-

генерации необходимо проводить при напряжениях не превышающих 5 В.

В качестве ионообменных материалов использовались сильнокислотный катионит КУ-2-8 и сильноосновный анионит АВ-17-8. Результаты экспериментов представлены на рис. 4 и 5.

На основании данных, приведенных на рис. 4, видно, что достаточно высокое значение силы тока, а следовательно, и высокое значение степени диссоциации воды, достигается при постоянном напряжении от 2 до 5 В, при дальнейшем увеличении напряжения величина силы тока увеличивается незначительно.

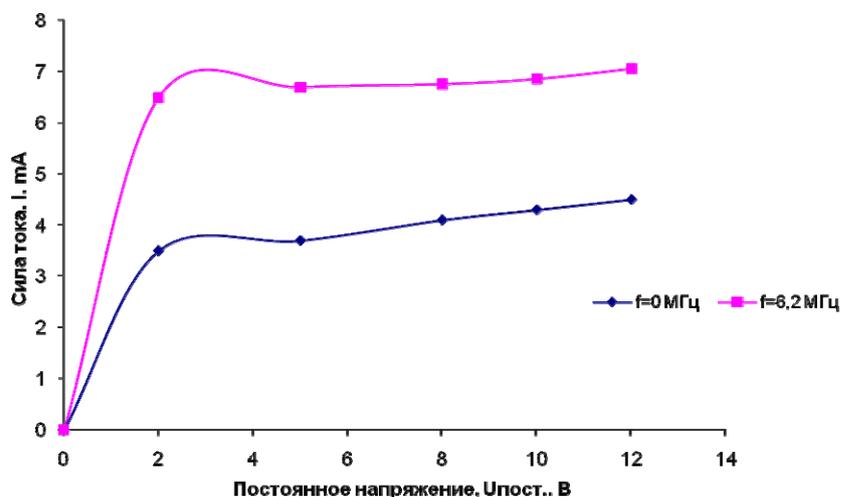


Рис. 4. Зависимость силы тока от постоянного напряжения в непроточной системе с обессоленной водой и катионитом КУ-2-8

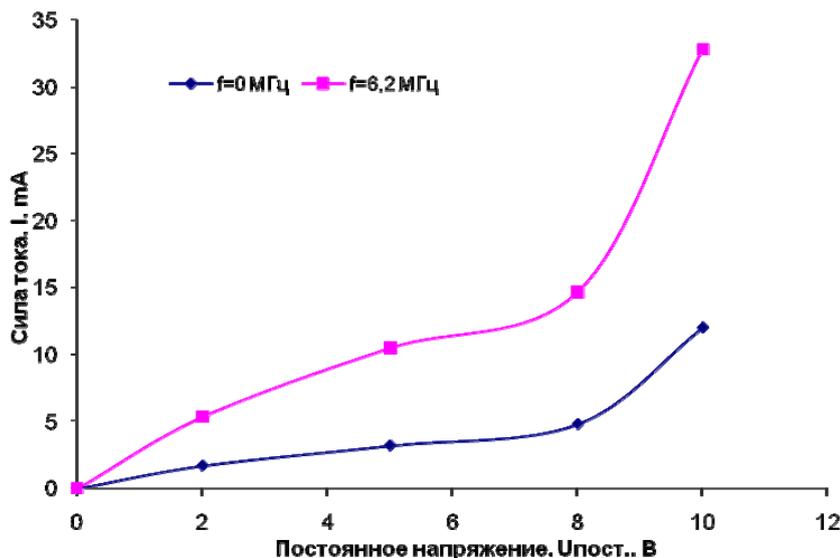


Рис. 5. Зависимость силы тока от постоянного напряжения в непроточной системе с обессоленной водой и анионитом АВ-17-8

Результаты эксперимента, приведенные на рис. 5, показывают, что в системе с дистиллированной водой и анионитом АВ-17-8 при напряжениях свыше 5 В происходит резкое увеличение силы тока, однако в этом случае на электродах процессы газообразования протекают наиболее интенсивно, что крайне нежелательно, так как в проводимых экспериментах эти реакции являются побочными.

Для установления времени воздействия высокочастотного и постоянного поля на воду, в течение которого образуется наибольшее количество ионов в присутствии ионитов в соле-

вых формах, проведены исследования, результаты которых представлены на рис. 6 и 7.

Результаты, представленные на рис. 6, показывают, что в системе с катионообменной смолой КУ-2-8 максимальная величина тока, а следовательно, и высокая степень насыщения воды ионами достигается через 3–4 минуты воздействия на воду высокочастотного поля.

Из рис. 7 видно, что в непроточной системе с анионитом АВ-17-8 максимальная степень насыщения воды ионами достигается в течение 1 минуты независимо от величины постоянного напряжения.

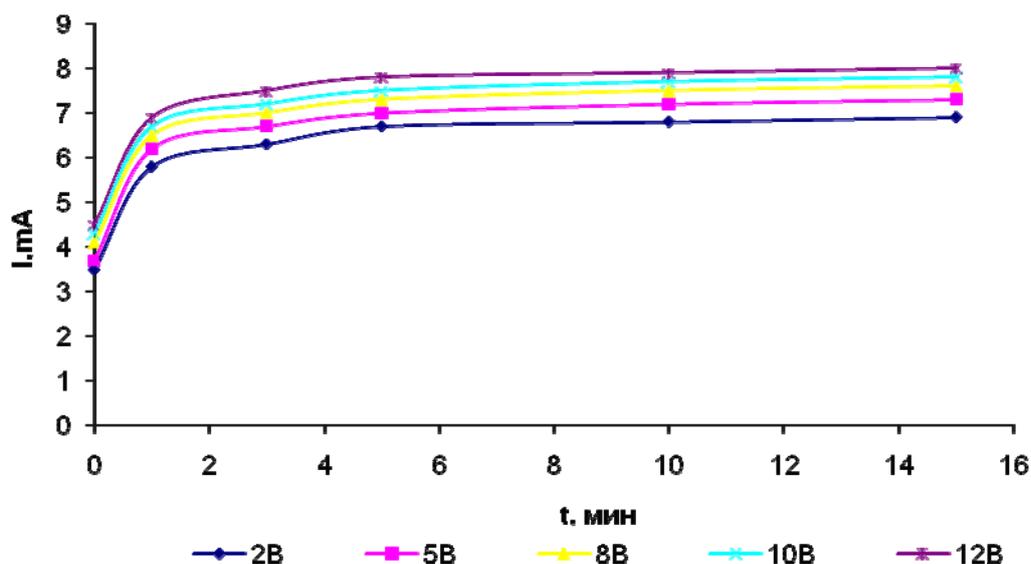


Рис. 6. Зависимость силы тока от времени воздействия высокочастотного тока $f=6,2$ МГц в непроточной системе с обессоленной водой и катионитом КУ-2-8

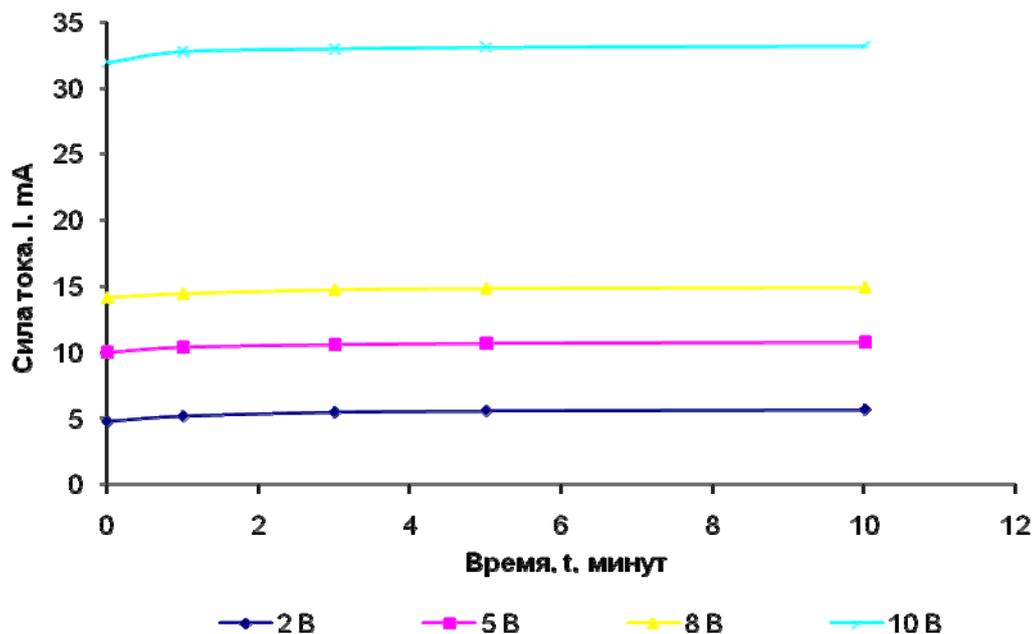


Рис. 7. Зависимость силы тока от времени воздействия высокочастотного тока $f=6,2$ МГц в непроточной системе с обессоленной водой и анионитом АВ-17-8

По своей сути эти величины определяют минимально необходимое время пребывания, в течение которого наиболее полно реализуется действие диссоциированных ионов на иониты.

Для установления времени ведения процесса регенерации ионообменных материалов и расхода регенерирующей воды проведены эксперименты, результаты которых представлены на рис. 8 и 9.

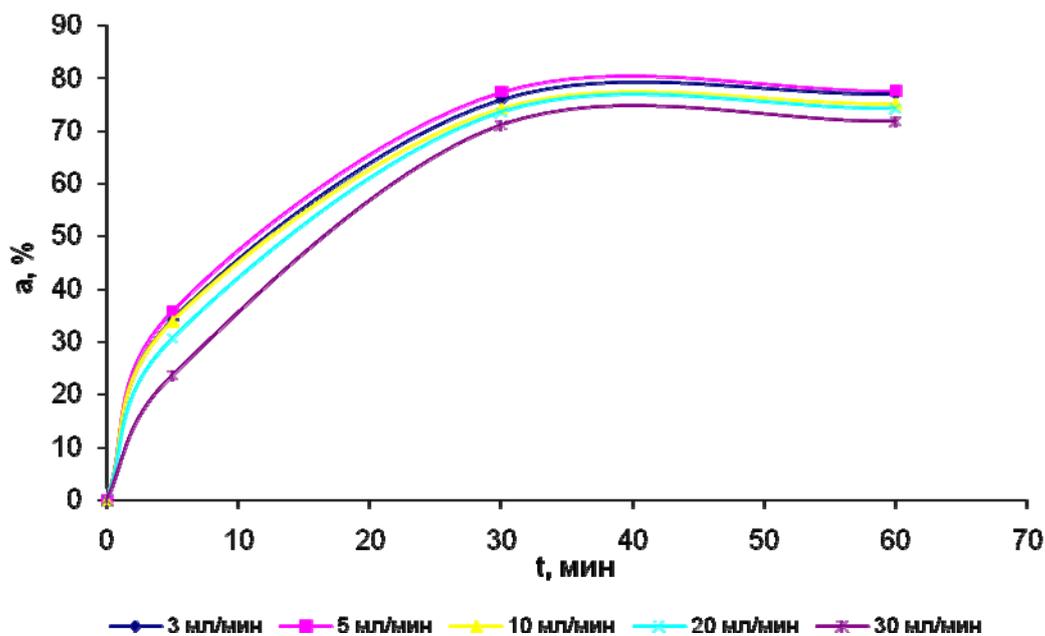


Рис. 8. Зависимость степени регенерации катионита КУ-2-8 от времени проведения процесса и расхода регенерирующей воды при постоянном напряжении $U_{\text{пост.}} = 2$ В и $f = 6,2$ МГц

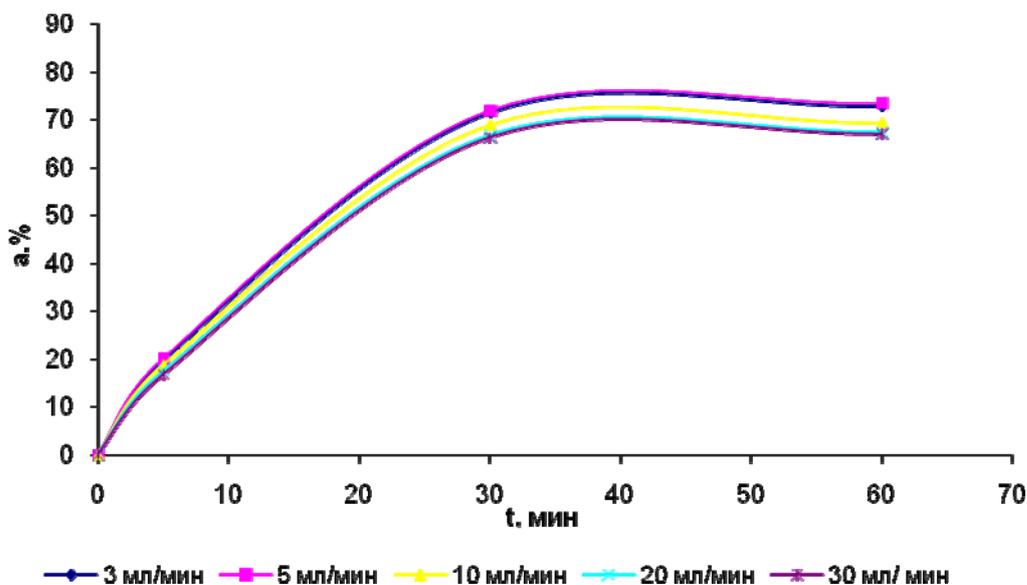


Рис. 9. Зависимость степени регенерации анионита АВ-17-8 от времени проведения процесса и расхода регенерирующей воды при постоянном напряжении $U_{\text{пост.}} = 2$ В и $f = 6,2$ МГц

На основании результатов эксперимента, представленных на рис. 8, следует, что для обеспечения высокой степени регенерации катионита КУ-2-8, которая составляет 77 %, достаточно 30–35 минут.

Результаты указывают, что практически максимальная величина степени регенерации анионита АВ-17-8, равная 72 %, достигается также за 30–35 минут ведения процесса. При увеличении времени процесса свыше 40 минут значение степени регенерации увеличивается на незначительную величину и составляет 73,5 %.

Изменение степени регенерации ионообменных материалов от расхода регенерирующей

воды при установленных ранее технологических параметрах: $U_{\text{пост.}} = 2$ В; $f = 6,2$ МГц; времени регенерации $t = 30$ мин. представлено на рис. 10.

Проведенные исследования показали, что для катионита КУ-2-8 и анионита АВ-17-8 максимальное значение степени регенерации достигается при расходе воды от 3 до 5 мл/мин. При превышении этого значения скорости фильтрования, эффективность регенерации снижается, что можно объяснить снижением концентрации ионов в проточной системе, за счет уменьшения времени их образования в системе (рис. 6 и 7).

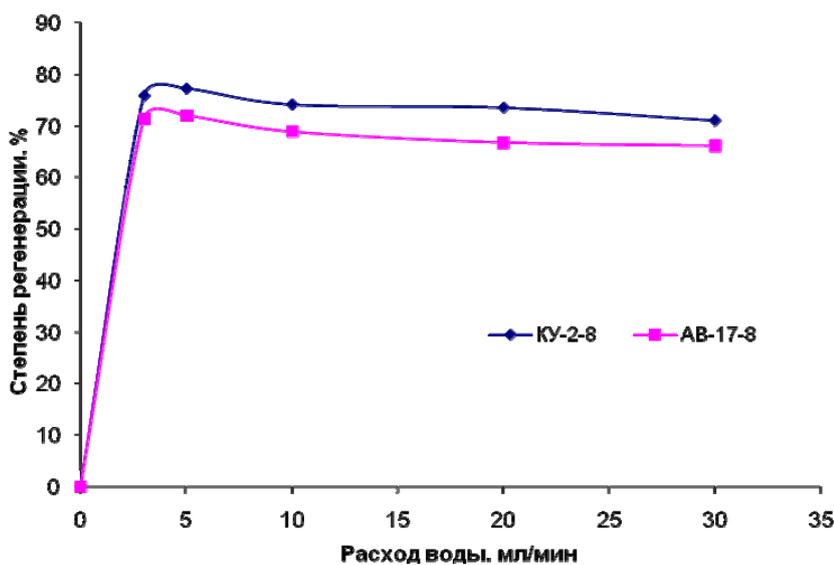


Рис. 10. Зависимости степени регенерации от расхода воды при времени проведения регенерации 30 минут

Изменение расстояния между электродами показало, что оно в области 1–12 см практически не сказывается на величине степени регенерации, что объясняется высокой электропроводностью среды при наложении высокочастотного комбинированного электрического поля.

Для сравнительной оценки эффективности регенерации электрохимическим и химическим способами проведена химическая регенерация ионитов в Ca^{2+} и Cl^- – формах, определены их обменные емкости [7]. Степень регенерации для катионита и анионита составила, соответственно, 51 % и 48 %.

Разработанные технологические параметры процесса регенерации ионообменных смол под действием комбинированного электрического поля представлены в таблице.

Технологические параметры процесса регенерации

Постоянное напряжение, $U_{\text{пост}}$, В.	2–5
Частота переменного напряжения f , МГц	6,2
Время проведения процесса t , минут	30–35
Расход воды на регенерацию 1 м ³ ионообменного материала при 30 минутах протекания процесса, м ³ .	3,72
Сила тока I , mA	6,5
Удельная потребляемая мощность, Вт/м ³	323
Затраты энергии на регенерацию, кВт·час/м ³	0,161
Стоимость электроэнергии на регенерацию 1 м ³ смолы, руб.	0,177
Степень регенерации ионита, %	
КУ-2-8	77
АВ-17-8	72

Выводы

Проведенные исследования показали, что степень электрохимической регенерации при использовании комбинированного поля достигает для катионита КУ-2-8 – 77 %, для анионита АВ-17-8 – 72 % и превышает эти значения при химической регенерации, соответственно, 51 % и 48 %. Использование для регенерации ионитов, комбинированного электромагнитного поля, сочетающего высокочастотное и постоянное, позволяет существенно сократить экономические затраты, связанные с использованием для регенерации химических реагентов [6].

В ходе экспериментов установлены технологические параметры процесса для достижения высоких показателей степени регенерации ионитов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Волжинский, С. А. Регенерация ионитов / С. А. Волжинский, Г. С. Константинов. – М.: Химия, 1990. – 230 с.
2. Гребенюк, В. Д. Обессоливание воды ионитами / В. Д. Гребенюк, А. А. Мазо. – М.: Химия, 1980. – 256 с.
3. Еремин, В. В. Основы физической химии / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская и др. – М.: Издательство «Экзамен», 2005. – 480 с.
4. Пат. WO 89/00453 DE, МПК В01J49/00. Process and device for regenerating ion-exchange material / Scharff, Karl; Grunbeck Wasseraufbereitung GMBH. – 1989.
5. Измайлов, Н. А. Электрохимия растворов / Н. А. Измайлов. – М.: Химия, 1976. – 488 с.
6. Пат. 2258563 РФ, МПК В01J49/00, C02F1/46. Способ регенерации ионообменного материала / В. А. Козловцев и др. / ВолгГТУ. – 2005.
7. ГОСТ 20255.1–89. Иониты. Метод определения статической обменной емкости. – М., 1989. – 64 с.

V. A. Kozlovcev, R. V. Kozlovcev, A. B. Golovanchikov, R. N. Kulagin, P. A. Shaplygin, D. E. Lisicin

REGENERATING ION-EXCHANGE MATERIAL WITH APPLIED COMBINE ELECTRIC FIELD

Volgograd State Technical University

Abstract. High efficiency of process regenerating ion-exchange material attained with applied high-frequency electric field with frequency 6,2 MHz and direct voltage from 2V to 5V, regenerating water discharge 3,72 m³/m³ ion-exchange material and 30 minutes time of regenerating.

Degree of electrochemical regenerating with applied combine electric field reach for cation-exchange material КУ-2-8 – 77 %, for anion-exchange material АВ-17-8 – 72 % and exceed these values for chemical regenerating by 26 % and 34 % respectively.

Keywords: regenerating, combine electric field, degree of regenerating, ion-exchange material.

УДК 541(64+49):546.623

С. С. Радченко, Ле Ван Конг

О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НОВЫХ ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИГИДРОКСОХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ С КАТИОНОАКТИВНЫМИ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: radchenko@vstu.ru

Изучено взаимодействие слабokatионных сополимеров акриламида с полигидрооксхлоридом алюминия (ПГХА). Установлено, что водорастворимые полимер-коллоидные комплексы могут быть получены на основе ПГХА и слабokatионных сополимеров акриламида. Сделано предположение, что полимер-коллоидные комплексы (ПКК) представляют собой продукты нековалентных кооперативных взаимодействий макромолекул сополимеров и коллоидных частиц ПГХА. Получаемые ПКК являются высокоактивными реагентами, сочетающими свойства неорганических коагулянтов и полимерных флокулянтов.

Ключевые слова: полимер-коллоидные комплексы, слабokatионные сополимеры акриламида, полигидрооксхлорид алюминия, кооперативное взаимодействие, флокуляция.

Водорастворимые полимер-коллоидные комплексы (ПКК) как продукты взаимодействия линейных водорастворимых полимеров с заряженными частицами представляют собой нестехиометричные полиэлектролитные комплексы. К их числу относятся полимерные комплексы линейных синтетических поликатионов и зольей кремневой кислоты [1, 2], ПКК на основе полиакриламида и наночастиц в коллоидных дисперсиях полигидрооксхлорида алюминия [3–5]. В последние годы этот вид поликомплексов привлекает все большее внимание как возможный подход к получению гибридных материалов на основе процессов самосборки и приобретает все большую практическую направленность [6–12].

Как известно, образование поликомплексов происходит самопроизвольно за счет кооперативных нековалентных взаимодействий – электростатических, водородных связей, гидрофобных, донорно-акцепторных [4,5,8,9]. К одним из самых сильных взаимодействий можно отнести электростатические взаимодействия между противоположно заряженными макромолекулами, которые лежат в основе образования полиэлектролитных комплексов (ПЭК) [13].

В случае полимер-коллоидных комплексов такие взаимодействия также возможны, однако и другие из перечисленных выше взаимодействия могут играть значительную роль, а в определенных случаях могут доминировать. Подтверждением этого служат ПКК на основе полиакриламида и катионного полиэлектролита – полиэтиленимина [10, 15]

Целью данной работы является исследование возможности образования полимер-коллоидных комплексов полигидрооксхлорида алюминия с катионоактивными водорастворимыми полимерами и изучение их флокулирующей способности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

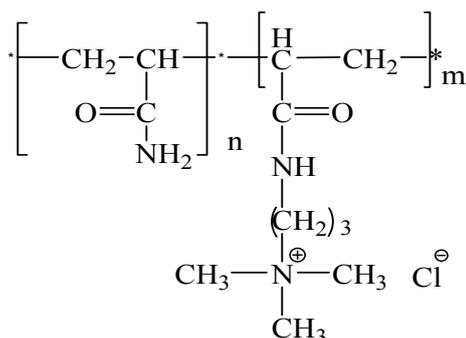
ПГХА получали по методу [14] в виде водного коллоидного раствора, содержащего $[Al^{3+}] = 12,8$ мас.%, атомное отношение $Al^{3+}/Cl^{-} = 2,08$.

В качестве катионоактивных водорастворимых полимеров использовали слабokatионные праестола (сополимер акриламида с N – акриламидопропил – N,N,N – триметиламмонийхлоридом (АПТМАХ). Характеристики полимеров и структура звеньев в макромолекуле приведены ниже.

Характеристика полимеров

№	Марка	Производитель	Содержание ионогенных групп (% мольн.)*	Молекулярная масса**	Концентрация «кроссовера», г/дл
1	Праестол 611 BC	ЗАО «Москва-Штокхаузен-Пермь»	6,52	$\sim 6 \cdot 10^6$	0,13
2	Праестол 851 BC		6,97	$\sim 9 \cdot 10^6$	0,10

Примечание. * – содержание ионогенных групп определяли по количеству хлоридов потенциометрическим титрованием нитратом серебра; ** – по данным производителя



ПКК получали смешением водного раствора полимера с постоянной концентрацией (0,05 г/дл) с водным раствором ПГХА при комнатной температуре, при этом мольное отношение реагентов Al^{3+} :звено полимера изменялось от 0,2 до 10. После получения ПКК выдерживали при комнатной температуре 1 сутки.

Исследования свойств водных растворов полимеров и состава ПКК полимера с ПГХА проводили методами вискозиметрии (вискозиметр Уббелюде – Cannon, $d_{\text{кан}} = 0,5$ мм, температура $30 \pm 0,1$ °С) и турбидиметрии (спектрофотометр КФК – 3, длина волны 540 нм).

Изучение флокулирующей способности ПКК проводилось на модельной каолиновой дисперсии в режиме стесненного осаждения.

Каолиновую дисперсию (0,8 %) готовили из каолина марки "технический" (ГОСТ 19.608–84) и водопроводной воды и выдерживали в течение 1 часа для набухания. Перед флокуляцией дисперсию тщательно перемешивали и разливали в цилиндры $V=250$ см³. В каждый цилиндр добавляли определенный объем (дозу) раствора флокулянтов, перемешивали в течение 30 секунд дисковой мешалкой и отстаивали в течение 20 мин. Верхний осветленный слой отбирали и определяли оптическую плотность на спектрофотометре КФК-3 в кювете с толщиной слоя 5 см при длине волны 540 нм.

Эффективность флокуляции оценивали через параметр – эффект осветления:

$$\Theta = \frac{\tau_D^0}{\tau_D} - 1,$$

где τ_D^0 – мутность насадочной жидкости без добавления флокулянта; τ_D – то же при добавлении флокулянта после 20 мин. отстоя.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Используемые полимеры в данной работе представляют собой слабокатионоактивные полиэлектролиты. По данным производителей такие полимеры имеют очень высокую молеку-

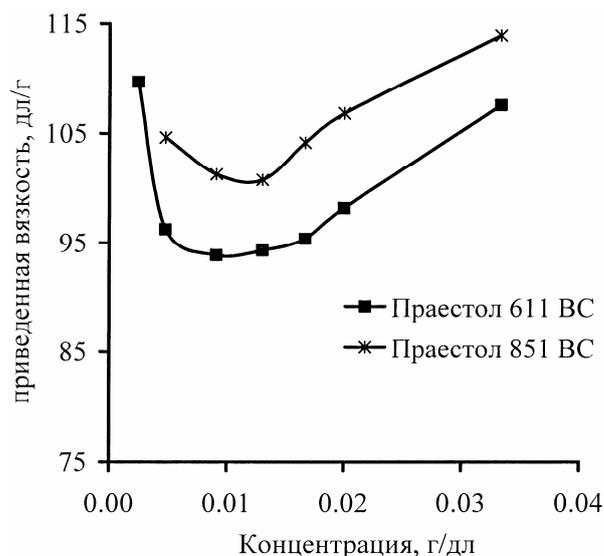


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости полимеров от их концентрации в водном растворе

лярную массу. Поэтому изучение свойств растворов полимеров и состава ПКК проводили в разбавленных растворах при концентрациях ниже концентрации «кроссовера». В связи с этим были исследованы свойства растворов полиэлектролитов в водном и водно-солевом растворе.

Из рис. 1 следует, что в водном растворе зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора является нелинейной. Это обусловлено полиэлектролитным набуханием, т. е. увеличением объема и соответственно линейных размеров макромолекулярных клубков в области малых концентраций из-за увеличения электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев цепи [16].

Полиэлектролитный эффект можно уменьшить или полностью подавить, вводя в растворы низкомолекулярные электролиты. Добавление солей существенно снижает вязкость растворов полиэлектролитов, вызывая экранирование зарядов полиионов и вследствие этого уменьшение занимаемого им объема. В результате восстанавливается обычная прямолинейная зависимость вязкости от концентрации (рис. 2).

Для нахождения минимальной концентрации электролитов (NaCl), необходимой для подавления полиэлектролитного эффекта полимеров в водных растворах, были проведены исследования влияния ионной силы на удельную вязкость водных растворов полимеров (рис. 3).

Полученные результаты показали, что для всех полиэлектролитов при концентрации NaCl более 0,1 моль/л полиэлектролитный эффект не

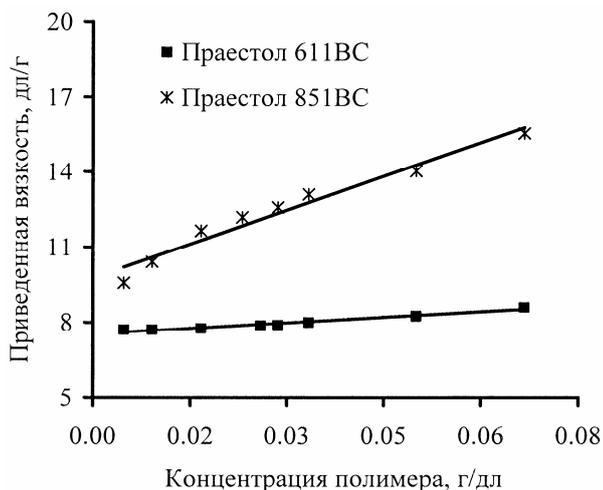


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости полимеров от их концентрации в 10 %-ном (1,71 моль/л) растворе NaCl

проявляется. Дальнейшие исследования полимеров проводили в водно-солевом растворе NaCl с концентрацией 0,1 моль/л. Кроме того, изучение свойства ПКК проводили в разбавленном растворе, то есть при концентрации полимеров ниже концентрации «кроссовера» (см. таблицу).

Ранее было показано, что коллоидные частицы ПГХА образуют ПКК с неионогенным полиакриламидом [3–5] и с катионоактивным полиэтиленимином [10]. Основным видом взаимодействия предполагалось донорно-акцепторные и водородные связи. В данном случае во взаимодействие вступают положительно заряженные макромолекулы сополимера акриламида (праестол) и положительно заряженные частицы ПГХА, то есть вполне вероятно элект-

ростатическое отталкивание между ними. Однако для наноразмерных объектов, как отмечалось выше, одновременно могут существовать несколько нековалентных взаимодействий и реализация того или иного будет определяться природой взаимодействующих объектов и условиями этого взаимодействия.

Из литературы известно, что в зависимости от природы взаимодействующих компонентов (состав, молекулярная масса, содержание ионогенных групп и т. д.) и соотношения реагентов могут образовываться ПКК стехиометрического и нестехиометрического состава, соответственно – нерастворимые и растворимые [13]. При этом образование ПКК сопровождается изменением свойств системы: вязкости, оптических свойств, электропроводности и др.

На рис. 4 представлено изменение оптической плотности смеси растворов ПГХА и праестола при различных мольных соотношениях.

Из этих данных следует, что оптическая плотность практически не изменяется при всех мольных соотношениях Al^{3+} :звено полимера (от 0,2 до 10). Растворы остаются прозрачными. Это говорит о том, что в данных случаях либо образуются водорастворимые ПКК, или ПКК вообще не образуются.

Как известно, в присутствии ионов металлов или заряженных частиц макромолекулы водорастворимых полимеров компактизируются [4,17], что сопровождается понижением вязкости их растворов. В связи с этим был исполь-

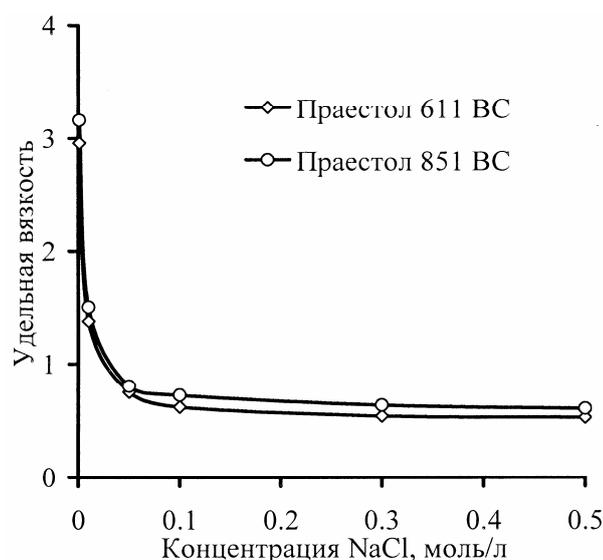


Рис. 3. Зависимость удельной вязкости полиэлектролитов от ионной силы раствора. Концентрация полимеров – 0,05 г/дл

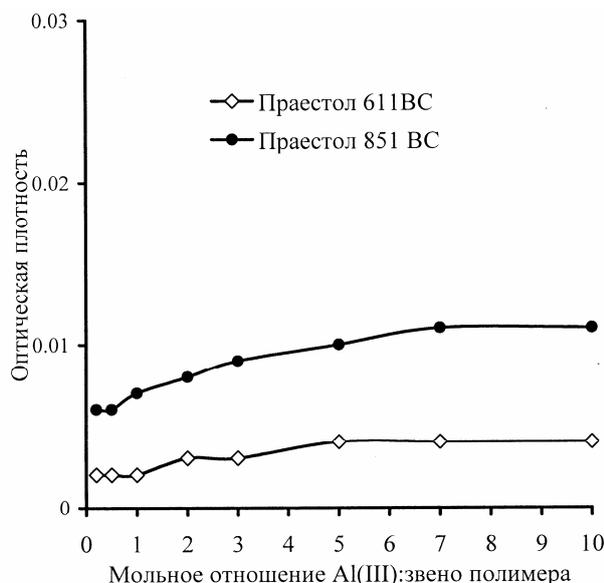


Рис. 4. Зависимость оптической плотности водных растворов смеси ПГХА и праестола от их состава. Концентрация полимеров – 0,02 г/дл, $T = 30\text{ }^{\circ}C$, ионная сила раствора – 0,17 моль/л (NaCl)

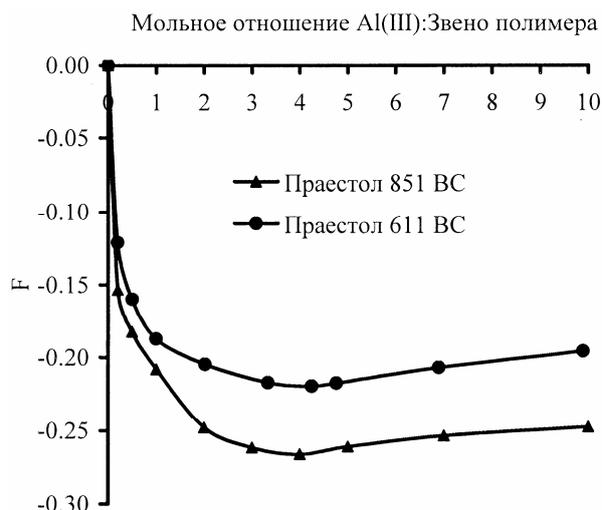


Рис. 5. Зависимость параметра F от мольного отношения Al^{3+} :звено полимера. Концентрация полимеров – 0,05 г/дл, $T = 30^\circ C$, ионная сила раствора – 0,1 моль/л (NaCl)

зован параметр F ($F = \eta_{\text{экс.}} / \eta_{\text{расч.}} - 1$, где $\eta_{\text{экс.}}$ – измеренная удельная вязкость смеси растворов сополимеров и ПГХА, $\eta_{\text{расч.}}$ – сумма удельных вязкостей водных растворов сополимеров и ПГХА, измеренных по отдельности). При этом исходили из того, что если между макромолекулами полимера и частицами ПГХА отсутствуют взаимодействия, то удельная вязкость водного раствора смеси полимера и ПГХА должна равняться сумме удельных вязкостей водных растворов полимеров и ПГХА, измеренных отдельно (правило аддитивности) и параметр F должен быть равен 0.

Как следует из рис. 5, параметр F однозначно свидетельствует о наличии взаимодействия между макромолекулами полиэлектролита и коллоидными частицами ПГХА. При этом состав ПКК изменяется до мольного отношения Al^{3+} :звено полимера равно 4, то есть максимально с одной макромолекулой полимера могут быть связаны четыре коллоидные частицы ПГХА. Природа межмолекулярных связей в таком комплексе не установлена и требует дополнительного подтверждения образование поликомплекса может служить изменение некоторых его свойств. Так, в работе [10] было показано, что ПКК образуется между положительно заряженными частицами ПГХА и протонированными макромолекулами полиэтиленимина, что подтверждалось значительным изменением флокулирующих свойств нового поликомплексного реагента. В связи с этим были изучены флокулирующие свойства ПКК на основе ПГХА и ка-

тионного полиэлектролита «Праестол» на модельных (каолиновых) дисперсиях в условиях стесненного осаждения.

Синтезированные авторами ПКК представляют собой гибридные материалы, сочетающие свойства органических макромолекул и полизарядных аквагидросокомплексов алюминия. В связи с этим целесообразно было исследовать их в качестве флокулянтов высококонцентрированных дисперсий и сравнить их эффективность по отношению к ранее полученным ПКК на основе неионогенного ПАА.

На рис. 6 представлена эффективность осветления от состава ПКК при оптимальной дозе ПКК, то есть при дозе, дающей максимальный эффект. По эффективности они значительно превосходят сополимеры. Максимальным эффектом обладает ПКК с мольным соотношением Al^{3+} :звено сополимера, равным 4.

Высокая эффективность ПКК объясняется тем, что они дестабилизируют коллоидную взвесь посредством двух различных механизмов: нейтрализации заряда и химического связывания. В первом случае, положительно заряженные частицы ПГХА нейтрализуют отрицательный заряд коллоидных частиц, вызывая коагуляцию частиц дисперсной фазы. Одновременно макромолекулы полиэлектролитного комплекса связывают скоагулировавшие частицы в более крупные хлопья и способствуют их более быстрому осаждению.

Из литературы известен факт синергетического действия при флокуляции каолиновых дисперсий смесями полиэлектролитов и солей железа или алюминия [18]. Можно допустить,

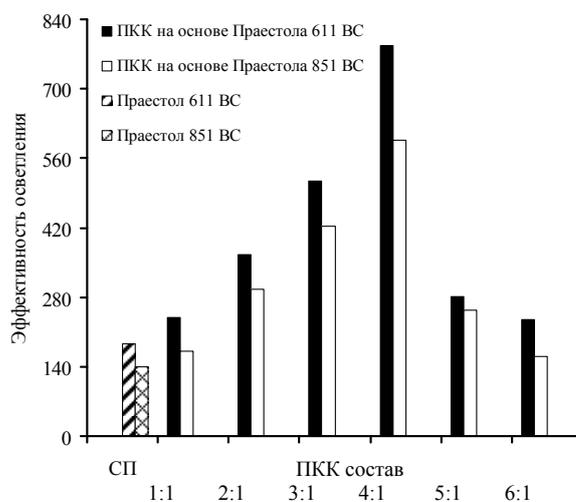


Рис. 6. Зависимость эффективности осветления от состава ПКК при оптимальной дозе ПКК (7–9 мг/л по СП)

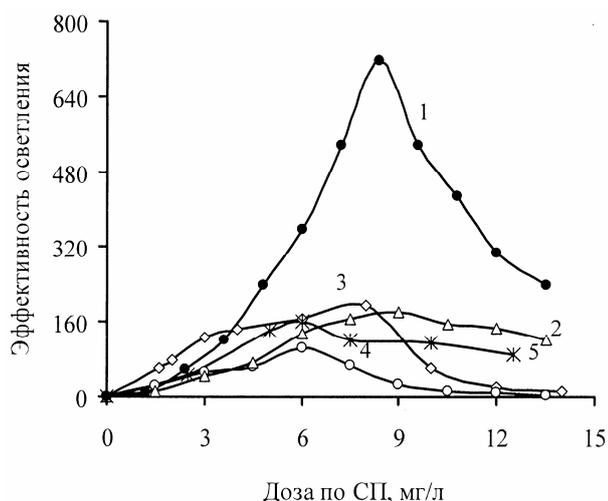


Рис. 7. Зависимость эффективности осветления от дозы реагентов для составов:
 1 – ПКК на основе праестола 851 ВС и ПГХА; 2– праестол 851 ВС + ОХА; 3 – праестол 851 ВС+ $Al_2(SO_4)_3$; 4 – праестол 851 ВС; 5 – ПКК на основе ПАА и ПГХА. Мольное отношение Al^{3+} :Звено полимера равно 4:1

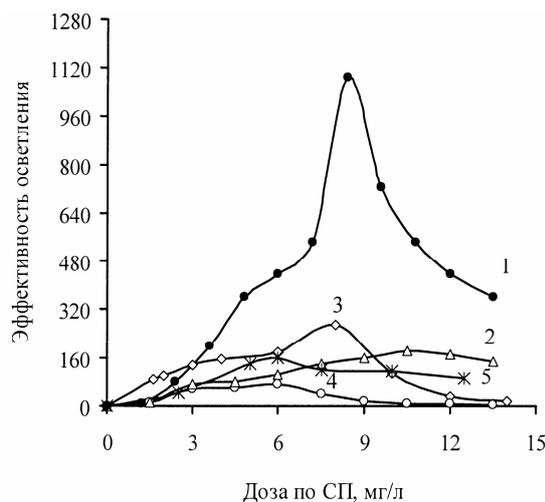


Рис. 8. Зависимость эффективности осветления от дозы реагентов для составов:
 1 – ПКК на основе праестола 611 ВС и ПГХА; 2 – праестол 611 ВС + ОХА; 3 – праестол 611 ВС + $Al_2(SO_4)_3$; 4 – праестол 611 ВС; 5 – ПКК на основе ПАА и ПГХА. Мольное отношение Al^{3+} :Звено полимера равно 4:1

что в данном случае наблюдается тот же эффект. Для прояснения этого обстоятельства были проведены сравнительные эксперименты по флокуляции каолиновой дисперсии полученными ПКК и механическими смесями праестола 611 и 851 ВС с низкоосновным ОХА и сульфатом алюминия при соблюдении одинаковых доз реагентов. На рис. 7 и 8 представлены результаты этих экспериментов.

Эффективность осветления чистых сополимеров, их смесей с другими солями алюминия и получаемых ПКК показана на данных рисунках. Все имеют одинаковый состав по содержанию сополимера и алюминия (Al^{3+}). Здесь же приведены данные по эффективности уже известных ПКК на основе неионогенного ПАА [11].

Как следует из полученных результатов по эффективности флокуляции, полученные ПКК значительно превосходят при тех же дозах как сами полиэлектролиты праестол, так и их механические смеси с низкомолекулярными солями алюминия. Это является косвенным подтверждением факта образования нового комплексного высокомолекулярного реагента, сочетающего в себе свойства неорганических коагулянтов и органических флокулянтов. Они также отличаются более высокими показателями эффективности в сравнении с ранее полученными ПКК на основе неионогенного полиакриламида при тех же дозах (рис. 7, 8, кривая 5). Причина этого явления в настоящее время устанавливается.

Таким образом, проведенные исследования показали, что водорастворимые полимер-коллоидные комплексы могут быть получены на основе полигидроксохлорида алюминия и слабोकатионных сополимеров акриламида. Сделано предложение, что ПКК представляют собой продукты нековалентных кооперативных взаимодействий макромолекул сополимеров и коллоидных частиц ПГХА. Получаемые ПКК являются высокоактивными реагентами, сочетающими свойства неорганических коагулянтов и органических флокулянтов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ермакова, Л. Н. Взаимодействие зольей поликремниевой кислоты с кватернированными поли-4-винилпиридинами / Л. Н. Ермакова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1981. – Т. 23. – № 10. – С. 2328–2341.
2. Касаикин, В. А. Полимер-коллоидные комплексы: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.06 / В. А. Касаикин. – М., 1998. – 305 с.
3. Новаков, И. А. Об образовании поликомплексов на основе полиакриламида и солей алюминия / И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, И. М. Паписов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2003. – Т. 45. – № 8. – С. 1340–1344.
4. Новаков, И. А. Исследование свойств водных растворов полимер-коллоидных комплексов полигидроксохлорида алюминия и полиакриламида / И. А. Новаков [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2005. – Т. 47. – № 1. – С. 73–77.
5. Новаков, И. А. Исследование свойства полимер-коллоидных комплексов полиакриламида и полигидроксохлорида алюминия / И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, И. М. Паписов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2007. – Т. 49. – № 5. – С. 912–915.

6. *Mori, H.* Intelligent colloidal hybrids via reversible pH-induced complexation of polyelectrolyte and silica nanoparticles / H. Mori, J. E. Klee, A. H. Viiller // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – V. 125. – P. 3712–3713.
7. *Baglioui, P.* Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage / P. Baglioui, R. Ciorgi // *Soft materials*. – 2006. – V. 2. – P. 293–303.
8. *Лен, Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы / Ж.-М. Лен. – Новосибирск: Наука, 1998. – 334 с.
9. *Macrnight, W. R.* Self-assembled polyelectrolyte – surfactant complex in non aqueous solvents and in the solid state / W. R. Macrnight, E. A. Ponomarenko, D. A. Tirrell // *Accounts of Chemical Research*. – 1998. – V. 31. – N 12. – P. 781–788.
10. *Радченко, С. С.* О возможности образования поликомплексов полигидрохлорида алюминия и полиэтиленimina и изучение их флокулирующей способности / С. С. Радченко, А. С. Пастухов, Ф. С. Радченко // *Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. – ВолгГТУ, 2005. – С. 86–89.* (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 3).
11. *Новаков, И. А.* Водорастворимые полимер-коллоидные комплексы полигидрохлорида алюминия и полиакриамида в процессах разделения модельных и реальных дисперсий / И. А. Новаков, С. С. Радченко, Ф. С. Радченко // *Журнал прикладной химии*. – 2004. – Т. 77. – № 10. – С. 1699–1705.
12. *Новаков, И. А.* Композиции на основе полиакриламида, пентагидрохлорида алюминия и карбамида в качестве реагентов для водоизоляции в нефтяном пласте / И. А. Новаков [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2008. – Т. 81. – № 8. – С. 1389–1393.
13. *Зезин, А. Б.* Новый класс комплексных водорастворимых полиэлектролитов / А. Б. Зезин, В. А. Кабанов // *Успехи химии*. – 1982. – № 9. – С. 1447–1483.
14. Пат. № 2280615 РФ, МПК С 01 F 7/56. Способы получения пентагидрохлорида алюминия / С. С. Радченко [и др.]. – Заявл. 11.01.05, опубл. 27.07.06. Бюл. № 8.
15. *Новаков, И. А.* Водорастворимые полимер-коллоидные комплексы полигидрохлорида алюминия и полиэтиленimina реагенты для разделения дисперсий с пониженным значением pH / И. А. Новаков, С. С. Радченко, А. С. Пастухов, Ф. С. Радченко // *Журнал прикладной химии*. – 2006. – Т. 79. – № 3. – С. 472–477.
16. *Dautzerbeg, H.* In *Physical chemistry of polyelectrolytes* / H. J. Dautzerbeg, Reveda T. Ed. – New York: Dekker, 2001. – 320 p.
17. *Ануфриева, Е. В.* Взаимодействие ионов редкоземельных элементов с макромолекулами карбоновых поликислот / Е. В. Ануфриева [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 1976. – № 12. – С. 915–918.
18. *Мягченков, В. А.* Кинетические аспекты седиментации модельных дисперсных систем в присутствии полиакриламидных флокулянтов / В. А. Мягченков, Е. В. Прокураева, Г. В. Булидорова // *Химия и технология воды*. – 2001. – Т. 23. – № 5. – С. 453–491.

S. S. Radchenko, Le Van Cong

ABOUT POSSIBILITY OF FORMATION OF NEW POLYMER-COLLOID COMPLEXES OF POLYHYDROXOCHLORIDE ALUMINUM WITH CATIONIC WATER-SOLUBLE POLYMERS

Volgograd State Technical University

E-mail: radchenko@vstu.ru

Abstract. The interaction of low cationic copolymers of acrylamide with polyhydroxochloride aluminum (PACL) is studied. It is found that water-soluble polymer-colloid complexes can be obtained on the basis of PACL and low cationic copolymers of acrylamide. It is assumed that the polymer-colloid complexes (PCCs) submit to the products of cooperative non-covalent interactions of macromolecules of copolymers and colloidal particles PACL. The resulting PCCs are highly active reagents, combining properties of inorganic coagulant and polymer flocculants.

Keywords: polymer-colloid complexes (PCCs), low copolymers of acrylamide, polyhydroxochloride of aluminum (PACL), cooperative interactions, flocculation.

УДК 541.64:620.168.3

Н. А. Мультиановская, А. Н. Гайдадин*, А. М. Хаймович*, Н. Г. Лебедев***

ИЗУЧЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН-ЭЛАСТОМЕР МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

*Волгоградский государственный технический университет

**Волгоградский государственный университет

E-mail: makemove@rambler.ru

Установлена возможность применения программы HyperChem для определения межмолекулярного взаимодействия в системе полимер-эластомер с использованием модели активного центра полимера. Определены условия проведения расчета межмолекулярного взаимодействия для систем полимеров. Проведен расчет оптимизации геометрии полимер-эластомерных систем.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, полимеры, эластомеры, политетрафторэтилен.

Изучение межмолекулярного взаимодействия между полимерами позволяет получить дополнительную информацию для создания но-

вых композитов с комплексом свойств, сочетающих или превосходящих лучшие качества отдельных материалов [1–4]. В последнее вре-

мая квантово-химические расчеты широко применяются в физико-химии полимеров [5–8].

В работе изучено межмолекулярное взаимодействие систем на основе синтетических каучуков этилен-пропиленового (СКЭП) и фторкаучука (СКФ-32) с наиболее инертным из известных в настоящее время полимеров – политетрафторэтиленом (ПТФЭ). Под системой в настоящей работе понимается бинарная смесь полимеров.

Для проведения квантово-химических расчетов использовался лицензионный программный пакет HyperChem 8.0, реализующий полуэмпирический метод PM3.

Для исследования элементарного акта межмолекулярного взаимодействия (МВ) в настоящей работе применена модель активного центра полимера (АЦП) [5], представляющего собой атом углерода цепи с соответствующей функциональной группой (АЦП и ближайшие к нему атомы углерода цепи с их функциональными группами), всего три атома углерода с их окружением. Все соответствующие им геометрические параметры (длины связей, углы между связями и др.) были оптимизированы в процессе квантово-химических расчетов (соответствовали минимуму полной энергии). Моделирование геометрической структуры полимера проведено с использованием метода молекулярного кластера. Рассматривался фрагмент полимерной молекулы, содержащий несколько звеньев. На крайние атомы углерода, содержащие нескомпенсированные валентности, наложены граничные условия, уменьшающие погрешности, обусловленные выделением АЦП из полимера. Применено граничное условие – замыкание разорванных граничных связей крайних атомов углерода АЦП атомами водорода.

Определение необходимого и достаточного расстояния сближения между моделями макро-

молекул проводили на системе СКЭП-ПТФЭ. Величину межмолекулярного взаимодействия оценивали по изменению геометрии и взаимного пространственного расположения структурных элементов макромолекул ПТФЭ и СКЭП. Было установлено, что сближение моделей макромолекул на 0,4–2,0 Å⁰ позволяет получить достоверные результаты квантово-химических расчетов, хорошо согласующиеся с данными аналогичных расчетов в программе MNDO89/PM/3 (1,800-1,823 Å⁰), применявшейся ранее [6]. В качестве примера на рис. 1 приведена зависимость расстояния между атомом водорода метильной группы молекулы СКЭП и атома фтора молекулы ПТФЭ после проведения оптимизации геометрии системы от расстояния сближения между моделями макромолекул.

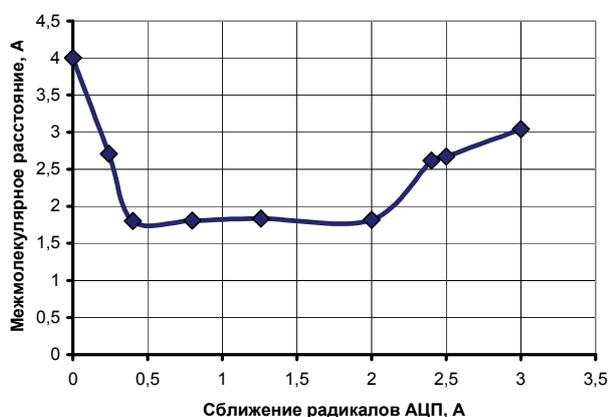


Рис. 1. Зависимость расстояния между атомом водорода метильной группы молекулы СКЭП и атома фтора молекулы ПТФЭ после проведения оптимизации геометрии системы от расстояния сближения между моделями макромолекул

Корректность выбранной модели активного центра полимера (АЦП) подтверждена квантово-химическими расчетами. Результаты расчетов представлены в таблице.

Зависимость расстояния между атомом водорода метильной группы молекулы СКЭП и атомом фтора молекулы ПТФЭ, рассчитанного с помощью метода квантово-химических расчетов PM3 для системы ПТФЭ – СКЭП, от числа атомов углерода основной цепи макромолекул системы

Количество атомов углерода основной цепи молекулы политетрафторэтилена	Количество звеньев молекулы сополимера этилена и пропилена	Расстояние Н...F, Å ⁰
1	1	1,81
2	1	1,84
3	1	1,82
4	1	1,83
5	1	1,82
7	1	1,82
3	3	1,82

На основе изложенных выше ограничений проведены квантово-химические расчеты межмолекулярного взаимодействия СКЭП – ПТФЭ и СКФ-32 – ПТФЭ, которые показали, что при взаимодействии СКФ-32 и ПТФЭ радикалы С1 и F макромолекул каучука и радикалы F макромолекул ПТФЭ отталкиваются на столь значительное расстояние, что взаимодействие осуществляется лишь между атомами F молекул ПТФЭ и атомами H молекул СКФ-32.

Максимальное межмолекулярное взаимодействие реализуется между атомом водорода основной цепи молекулы СКФ-32 и атомом фтора молекулы ПТФЭ. Длина образовавшийся при этом взаимодействия межмолекулярной связи составляет $1,82 \text{ \AA}$ (рис. 2).

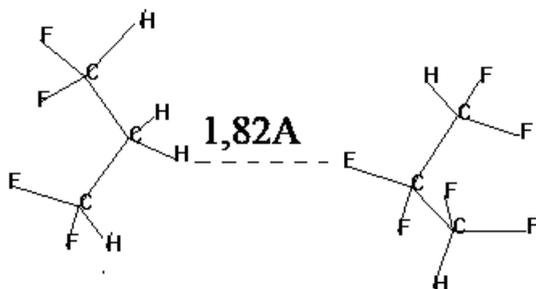


Рис. 2. Расположение структурных элементов системы СКФ-32 – ПТФЭ и расстояние межмолекулярного взаимодействия при реализации взаимодействия между атомами водорода СКФ-32 и фтора ПТФЭ

Аналогичные расчеты взаимодействия системы СКЭП – ПТФЭ показали, что максимальное межмолекулярное взаимодействие реализуется между атомом водорода метильной группы в молекуле СКЭП и атомом фтора молекулы ПТФЭ (расстояние между атомами водорода и фтора составляет $1,8 \text{ \AA}$) (рис. 3).

Для системы СКЭП – ПТФЭ, в отличие от системы СКФ-32 – ПТФЭ, характерно практически одинаковое межмолекулярное взаимодействие между радикалами фтора ПТФЭ и водородом СКЭП при любом взаимном расположении сегментов, независимо от принадлежности водорода к метильным группам или другим сегментам СКЭП, что может свидетельствовать о лучшей совместимости при взаимодействии этилен-пропиленового каучука и политетрафторэтилена.

Таким образом, в настоящей работе установлена возможность применения программы HyperChem для определения межмолекулярного взаимодействия в системе полимер-эластомер с использованием модели активного цен-

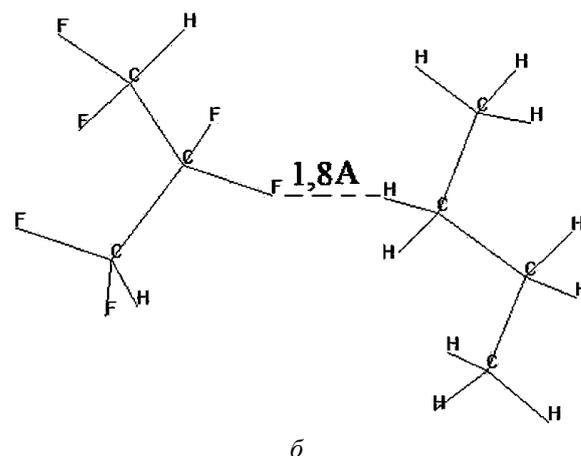
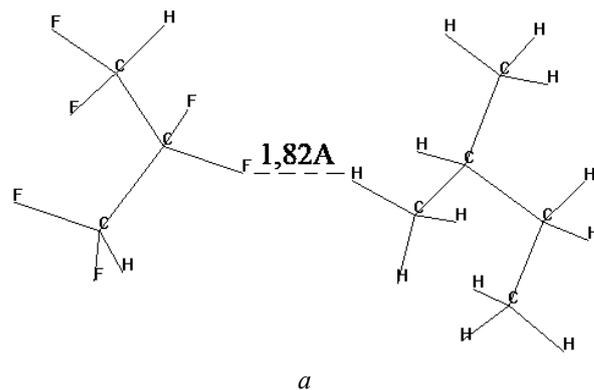


Рис. 3. Расположение структурных элементов системы СКЭП – ПТФЭ и расстояние межмолекулярного взаимодействия при реализации взаимодействия между атомами водорода метильной группы СКЭП и водорода основной цепи (а), СКЭП и атомом фтора ПТФЭ (б)

тра полимера (АЦП), определены условия проведения расчета межмолекулярного взаимодействия для систем полимеров, проведен расчет оптимизации геометрии полимер-эластомерных систем СКЭП – ПТФЭ и СКФ-32 – ПТФЭ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ван Кревелен, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров / Д. В. Ван Кревелен. – М.: Химия, 1976. – 416 с.
2. Аскадский, А. А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев. – М.: Химия, 1983. – 248 с.
3. Аскадский, А. А. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.
4. Нестеров, А. Е. Термодинамика растворов и смесей полимеров / А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов. – Киев: Наукова думка, 1984. – 300 с.
5. Хаймович, А. М. Анализ межмолекулярного взаимодействия полимер-эластомерных систем с помощью методов квантовой химии / А. М. Хаймович, А. О. Литвинский, А. И. Рахимов. – Волгоград, 1993. – 28 с. – Деп. в ВИНТИ 02.06.93, № 1467.

6. Хаймович, А. М. Использование информации об энергии межмолекулярного взаимодействия полимеров для прогнозирования некоторых свойств их композиций / А. М. Хаймович // Каучук и резина. – 1995. – № 4. – С. 36–37.

7. Таутова, Е. Н. Квантово-химическая оценка пространственного строения протонированных форм молекулы трихлорацетамида / Е. Н. Таутова, Р. Ш. Еркасов, Р. А. Омарова // Исследование, разработка и применение высоких тех-

нологий в промышленности: тез. докл. III Междунар. научн.-практич. конф. – СПб., 2007. – С. 130–131.

8. Быков, Е. Е. Квантово-химическое изучение трансформации 3,4-бис-индолилмалеимидов с различным сочленением индольных и малеимидных циклов под действием протонных кислот / Е. Е. Быков, С. А. Лакатош, М. Н. Преображенская // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2006. – № 5. – С. 754–760.

*N. A. Multanovskaya, A. N. Gaidadin, A. M. Khaimovich, N. G. Lebedev**

**THE STUDY OF INTERMOLECULAR INTERACTION
IN SYSTEM TEFLON-ELASTOMER.**

**Volgograd State Technical University
*Volgograd State University**

The opportunity of application of the program HyperChem for definition of intermolecular interaction in polymer - elastomer system with the use of the polymer active centre model is established. The conditions of intermolecular interaction calculation for systems of polymers are determined. The calculation of geometry optimization in polymer-elastomer systems is carried out.

Keywords: quantum-chemical calculations, polymers, elastomers, Teflon.

УДК 665. 642.4-С: 66.095.268

Ю. В. Думский, Г. Ф. Чередникова*, С. Ю. Думский*,
Т. В. Дочкина**, Ю. В. Попов**, Г. М. Бутов***

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ В ПОЛУЧЕНИИ И ПРИМЕНЕНИИ СВЕТЛЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ
СМОЛ – ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ**

***ОАО «ВНИКТИнефтехимоборудование»,
Волгоградский государственный технический университет

E-mail: info@vniktinho.ru

Приведенными в статье данными показано, что новые светлые нефтеполимерные смолы и лакокрасочные материалы с их применением по качеству не уступают лучшим отечественным и зарубежным продуктам аналогичного назначения.

Ключевые слова: нефтеполимерная смола, лакокрасочные материалы, растительное масло, алкид, акрилат, эпоксид.

На производство лакокрасочных материалов в России расходуются сотни тысяч тонн растительных масел, в том числе подсолнечного, для производства 1 т которого необходимо засеять подсолнечником 2,5 га лучших пахотных земель.

На основе растительных масел синтезируют и дорогостоящие алкиды, которые, как и растительные масла используются в лакокрасочных материалах как пленкообразователи.

В настоящей статье приводятся данные по новейшим разработкам ОАО «ВНИКТИнефтехимоборудование» – головного научно-исследовательского института России по ряду специальных нефтехимических продуктов, в том числе нефтеполимерным смолам (НПС) при участии ВолгГТУ в области синтеза и применения НПС как пленкообразователей в лакокрасочных материалах (ЛКМ).

Синтез светлой нефтеполимерной смолы улучшенной марки, названной авторами «Пи-

ропласт-2К», осуществляется на базе доступного отечественного сырья – фракции C₉ жидких продуктов пиролиза смеси бензина и газа, показатели качества которой приведены ниже:

Цвет по йодометрической шкале, мг йода/100 см ³	5,25
Плотность при 20 °С, кг/м ³	925
Йодное число, г йода/100 г	89,5
Фракционный состав:	
– температура начала кипения, °С	126
– 50 % объема перегоняется при температуре, °С	151
– 95 % объема перегоняется при температуре, °С,	200
– температура конца кипения, °С	210
Массовая доля воды, %	Отсутствие

Углеводородный состав представительного образца фракции С₉ приведен в таблице.

Углеводородный состав фракции С₉ продуктов пиролиза

Углеводороды	Содержание, % масс.
Бензол	0,29
Толуол	3,59
Этилбензол	6,36
М-, п-ксилолы	17,17
О-ксилол	4,22
Стирол	20,31
Мезитилен	1,51
α-метилстирол	1,02
Псевдокумол	0,41
Винилтолуолы	3,80
Дициклопентадиен	23,49
Индан	4,66
Инден	2,62
Нафталин	0,20
Неидентифицированные	10,35
Итого:	100,00
Смолообразующие компоненты	51,24

Из углеводородного состава видно, что фракция характеризуется высоким содержанием смолообразующих компонентов (51,24 % масс.), в том числе стирола (20,31 % масс.) и дициклопентадиена (23,49 % масс.).

При синтезе светлой НПС «Пиропласт-2К» не используются дорогостоящие катализаторы и пожаро-взрывоопасные инициаторы. Синтез заключается в регулируемой термоиницированной олигомеризации сырья с последующим выделением НПС требуемого состава и качества.

Процесс исследован с использованием метода планирования эксперимента. Уровни и интервалы переменных факторов (температуры процесса x_1 и продолжительности x_2) приведены ниже:

Формализованное обозначение уровня	$x_i = -1$	$x_i = 0$	$x_i = +1$
$x_1, ^\circ\text{C}$	240	250	260
$x_2, \text{ч}$	4	6	8

Эффективность процесса оценивали по основным функциям:

y_1 – выход НПС с температурой размягчения 85 °С, % от исходного сырья,

y_2 – плотность полимеризата, кг/м³,

y_3 – молекулярная масса полимеризата,

y_4 – йодное число полимеризата, г йода/100 г продукта,

y_5 – температура размягчения НПС, °С.

Математическая модель процесса получения НПС имеет вид:

$$y_1 = 56,8 + 0,61 x_1 + 1,85 x_2 - 0,42 x_1^2 - 0,24 x_1 x_2 - 0,86 x_2^2, \quad (1)$$

$$y_2 = 1,0110 + 0,0030 x_1 + 10,0086 x_2 - 0,0037 x_1 x_2 - 0,0046 x_2^2, \quad (2)$$

$$y_3 = 173,0 + 3,3x_1 + 11,4x_2 + 2,2 x_2^2, \quad (3)$$

$$y_4 = 56,50 - 2,42x_1 - 6,73 x_2, \quad (4)$$

$$y_5 = 86,3 + 0,90 x_1 + 3,14x_2. \quad (5)$$

Из уравнений (1–3) следует, что с увеличением температуры и продолжительности полимеризации повышаются показатели: выход НПС, плотность и молекулярная масса полимеризата. Однако отрицательные знаки у коэффициентов при квадратичных членах уравнений (1) и (2) указывают на то, что дальнейшее повышение температуры и продолжительности полимеризации приводит к снижению выхода и плотности смолы. Следовательно, взаимная компенсация температуры и продолжительности полимеризации не распространяется на всю рабочую область. Эта закономерность объясняется тем, что при определенных условиях протекает частичная деструкция полимера. Влияние температуры и продолжительности полимеризации на йодное число полимеризата и температуру размягчения нефтеполимерной смолы противоположно – уравнения (4) и (5). С ростом этих технологических параметров йодное число полимеризата уменьшается, в то время как температура размягчения НПС увеличивается.

Наиболее сильно выход и качество НПС зависят от продолжительности полимеризации (x_2). Влияние температуры (x_1) примерно в три раза слабее влияния продолжительности полимеризации (x_2).

При этом также установлено, что оптимальными условиями полимеризации сырья при синтезе НПС с температурой размягчения 85 °С является температура 250 °С, давление до 0,8 МПа, обеспечивающие нахождение сырья в жидкой фазе и продолжительность 8 ч. При более низких температурах снижается выход НПС, увеличивается необходимое время для формирования олигомера, и, что весьма важно, изменяется его структура и состав: он носит преиму-

щественно стирольно-дицикло-пентадиеновый характер. Другие менее реакционноспособные мономеры (α -метилстирол, винилтолуолы, инден и др.) в формировании состава олигомера практически не участвуют. Это негативно отражается на показателях качества и эксплуатационных характеристиках НПС. При этом выход НПС составляет 55,3 %.

Температура полимеризации выше 250 °С не желательна, поскольку не увеличивает выход НПС, однако ухудшает качество продукта по цвету. При этом как установлено дериватографическими исследованиями, НПС является термостойкой до 260 °С. При более высокой температуре наблюдается деструкция полимера [1].

Светлая НПС «Пиропласт-2К» характеризуется температурой размягчения 85–105 °С, хорошим цветом (до 30 мг йода/100 см³), повышенной ненасыщенностью (йодное число 40–55 г йода/100 г), полной растворимостью в нетоксичных алифатических растворителях (уайт-спирите) и совместимостью с оксидированным растительным маслом.

Как установлено совместными с ГИПИ ЛКП (ныне ООО «Спектр «Лакокраска») исследованиями, «Пиропласт-2К» может быть использован как пленкообразователь в лакокрасочных материалах на масляной основе с заменой до 50 % растительных масел и в алкидных ЛКМ, где она заменяет до 30 % дорогостоящего алкида [2].

В развитие этих работ нами на основе базовой технологии производства нефтеполимерной смолы «Пиропласт-2К» синтезирован ряд новых светлых нефтеполимерных смол:

- атмосферостойкая нефтеполимерная смола для ЛКМ для наружных работ не требующая введения дорогостоящих стабилизирующих добавок;

- нефтеполимерная смола как пленкообразователь для водоразбавляемых (водно-дисперсионных) лакокрасочных материалов по качеству не уступающая акрилатам, однако в 1,5–2 раза более дешевая;

- нефтеполимерная смола – как эффективный и более дешевый заменитель смолы 188-ЭГ для нитроцеллюлозных ЛКМ;

- нефтеполимерная смола как эффективный и на порядок более дешевый заменитель дорогостоящих эпоксидных смол различных марок в ассортименте ЛКМ;

- нефтеполимерная смола как пленкообразователь, препятствующий обрастанию защищаемой поверхности корпусов судов водорослями и морскими микроорганизмами.

Приведенные нефтеполимерные смолы в отечественной промышленности не вырабатываются, зарубежные аналоги их отсутствуют. Их производство может быть организовано в условиях лакокрасочного предприятия. Как установлено исследованиями, новые нефтеполимерные смолы заменяют от 30 до 50 % смолы 188, акрилатов или эпоксидов в рецептурах лакокрасочных материалов.

Новые сырьевые и технологические возможности позволили синтезировать светлую НПС с исключительно хорошим цветом (до 10 мг йода/100 см³) при требуемой достаточно высокой температуре размягчения (90–105 °С). По своему качеству она не уступает импортным смолам «Эскорез» фирмы «Эссо Кэмикл» (США) и «Норсолен» фирмы «КдФ шими интернациональ» (Франция). Данная смола испытана в ООО «Радуга синтез». При этом 60 % раствор НПС с цветом 7,0 мг йода/100 см³ совмещали с алкидным лаком ПФ-060 люкс, имеющим цвет 5,0 по ЙМШ. Установлена полная совместимость в интервале 5–15 % НПС. Лаковые покрытия с 5, 10 и 15 % НПС наносили на стеклянные и металлические пластинки и отверждали при температуре 20 °С в течение 24 часов. Степень 3 высыхания достигали уже через 14–16 часов. Сиккатив в лаке вводили двухметалльный «Радуга-2» в количестве 2 %.

После высыхания пластинки испытывали: стеклянные – на твердость, а металлические – на прочность при ударе. Твердость лаковой пленки составила 0,12–0,14 в зависимости от содержания НПС, а прочность пленок при ударе 50 кг/см.

Проведенные испытания показали, что данная НПС превосходит смолу «Пиропласт-2К» по физико-механическим свойствам. Новая смола рекомендована в производство и применение в алкидных лаках до 15 %. При этом тонна смолы будет заменять тонну дорогостоящего алкида при одновременном повышении качества покрытий на основе алкидных лаков [3].

Синтезированные авторами новые светлые нефтеполимерные смолы, несомненно, будут востребованы для использования в широком ассортименте лакокрасочных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Думский, Ю. В. Нефтеполимерные смолы и углубление переработки нефти / Ю. В. Думский, Г. Ф. Чередникова, С. Ю. Думский, Г. М. Бутов, Ю. В. Попов // Тез. докл. XI Междунар. научно-технич. конф. «Научные технологии – 2006». – Самара, 2006. – С. 47–48.

2. Думский, Ю. В. Нефтеполимерные смолы – высококачественное сырье для широкого ассортимента лакокрасочных материалов / Ю. В. Думский, Г. Ф. Чередникова, С. Ю. Думский, Г. М. Бутов, Ю. В. Попов // Тез. докл.

Междунар. научно-практич. конф. «Состояние и перспективы развития лакокрасочной промышленности: сырьевое обеспечение, технологии и актуальный товарный ассортимент». – Москва, 2006. – С. 47–48.

3. Думский, Ю. В. Использование нефтеполимерных смол – путь к снижению себестоимости высококачественных лакокрасочных материалов / Ю. В. Думский, Г. Ф. Чередникова, С. Ю. Думский, Г. М. Бутов, Ю. В. Попов // Тез. докл. Междунар. научно-практич. конф. «Лакокрасочная промышленность сегодня. Проблемы экологии, технологии, оборудования». – Москва, 2007. – С. 57–58.

Y. V. Dumsky, G. F. Cherednikova, S. Y. Dumsky, T. V. Dochkina,
Y. V. Popov*, G. M. Butov**

NEW APPROACHES TO WORKING OUT AND USING LIGHT PETROLEUM POLYMER REZINS-FILM-FORMING MATERIALS

**The public corporation "VNIKTInephtehimoborudovanie",
*Volgograd State Technical University**

Abstract. The data given in the articles shows that new paint materials with the application of petroleum polymer rezins by their quality are highly competitive with the best domestic and foreign paint materials for the same usage.

Keywords: petroleum polymer resin, paint material, natural oil, alkyd, acrylate, epoxide.

УДК 678.743.41

И. А. Новаков, М. А. Кракшин**, О. М. Новопольцева***

ПРИМЕНЕНИЕ ОЛИГОМЕРОВ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ВУЛКАНИЗОВАННЫХ ОТХОДОВ РЕЗИН НА ОСНОВЕ ФТОРКАУЧУКОВ

***Волгоградский государственный технический университет**

****Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ**

E-mail: nov@volpi.ru

С целью рационального использования переработанных вулканизированных отходов фторкаучука (ВОСКФ) изучена возможность применения в качестве модифицирующей (пластифицирующей) добавки к ним олигоэфиракрилата и олигогликольадипината. Показано, что применение таких модифицированных ВОСКФ позволит снизить стоимость изделий из фторкаучуков без ухудшения их эксплуатационных свойств и частично решить проблему утилизации ВОСКФ.

Ключевые слова: фторкаучук, вулканизированные отходы, олигоэфиракрилат, олигогликольадипинат.

Рациональная переработка вулканизированных отходов имеет не только экономическое, но и экологическое значение [1, с. 11]. В промышленности резиновых технических изделий используется сравнительно небольшое количество фторкаучука СКФ-32, который, однако, по стоимости на порядок выше, чем бутадиенстирольные и другие каучуки общего назначения. В литературе [2–4] описана возможность применения вулканизированных отходов СКФ-32 (ВОСКФ) в качестве добавки к исходному каучуку. Однако физико-механические свойства вулканизатов, получаемые из таких композиций, недостаточно высоки.

Свойства резин, содержащих ВОСКФ, во многом определяются степенью развитости пе-

реходного слоя между ними и каучуком [5]. Этот показатель можно, вероятно, в некоторой степени регулировать путем введения в состав перерабатываемых ВОСКФ различных пластификаторов. Обычно применяемые для поллярных каучуков пластификаторы ДБФ и ДБС обладают высокой летучестью и потому они неприемлемы в композициях на основе СКФ, так как изделия из таких резин эксплуатируются, как правило, при высоких температурах. Изучена возможность применения в качестве модифицирующей (пластифицирующей) добавки к ВОСКФ при их переработке олигомеров олигоэфиракрилата (ОЭА) Д-20/50 и олигогликольадипинатов (ОГА) ПДЭА-4 и ПДА-800.

ВОСКФ получали путем измельчения отходов вулканизатов серийной резиновой смеси ИРП 1314 до образования крошки, затем ВОСКФ подвергали механодеструктивной обработке на минимальном зазоре между валками вальцов до образования шкурки.

Как показали эксперименты, при введении в состав ВОСКФ олигомеров почти в 1,5 раза сокращается продолжительность вальцевания до образования шкурки и ее поверхность становится гладкой, а не шероховатой, как у контрольного варианта (без олигомеров), что свидетельствует о повышении качества вторичного продукта.

Предварительными экспериментами было установлено, что введение в состав ВОСКФ 2 масс. ч. (оптимальная дозировка) сшивающего агента салицилальмина меди (СИМ) на 100 масс.ч. ВОСКФ повышает прочностные харак-

теристики таких вулканизатов. Поэтому во всех вариантах немодифицированных и модифицированных ВОСКФ, использованных в дальнейших экспериментах, содержалось по 2 масс. ч. СИМ на 100 масс.ч. ВОСКФ.

Из табл. 1 видно, что при введении в состав ВОСКФ ОЭА прочность вулканизатов существенно возрастает, тогда как прочность вулканизатов из ВОСКФ, модифицированных ОГА, при их низких дозировках (до 5 масс.ч.) незначительно возрастает, а при более высоких (5–10 масс.ч.) – снижается. Особенно заметно снижение прочности у вулканизатов, модифицированных ОГА ПДА-800. Увеличение прочности вулканизатов с ОЭА объясняется, вероятно, образованием дополнительных поперечных связей, о чем свидетельствует снижение набухания вулканизатов в ацетоне (табл. 2).

Таблица 1

Влияние модифицирующих добавок (олигомеров) на свойства вулканизатов из ВОСКФ

Наименование показателей	Без олигомера	Тип и дозировка олигомеров, масс.ч.								
		ПДА-800			ПДЭА-4			Д 2050		
		5	10	15	5	10	15	5	10	15
Условная прочность при растяжении (f_p), МПа	6,2	8,0	5,9	3,0	11,0	8,9	7,5	18,7	18,5	18,0
Относительное удлинение при разрыве (ϵ), %	132	182	168	145	210	245	260	120	110	75
Относительное остаточное удлинение (ϵ_0), %	8	8	8	8	10	12	12	8	8	6
Твердость, Шор А	78	78	75	72	78	75	70	82	87	88
Коэффициент теплового старения (K_ϵ) (130 °Сx144 ч)	0,95	0,9	0,93	0,93	0,95	1,0	1,0	0,98	0,95	0,95

Таблица 2

Влияние олигомеров на степень набухания в ацетоне вулканизатов из ВОСКФ

Дозировка олигомера, масс.ч.	Равновесное набухание, %		
	ПДА-800	ПДЭА-4	Д2050
0	80	80	80
5	82	83	54
10	90	90	47
15	98	93	42

Приведенные данные показывают, что использование в качестве модифицирующей до-

бавки олигоэфиракрилата позволяет получать из регенерата вулканизаты с высокими прочностными характеристиками и использовать такой регенерат для изготовления изделий, работающих в условиях статического нагружения.

Если при введении в состав резиновых смесей из СКФ-32 (ИРП-1314) до 20 масс.ч. как немодифицированного, так и модифицированного олигомерами ВОСКФ прочностные характеристики остаются практически на уровне показателей контрольной резины (без ВОСКФ) (табл. 3), то на динамические свойства резин тип и дозировка модификатора оказывают существенное влияние (рис. 1).

Свойства резин из СКФ-32 с 20 масс.ч. ВОСКФ, модифицированных олигомерами

Наименование показателей	Без регенерата	Тип и дозировка олигомера в ВОСКФ, масс.ч					
		ПДЭА-4			Д-20/50		
		0	5	15	0	5	15
Условная прочность при растяжении, МПа	23,0	22,7	23,0	23,5	22,7	24,0	25,5
Относительное удлинение при разрыве, %	130	130	135	147	130	120	105
Относительное остаточное удлинение, %	4	4	4	4	4	4	4
Твердость, ед. Шор А	78	80	80	79	81	84	88
Коэффициент теплового старения по относительному удлинению (130 °Сx144 ч.)	0,95	0,95	0,98	0,98	0,95	1,00	1,10

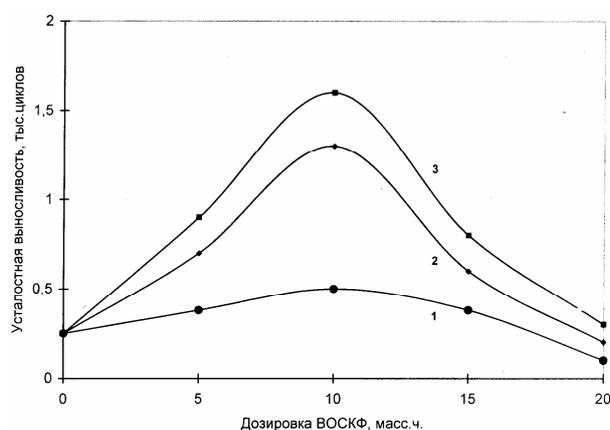


Рис. 1. Влияние дозировки ВОСКФ на усталостную выносливость резин:
1 – немодифицированные ВОСКФ; 2 – ВОСКФ, модифицированные 10 масс.ч. Д-20/50; 3 – ВОСКФ, модифицированные 10 масс.ч. ПДЭА-4

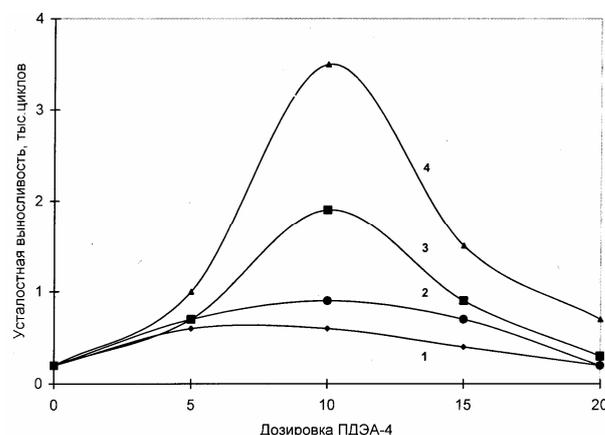


Рис. 2. Зависимость усталостной выносливости ВОСКФ от дозировки в нем ПДЭА-4:
1 – 5 масс.ч. ВОСКФ; 2 – 10 масс.ч. ВОСКФ; 3 – 15 масс.ч. ВОСКФ; 4 – 20 масс.ч. ВОСКФ

Как видно из рисунка, зависимость усталостной выносливости от дозировки ВОСКФ носит экстремальный характер. Максимальная усталостная выносливость достигается при введении в состав резин на основе СКФ-32 ВОСКФ в дозировке 10–15 масс.ч., причем модифицированные олигомерами ВОСКФ в большей степени повышают усталостную выносливость резин, чем немодифицированные.

Существенное влияние на степень повышения усталостной выносливости оказывает дозировка олигомера, введенного в ВОСКФ (рис. 2). И в этом случае зависимость усталостной выносливости от дозировки олигомера носит экстремальный характер, а наиболее высокая усталостная выносливость достигается при дозировке олигомера в ВОСКФ около 10 масс.ч.

Стендовые испытания сальниковых уплотнителей из серийной и опытной резины (с 20 масс.ч. модифицированного олигоэфиракрилатами ВОСКФ) показали одинаковую их работоспособность.

Введение в состав резиновых смесей на основе СКФ-32 10–20 масс.ч. ВОСКФ, модифицированного олигомерами, позволяет в 3–5 раз повысить усталостную выносливость вулканизатов без существенного снижения других физико-механических свойств.

Таким образом, исследования показали, что использование в составе резиновых смесей вулканизированных отходов СКФ, модифицированных олигомерами, позволит снизить стоимость изделий без ухудшения их эксплуатационных свойств и частично решить проблемы утилизации ВОСКФ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Макаров, В. М. Использование амортизированных шин и отходов производства резиновых изделий / В. М. Макаров, В. Ф. Дроздовский. – Л.: Химия, 1986. – 110 с.
2. Воронин, А. Д. Изготовление высоковязких резиновых смесей на основе СКН-40 и СКФ-32 с измельченным вулканизатом в непрерывном резиносмесителе / А. Д. Воронин, О. А. Захаркин, Н. Д. Захаров и др. // Каучук и резина. – 1980. – № 1. – С. 40–42.
3. Семенов, Г. Д. Повышение качества продукции и внедрение ресурсосберегающей технологии в резиновой промышленности / Г. Д. Семенов, В. С. Евчик, Л. А. Маркова //

Тезисы докладов Всесоюзной конференции. – Ярославль, 1986. – С. 142.

4. Шешеня, Г. К. Модификация тонкоизмельченных вулканизатов на основе фторкаучука олигомерами и использование вторичных продуктов в одноименных резиновых смесях / Г. К. Шешеня, О. М. Новопольцева, Ю. Г. Леушин, М. А. Кракшин // Сырье и материалы для резиновой промышленности. Настоящее и будущее: тезисы докладов III Российс. научно-практич. конф. резинщиков. – Москва, 1996. – С. 237–238.

5. Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров / В. Н. Кулезнев. – М.: Химия, 1980. – 280 с.

*I. A. Novakov, * M. A. Krakshin * O. M. Novopolseva*

THE OLIGOMERS APPLICATION IN THE PROCESS OF REMAKING THE VULCANIZED WASTE OF FLUORINERUBBER

Volgograd State Technical University

Volzhsky Polytechnic Institute (office) Volgograd State Technical University *

Abstract. In order of rational use of refined rubberized waste of fluorinerubber (RWFR) was analyzed the ability of usage the oligoesteracrylates and oligoglycoladipinates as the modifying (plasticating) addition. It was demonstrated that the application of modified RWFR will allow to lower the value of fluorinerubber products without the deterioration of their performance characteristics and will solve the problem of utilization of RWFR.

Keywords: fluorinerubber, rubberized waste, oligoesteracrylates, oligoglycoladipinates.

УДК 678.048.5

И. А. Новаков, О. М. Новопольцева**, А. В. Кучин***, И. Ю. Чукичева***, Ю. Д. Соловьёва**

ОЦЕНКА СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ТЕРПЕНОФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ СТАРЕНИЯ ПОЛИИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА СКИ-3

***Волгоградский государственный технический университет**

****Волжский политехнический институт (филиал)**

Волгоградского государственного технического университета

*****Институт химии Коми НЦ УрО РАН**

E-mail: solovyevabhtk@mail.ru

Приведена сравнительная оценка антиокислительной активности терпенофенольных соединений в процессах термодеструкции изопренового каучука СКИ-3. Эффективность стабилизирующего действия веществ данного класса находится на уровне противостарителя фенольного типа ионола.

Ключевые слова: фенольные антиоксиданты, терпенофенолы, противостарители.

В ассортименте применяемых в шинной и резинотехнической промышленности химикатов-добавок до 40 % приходится на противостарители [1, 2]. В настоящее время в мире сложился устойчивый рынок различных по назначению и химической структуре антиоксидантов в котором фенольные антиокислители занимают отдельную нишу, благодаря ряду преимуществ. С точки зрения технологии, это высокая эффективность антиокислительного действия при относительно высокой термической стабильности, низкой токсичности и дешевизне.

Исследуемые в качестве антиокислителей эластомерных материалов терпенофенолы, относящиеся к классу душистых веществ, сочетают в себе структуры класса терпенов и фено-

лов. Интенсивные исследования по синтезу терпенофенольных и аминотерпенофенольных соединений в России проводятся в лабораториях института химии НЦ УрО РАН Республики Коми в г.Сыктывкаре [3, 4].

Исходя из теоретических основ и механизмов антиокислительного действия веществ класса замещенных фенолов [5, 6], целесообразно оценить эффективность терпенофенолов в качестве стабилизаторов эластомеров.

Стабилизирующее действие терпенофенольных соединений орто-изоборнилфенола (ИБФ), 2-метил-6-изоборнилфенола (МИБФ) и 4-метил-2,6-диизоборнилфенола (МДИБФ) исследовалось в сравнении с представителем класса замещенных фенолов 4-метил-2,6-ди-трет-бу-

тилфенолом (ионолом) в составе синтетического изопренового каучука СКИ-3. Как известно, в промышленности ионол применяют в качестве противостарителя синтетических каучуков общего назначения и вводят его как на стадии их получения, так и в состав резиновых смесей.

Эффективность стабилизирующего действия замещенных фенолов определяется легкостью отрыва атома водорода гидроксильной группы в условиях термоокисления полимеров с формированием равновесной системы и с дальнейшим участием продуктов превращения в ингибировании термоокислительной деструкции полимеров [5–7]. Важным моментом является строение заместителя и его положение в молекуле относительно ОН-группы. Установлено, что наиболее эффективны фенолы с заместителями в 2, 4, 6-положениях. Для монофенола орто-заместители должны обеспечить образование стабильного феноксильного радикала, создать пространственный барьер, препятствующий его димеризации и исключить образование нестабильного орто-пероксидиенона. Пара-заместитель должен быть линейным и не препятствовать образованию пара-пероксидиенона, значительно более стабильного, чем орто-изомер. Эффективность фенольных стабилизаторов также зависит и от структуры и реакционной способности продуктов их превращения в полимере. На защитный эффект может оказать влияние эффект синергизма исходного стабилизатора и продуктов его превращения [5, 8].

Образцы СКИ-3, содержащие исследуемые антиоксиданты и ионол, подвергали окислению в потоке горячего воздуха при 140 °С в течение 90 минут [7]. Показателями сохранения свойств каучука служили значения вязкости по Муни и показатель, характеризующий перепад вязкости в течение заданного времени от начала вращения ротора (J), определенные на реометре MDR 2000 [9].

Таблица 1

Влияние типа антиоксиданта на изменение реологических свойств СКИ-3 при ускоренном старении (140 °С×90 мин)

Показатель	Противостарители			
	Ионол	ИБФ	МИБФ	МДИБФ
Вязкость, ед. Муни (ML(1+4) 100 °С)				
– до старения	42,2	27,9	43,3	42,8
– после старения	34,4	20,9	33,7	33,7
Перепад вязкости, J	8,8	2,5	6,6	6,8

Испытания образцов СКИ-3 в условиях ускоренного старения показали (табл. 1), что показатели вязкости всех образцов снизились по сравнению с аналогичными показателями до старения: в присутствии МИБФ и МДИБФ – на 22,1 и 21,3 % соответственно, ИБФ – на 24,8 %, находясь на сравнимом уровне с ионолом (20,8 %).

Используемый при оценке стабилизирующих свойств антиоксидантов показатель, характеризующий перепад вязкости в течение заданного времени от начала вращения ротора (J), также свидетельствует об эффективности исследуемых стабилизаторов: уменьшение J соответствует увеличению антиокислительной стабильности каучука [9].

Стабилизирующую эффективность исследуемых соединений подтвердили и данные термогравиметрического анализа. Перед испытаниями образцы каучука СКИ-3 экстрагировались в ацетоне для удаления содержащегося противостарителя, затем в них вводилось по 3 масс.ч. терпенофенолов и ионола.

Как следует из данных ТГА (табл. 2), температура начала распада образцов СКИ-3, содержащих терпенофенолы, смещается в область более высоких температур. В присутствии МИБФ температура начала распада образцов на 30 °С выше, чем в присутствии ионола. При этом дифференциально-термический анализ показал, что с введением всех исследуемых веществ исчезает экзотермический пик, наблюдаемый у контрольного образца в области температуры начала распада (это свидетельствует об отсутствии поглощения кислорода образцами в рассматриваемом интервале температур).

Как известно, температура максимальной скорости термодеструкции является показателем, характеризующим горение. Чем выше указанная температура, тем образец более устой-

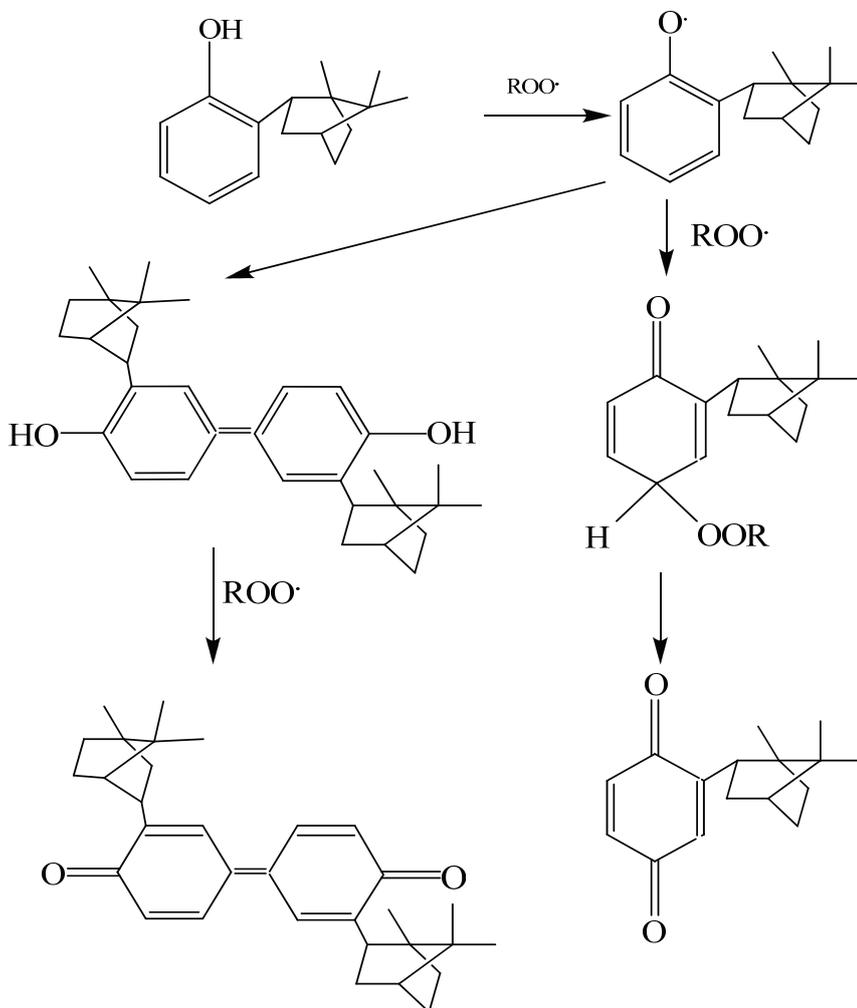
Таблица 2

Влияние антиоксидантов на температуры начала окисления и максимальной скорости окисления каучука СКИ-3

Антиоксидант	Температура начала распада, °С	Температура максимальной скорости распада, °С
Контрольный (без антиоксиданта)	240	331
ИБФ	289	348
МДИБФ	287	368
МИБФ	291	331
Ионол	265	345

чив к термоокислительной деструкции. По данному показателю образец с МДИБФ имеет наилучший результат. ИБФ и МИБФ также проявляют антиокислительную активность и по совокупности данных термических анализов сравнимы с ионолом.

На основании полученных авторами результатов и теоретического анализа литературных данных [5, 7, 10] можно предположить на примере ИБФ следующий механизм ингибирования процессов окисления карбоцепных полимеров:



В процессе ингибирования из исходного антиоксиданта образуются хиноидные структуры и стильбенхиноны, возникающие в результате димеризации радикала бензильного типа [6]. Как известно из литературы [5], именно эти структуры способны ингибировать цепные радикальные процессы, которые инициируются не только радикалами ROO·, но и радикалами R и RO. Это свойство пространственно-затрудненных фенолов является одним из их существенных преимуществ, по сравнению с антиоксидантами других типов.

Таким образом, исследования показали возможность использования соединений класса терпенофенолов в качестве противостарителей каучука СКИ-3, не уступающих широко при-

меняемому в резиновой промышленности неокрашивающему противостарителю ионолу.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фроликова, В. Г. Обзор и перспективы развития рынка химикатов-добавок в России и за рубежом / В. Г. Фроликова, Л. И. Яловая // Мир шин. – 2006. – № 9. – С. 35–39.
2. Фроликова, В. Г. Состояние и перспективы развития рынка химикатов-добавок в России / В. Г. Фроликова, Л. И. Яловая // Тезисы XIII Междунар. научно-практич. конф. «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии». – Москва, 2007. – С. 21–22.
3. Чукичева, И. Ю. Природные и синтетические терпенофенолы / И. Ю. Чукичева, А. В. Кучин // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Менделеева). – 2004. – Т. XLVIII. – № 3. – С. 21–37.
4. Чукичева, И. Ю. Алкилирование фенола камфеном в присутствии фенолята алюминия / И. Ю. Чукичева [и др.] // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2003. – № 1. – С. 9–13.

5. Пиотровский, К. Б. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов / К. Б. Пиотровский, З. Н. Тарасова. – М.: Химия, 1980. – 264 с.

6. Еришов, В. В. Пространственно-затрудненные фенолы / В. В. Еришов, П. А. Никифоров, А. А. Володькин. – М.: Химия, 1972. – 352 с.

7. Ахмадулин, Р. М. Особенности стабилизирующего действия фенольного антиоксиданта 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол) в процессах старения каучуков / Р. М. Ахмадулин [и др.] // Каучук и резина. – 2006. – № 3. – С. 17–19.

8. Гурвич, Я. А. Фенольные стабилизаторы. Состояние и перспективы / Я. А. Гурвич, С. Т. Кумок, В. В. Лопатин,

О. Ф. Старикова // Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность. – 1990. – № 5. – С. 5–9. (Сер. Производство резинотехнических и абестотехнических изделий).

9. Новаков, И. А. Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций / И. А. Новаков, С. И. Вольфсон, О. М. Новопольцева, М. А. Кракшин. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 332 с.

10. Бухаров, С. В. Новые методы синтеза и свойства пространственно затрудненных фенольных стабилизаторов: дис. ... д-ра хим. наук / С. В. Бухаров. – Казань: КазГТУ, 2003. – 332 с.

*I. A. Novakov, O. M. Novopoleva **, A. V. Kuchin ***, I. Y. Chukicheva ***, Y. D. Solovyeva*

STABILIZING ACTION ASSESSMENT OF THERPENOPHENOL COMPOUNDS IN PROCESS OF POLYISOPRENE RUBBER AGING

Volgograd State Technical University

Volzhsy Polytechnic Institute (office) Volgograd State Technical University**

Chemical institute RAC of Komy Republic*** (Siktivcar, Russia)

Abstract. Comparative assessment of antioxidant activity of therpenophenol compounds in process of isoprene rubber thermodestruction is given. Stabilizing action efficiency of the given class substances is on the level of the antiager of phenol type Ionol.

Keywords: phenol antioxidants, therpenophenol, antioxidant.

УДК 678.745.842

В. М. Орлянский, А. В. Навроцкий, М. А. Орлянский, И. А. Новаков

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ И ОСОБЕННОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОДОБНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: Orlmike@rambler.ru

Изучены поверхностные свойства ПАВ (эфиров сорбитана и олеиновой кислоты) на границе раствор акриламида – толуол. Исследована кинетика эмульсионной полимеризации акриламида в обратных эмульсиях при использовании в качестве инициатора персульфата калия и перекиси лауриила, основы минерального масла ВМГЗ в качестве дисперсионной среды и сорбитандиолеата в качестве эмульгатора. Установлен порядок реакции по инициатору. Показано различие в порядках при использовании водорастворимого и маслорастворимого инициатора. Установлено влияние содержания хлорида натрия на кинетические параметры процесса полимеризации.

Ключевые слова: акриламид, кинетика, обратная эмульсия, сорбитандиолеат.

Одним из наиболее распространенных методов получения высокомолекулярных водорастворимых полимеров является полимеризация в обратных эмульсиях. Особого внимания заслуживает полимеризация в обратных микроэмульсиях, стабилизированных ПАВ, которая позволяет получать термодинамически стабильные и оптически прозрачные микролатексы (размер частиц 0,005–0,01 мкм), содержащие до 25 % полимеров с высокой ММ (10^6 – 10^7) и однородным распределением частиц по размеру, а также с особыми реологическими свойствами.

Для стабилизации обратных эмульсий наибольшее распространение получили эфиры

сорбитана и жирных кислот. К ним относятся эфиры сорбитана и олеиновой кислоты различной степени замещения (моно-, ди-, и триолеаты) [1–4]. Исходя из этого, актуальным является изучение влияния степени замещения эфира на поверхностные свойства ПАВ в различных растворителях. Выбор растворителя обусловлен необходимостью оценки эффективности ПАВ в зависимости от химического строения растворителя. С этой целью в работе [5] в качестве растворителей выбраны углеводороды нормального строения (*n*-гексан), циклического (толуол), а также промышленная смесь углеводородов (торговая марка «основа масла «ВМГЗ»). Кроме того, известно, что при увели-

чении степени замещения в ПАВ поверхностная активность снижается, кроме сорбитандиолеата и основы масла «ВМГЗ» в качестве растворителя. Также было отмечено, что наиболее высокие значения поверхностной активности эмульгаторов достигаются при использовании в качестве растворителя гексана. Это объяснялось тем, что гексан является худшим растворителем по сравнению с толуолом и основой масла «ВМГЗ» для эфиров сорбитана и олеиновой кислоты.

Имеются сведения, что для получения и стабилизации обратной эмульсии акриламида предпочтительными являются гексан и сорбитанмоноолеат в качестве дисперсионной среды и эмульгатора соответственно [5]. Так как в системе присутствует акриламид, необходимым является исследование поверхностных свойств ПАВ (эфиров сорбитана и олеиновой кислоты) на границе водный раствор акриламида – углеводород (в качестве растворителей были выбраны те же углеводороды – гексан, толуол и основа масла «ВМГЗ»).

Оценку поверхностного натяжения проводили, используя сталагмометрический метод измерения [6]. На основании анализа изотерм межфазного натяжения были определены межфазная поверхностная активность (G) и ККМ. Критическую концентрацию мицеллообразования определяли на изломах кривых $\sigma=f(\ln C)$. Графические зависимости имели классический вид. При увеличении степени замещения сорбитана увеличивается растворимость ПАВ в масле и уменьшается в воде, таким образом можно ожидать, что ККМ для системы «вода – масло» будет увеличиваться в ряду: сорбитандиолеат, сорбитанмоноолеат, сорбитанизостеарат. Данное утверждение подтверждают результаты эксперимента, приведенные в таблице.

Рост ККМ при увеличении степени замещения сорбитана наблюдается во всех растворителях, кроме ОВМГЗ. При анализе системы «раствор АА – масло» данная зависимость нарушается. Данный факт объясняется тем, что акриламид способствует повышению растворимости ПАВ в водной среде. При различной степени замещения растворимость увеличивается не одинаково. Так, наименьшей ККМ обладает сорбитандиолеат. Подобный эффект подтверждается в работе [7]. Следовательно, для получения наиболее стабильной эмульсии раствора акриламида необходимо при более высоких концентрациях акриламида использовать

Критические концентрации мицеллообразования различных эмульгаторов на границе раздела дисперсионная среда – вода и дисперсионная среда – раствор АА

Среда	Эмульгатор	Вода	Раствор АА
		ККМ, ммоль/л	ККМ, ммоль/л
ОВМГЗ	Сорбитанмоноолеат	16,6	33,4
	Сорбитандиолеат	11,1	22,4
	Сорбитанизостеарат	33,4	-
Гексан	Сорбитанмоноолеат	9,1	33,4
	Сорбитандиолеат	11,1	22,4
	Сорбитанизостеарат	16,6	67,2
Толуол	Сорбитанмоноолеат	16,6	33,6
	Сорбитандиолеат	22,4	22,6
	Сорбитанизостеарат	16,9	33,8

ПАВ с меньшим ГЛБ. С технологической точки зрения, использование гексана и толуола не приемлемо, так как они являются летучими, токсичными и пожароопасными соединениями. Исходя из этого, в качестве углеводорода была выбрана основа масла «ВМГЗ».

В отличие от хорошо изученной эмульсионной полимеризации гидрофобных мономеров полимеризация водорастворимых мономеров, в частности, акриламида, в обратных эмульсиях изучена недостаточно. Опубликовано лишь несколько работ по полимеризации акриламида в обратных эмульсиях [8–11], а полученные при этом результаты часто не согласуются между собой, что, по всей вероятности, обусловлено различными условиями проведения процесса (типом эмульгатора, органического растворителя, концентрацией мономера и температурой). Не всегда строго определен тип эмульсии.

В данной работе изложен более детальный анализ особенностей полимеризации акриламида в обратной эмульсии. Исследована кинетика эмульсионной полимеризации водного раствора акриламида, диспергированного в основе минерального масла ВМГЗ, в присутствии сорбитандиолеата (Crill-43) в качестве эмульгатора, а также персульфата калия и перекиси лаурилы в качестве водорастворимого и маслорастворимого инициатора. Было исследовано влияние на скорость полимеризации концентрации инициатора и температуры.

В работе использовали акриламид фирмы «Мицубиси Кемикл Индастри», масло минеральное производства Волгоградского нефтеперерабатывающего завода, «Crill-43» производ-

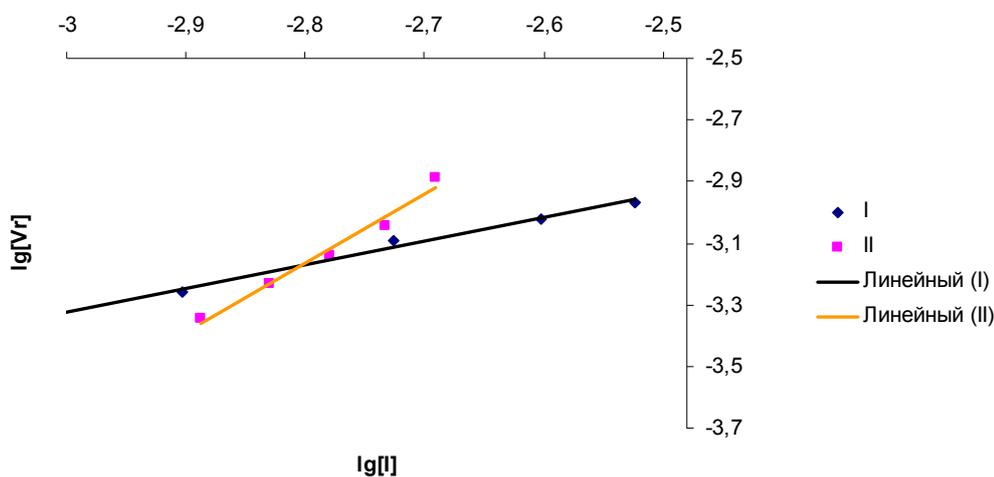
ства «Croda Chemicals Europe Ltd», перексид лауриила производства ОАО «Казаньоргсинтез».

Эмульсию готовили смешиванием водного раствора акриламида и минерального масла, содержащего эмульгатор при нормальном давлении, добавляли инициатор. При более тщательной дегазации в ряде случаев наблюдалась самопроизвольная полимеризация. Для полимеризации эмульсию освобождали от воздуха продувкой аргоном и определяли скорость полимеризации dilatометрически, используя значения контракции, приведенные в работе [12].

Полимеризация в изученных условиях сопровождается небольшим индукционным периодом. Далее реакция протекает с постоянной скоростью, которая понижается на конечной стадии процесса. В случае использования персульфата калия (ПСК) скорость реакции выше, чем при полимеризации в присутствии перок-

сида лауриила (ПЛ). Это можно объяснить тем, что реальная концентрация ПЛ в водной фазе ниже, чем у ПСК из-за незначительной растворимости в воде первого. Помимо этого данный факт подтверждается, исходя из значений энергии активации для упомянутых инициаторов. Так, при использовании персульфата калия E_a принимает значение 80 кДж/моль, а в случае применения пероксида лауриила она имеет значение 88 кДж/моль. Приведенные значения соответствуют энергии активации полимеризации акриламида в растворе.

Отмеченное влияние концентрации инициатора на скорость полимеризации соответствует общим закономерностям радикальной полимеризации. Для определения кинетических порядков по инициаторам были построены логарифмические зависимости скоростей реакции от концентрации инициатора (см. рисунок).



Логарифмическая зависимость скорости реакции полимеризации от концентрации инициатора ПЛ (I) и ПСК (II): $[M]=2,8$ моль/л $[Э]=5,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л соотношение фаз 1:1 об.

Из рисунка были получены следующие данные: порядок реакции по инициатору для ПЛ равен 0,8 для ПСК = 2,1. При сопоставлении полученных данных с аналогичными для гомогенной полимеризации АА [12] наблюдается увеличенный кинетический порядок по инициатору. Видимо, это является следствием изменения распределения инициатора в зоне реакции (водной фазе). Завышенные порядки по инициатору также объясняются увеличением доли мономолекулярного обрыва в общем балансе реакций обрыва кинетических цепей. Близкие данные были получены в ряде работ [12–14].

Экспериментально было установлено, что для уменьшения образования коагулюма и отложения полимера на стенках реактора в реакционную массу вместе с раствором мономеров вводят водорастворимые соли (NaCl, NaBr, LiCl, LiBr) в количестве 2 % от массы эмуль-

сии. Кроме того, увеличение растворимости ПАВ в воде из-за присутствия в системе акриламида компенсируется введением в водную фазу хлорида натрия, поэтому целесообразно исследование влияния хлорида натрия на кинетику реакции полимеризации акриламида в обратной эмульсии. Было проанализировано влияние концентрации добавленного к водному раствору акриламида хлорида натрия на кинетические параметры процесса полимеризации. Выявлено, что при растворении хлорида натрия в водном растворе акриламида перед процессом эмульгирования образуется очень устойчивая эмульсия, что подтверждается предполагаемой функцией данной соли, а именно регулированием распределения эмульгатора (сорбитандиолеата) в водной фазе и ее поверхностном слое. Кроме того, было доказано, что концентрация хлорида натрия сказывается на кинети-

ческих параметрах процесса полимеризации. Так, на рисунке оба графика отвечают концентрации хлорида натрия 0,85 моль/л. В этой связи авторами была проведена серия экспериментов с использованием инициатора ПСК с прежней концентрацией, но вдвое меньшей концентрацией хлорида натрия, а именно 0,425 моль/л. Аналогичным способом был установлен порядок реакции по инициатору (ПСК), который составил 1,8. Исходя из полученных результатов, можно сказать, что влияние хлорида натрия на кинетические параметры процесса находит свое подтверждение.

Таким образом, полимеризация акриламида в обратной эмульсии может быть проведена с использованием основы минерального масла ВМГЗ в качестве дисперсионной среды и сорбитандиолеата в качестве эмульгатора. Кроме того, для проведения подобной реакции в качестве инициаторов могут быть использованы персульфат калия и персульфат аммония как водорастворимые, а также пероксид лаурилы как маслорастворимый. Скорость реакции полимеризации существенно зависит от концентрации инициатора, причем при переходе от водорастворимого к маслорастворимому скорость реакции и порядок по инициатору понижается, в частности, при использовании персульфата калия порядок составляет 2,1, а при использовании пероксида лаурилы – 0,8. Аналогичный эффект наблюдается при снижении концентрации хлорида натрия, вводимого в водный раствор мономера. Так, снижение концентрации хлорида натрия в два раза дает понижение порядка по инициатору (персульфат калия) с 2,1 до 1,8. Снижение порядка по инициатору при переходе от водорастворимого к маслорастворимому может объясняться изменением локальной концентрации инициатора в поверхностном слое.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. 6686417 США, МПК C08F2/32. Surfactant composition for inverse emulsions polymerization of polyacrylamide and process of using the same/ Steven Irene
2. Пат. 6037406 США, МПК C08J3/00. High standard viscosity quaternary mannich microemulsions/ Michael S. Ryan; заявитель и патентообладатель Cytec Technology Corp.; заявлено 04.06.96; опубликовано 14.03.00.- 2000.
3. Пат. 5750614 США, МПК C08F2/16. Process for preparing stable emulsions of polyelectrolytes of high molecular weight as reverse emulsion/ Rene Hund; заявитель и патентообладатель S.N.F.; заявлено 01.12.95; опубликовано 12.05.98.- 2000.
4. Пат. 5571862 США, МПК C08F2/32. Stabilized polyacrylamide emulsions and methods of making same/ John J. Santini; заявитель и патентообладатель Cytec Technology Corp.; заявлено 28.10.94; опубликовано 05.10.96.- 1996.
5. Орлянский, В. М. Исследование поверхностных свойств ПАВ и органических растворителей на границе вода – масло / В. М. Орлянский, А. В. Навроцкий, И. А. Новиков // Известия ВолгГТУ. – 2008. – № 1. – С. 160.
6. Яковлева, И. М. К вопросу об устойчивости эмульсий акриламида типа вода-масло / И. М. Яковлева, Г. А. Симакова, И. А. Грицкова [и др.] // Коллоидный журнал. – 1991. – № 5. – С. 955–961.
7. Graillat, C. Mechanism, kinetics and modelling of the inverse-microemulsions polymerization of acrylamide/ C. Graillat, C. Pichot, A. Guyot [et al.] // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Part A. – 1986. – V. 24. – № 3. – P. 427.
8. Куренков, В. Ф. Инверсионная эмульсионная полимеризация акриламида в водно-толуольной смеси / В. Ф. Куренков, Т. М. Осипова, Е. В. Кузнецова // Высокомолекулярные соединения. – 1978. – Т. B20. – С. 647.
9. Leong, J. S. Inverse microemulsion polymerization / J. S. Leong, F. J. Candan // Phys. Chem. – 1982. – V. 86. – P. 2086.
10. Vanderhoff, J. W. Polymerization and Polycondensation Processes / J. W. Vanderhoff, F. V. DiCefano, M. S. El-Aasser // J. Dispersion sci. and technol. – 1984. – V.O. – № 34. – P. 323.
11. Candau, F. Inverse microemulsion polymerization / F. Candau, Y. S. Leong, R. M. Filch // J. Polymer sci. Polymer Chem. Ed. – 1985. – V. 23. – № 1. – P. 193.
12. Громов, В. Ф. Полимеризация акриламида в концентрированных водных растворах и двухфазных системах / В. Ф. Громов, А. П. Шейнкер, П. М. Хомиковский // Высокомолекулярные соединения. – 1974. – Т. A16. – С. 365–367.
13. Громов, В. Ф. Эмульсионная полимеризация акриламида / В. Ф. Громов, Т. О. Османов, И. В. Глазкова // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1988. – Т. 30. – № 6. – С. 1164.
14. Куренков, В. Ф. Инверсионная эмульсионная полимеризация акриламида в водно-толуольной смеси / В. Ф. Куренков, Т. М. Осипова, Е. В. Кузнецов // ВМС. Сер. Б. – 1978. – Т. 20. – № 9. – С. 647.

V. M. Orlyanskiy, A. V. Navrotsky, M. A. Orlyanskiy, I. A. Novakov

KINETIC REGULARITIES OF ACRYLAMIDE FREE RADICAL POLYMERIZATION IN INVERSE EMULSION AND THE STABILIZATION CHARACTERISTICS OF SUCH EMULSIONS

Volgograd State Technical University

Abstract. The surface properties of surfactant (esters of sorbitan and oleic acid) at the solution of acrylamide – toluene were studied. The kinetics of acrylamide emulsion polymerization in inverse emulsions with the using of potassium persulfate and laurox as an initiator. mineral oil “VMGZ” as a dispersion medium and sorbitandioleat as an emulsifier was investigated. The reaction order for initiator was calculated. The reaction order differences between the polymerization in the presence of "water soluble" and "oil-soluble" initiators were shown. The influence of sodium chloride content on the polymerization kinetic parameters was determined.

Keywords: acrylamide, kinetics, inverse emulsion, sorbitandioleat.

УДК 532.584.013.4:541.182.023

Ж. Н. Малышева, Ю. С. Зубрева, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков

КОМПОЗИЦИИ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ
ДЛЯ ДЕСТАБИЛИЗАЦИИ ДИСПЕРСИЙ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: phanchem@vstu.ru

Исследованы кинетические закономерности флокуляции каолиновой суспензии бинарными и тройными композициями катионных полиэлектролитов. Изучены гранулометрические характеристики образующихся флокул и их плотности. Показано, что большинство смесей полиэлектролитов обладают синергетическим действием. Предложено использовать композиции катионных полиэлектролитов для регулирования структуры флокул.

Ключевые слова: катионные полиэлектролиты, кинетика, суспензия каолина, флокуляция.

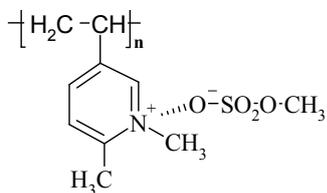
В настоящее время значительный интерес к изучению полиэлектролитов вызван их широким применением в качестве флокулянтов для очистки сточных вод и обезвоживания осадков. При изучении процессов дестабилизации дисперсий несомненный интерес представляет исследование агрегирующей способности водорастворимых катионных полиэлектролитов (КПЭ) [1–3]. При этом использование композиций КПЭ может способствовать повышению эффективности флокуляции [4–7].

Настоящая работа является продолжением систематических исследований устойчивости водных каолиновых дисперсий по выявлению наиболее эффективных флокулирующих реагентов. Целью работы является изучение особенностей агрегирующей способности двух- и трехкомпонентных композиций КПЭ на основе анализа кинетической устойчивости модельной водной каолиновой суспензии.

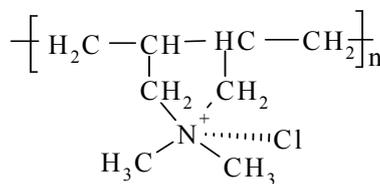
В качестве основных параметров полиэлектролитов, способствующих эффективному флокулообразованию, является наличие в макромолекуле заряда, противоположного по знаку заряду поверхности частиц дисперсной фазы.

Кроме того, необходима достаточная длина макромолекулярной цепи, при которой происходит одновременная адсорбция макромолекулы на поверхностях различных частиц (механизм мостикообразования) с последующими формированиями агрегатов частиц – флокул. Состояние поверхности частиц при адсорбции макромолекул в значительной степени влияет на прочность контактов между ними и, как следствие, на формирование пространственной структуры флокул. Авторами показано, что задачу регулирования структуры флокул можно решать применением композиций некоторых катионных полиэлектролитов [5, 7].

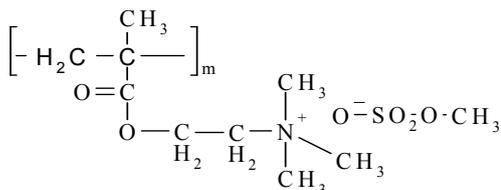
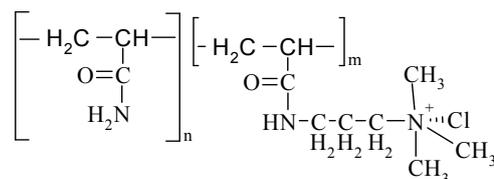
В качестве индивидуальных флокулянтов использовали промышленно выпускаемые водорастворимые образцы катионных полиэлектролитов: поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфат (А); поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид (В); поли-N,N,N-триметиламино-этилметакрилат метилсульфат (С, Е); сополимер акриламида с N,N,N-триметилпропилакриламидаммоний хлоридом (D), свойства которых изучены и для которых выявлена высокая активность в процессах флокуляции.



А (КФ-91)



В (ВПК-402)

С ($M_n=4,0 \cdot 10^6$), Е ($M_n=7,0 \cdot 10^6$) (КФ-99)

D (Praestol-650)

При коагуляции мелких частиц оптическая плотность системы растет, так как, согласно уравнению Релея, растет объем агрегата, пропорциональный объему первоначальных частиц в агрегате. При коагуляции крупных частиц, в отличие от релеевских, оптическая плотность системы будет уменьшаться. Для таких систем теория коагуляции дает следующую формулу расчета кинетических параметров [9]:

$$D = D_0 \cdot \left(1 + \frac{\tau}{\theta}\right)^{-1/3}, \quad (1)$$

где θ – время половинной осаждения; D – оптическая плотность системы при времени τ ; D_0 – оптическая плотность до начала коагуляций.

Исследования флокуляции в присутствии указанных полиэлектролитов и их смесей проводили на модельной водной суспензии каолина (марки КСД со средним размером частиц 18 мкм и концентрацией дисперсной фазы 0,8 масс %). Кинетику осаждения изучали турбидиметрическим методом. Оптическую плотность D измеряли на спектрофотометре «UNICO 1201» («United Products&Instruments Inc.», США) после перемешивания с флокулянтами со скоростью 100 об/мин в течение 1 минуты. Скорость осаждения определяли по кинетическим кривым изменения оптической плотности и рассчитывали по наклону начального прямолинейного участка кривых как $\left(-\frac{dD}{d\tau}\right)_{\tau \rightarrow 0}$.

Размеры и формы флокул определяли методом оптической микроскопии (ОМ) [12,10]. Для количественной оценки полидисперсности системы использовали коэффициент полидисперсности K_p :

$$K_p = \frac{R_n}{R_m}, \quad (2)$$

где R_n и R_m – среднечисленный и среднемассовый радиусы частиц.

Степень агрегации α_s находили из соотношения среднеповерхностных размеров флокул в присутствии флокулянтов (R_s) и в их отсутствии (R_s^0) [13,14]:

$$\alpha_s = \frac{R_s}{R_s^0}. \quad (3)$$

Коэффициент формы ψ , необходимый для дальнейшего определения плотности флокул, рассчитывали по формуле [15, 16]:

$$\psi = \frac{R_m^2}{R_s^2}. \quad (4)$$

Плотность образующихся флокул ρ_F с учетом фактора формы ψ определяли из уравнения Стокса [16, 17]:

$$\rho_F - \rho_0 = \frac{9 \cdot \eta \cdot V_s}{2 \cdot g \cdot R_s^2 \cdot \psi^{3/2}}, \quad (5)$$

где ρ_0 – плотность дисперсионной среды; V_s – начальная скорость осаждения; g – ускорение свободного падения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические данные при исследовании флокуляции суспензии каолина представлены в табл. 1. Определение кинетических закономерностей флокуляции дисперсий полиэлектролитами является важным с научной и особенно с практической точки зрения. Это связано с необходимостью управления в производственных условиях флокуляцией во времени, а также с возможностью разрабатывать практически важные рекомендации для оптимизации производственного процесса. В табл. 1 приводятся начальные скорости осаждения, соответствующие начальным участкам кинетических кривых [4]. В общем случае кривые имеют два участка – быстрого и медленного осаждения частиц, причем эффективность осветления определяется скоростью осаждения на первом участке. В работе Г. В. Гандуриной [18] для математического описания процесса флокуляции предложено использовать именно первый линейный участок кинетических кривых.

Из данных таблицы видно, что начальные скорости изменения оптической плотности дисперсии каолина резко возрастают в присутствии всех флокулянтов. Наибольшее возрастание скоростей осаждения наблюдается при использовании композиций полиэлектролитов, причем для тройных композиций эти значения несколько выше, чем для бинарных систем. В таблице приводится и другая кинетическая характеристика – время половинного осаждения « θ », рассчитанная на основании уравнения (1) [11]. Очевидно, что наилучшим действием будет обладать та флокулирующая система, которая имеет минимальное значение « θ ». Таким условиям в большей мере отвечают тройные композиции катионных полиэлектролитов (рис. 1).

Таблица 1

Скорости осаждения суспензии каолина различными флокулирующими системами

Флокулирующая система	$-(dD/dt)_{t \rightarrow 0} \cdot 10^2, c^{-1}$	θ, c	Флокулирующая система	$-(dD/dt)_{t \rightarrow 0} \cdot 10^2, c^{-1}$	θ, c
Концентрация флокулирующей добавки 1 мг/л			Концентрация флокулирующей добавки 0,75 мг/л		
A	13,0	4,68	A	11,0	5,42
B	5,0	15,94	B	5,0	9,51
C	12,0	2,11	C	17,8	1,17
D	16,0	1,22	D	15,0	1,42
E	14,0	1,53	E	14,0	1,66
A-E*	16,5	2,66	A-D*	16,0	2,58
A-D*	18,5	1,56	B-D*	12,0	3,94
B-E*	11,5	0,83	D-E*	16,5	1,16
B-D*	14,0	6,46	D-C*	17,5	1,06
D-E*	18,0	0,68			
D-C*	14,5	1,60			
A-D-E**	18,2	0,71	A-D-E**	18,2	0,81
A-D-C**	18,0	0,68	A-D-C**	17,2	1,14
A-B-C**	19,2	0,38	A-B-C**	18,5	0,69
			D-E-C**	19,0	0,52

Примечание. Скорость осаждения 0,8 %-ной каолиновой суспензии $1,0 \cdot 10^{-2} c^{-1}$: * – соотношение реагентов в композиции 0,5:0,5; ** – соотношение реагентов в композиции 0,33:0,33:0,33.

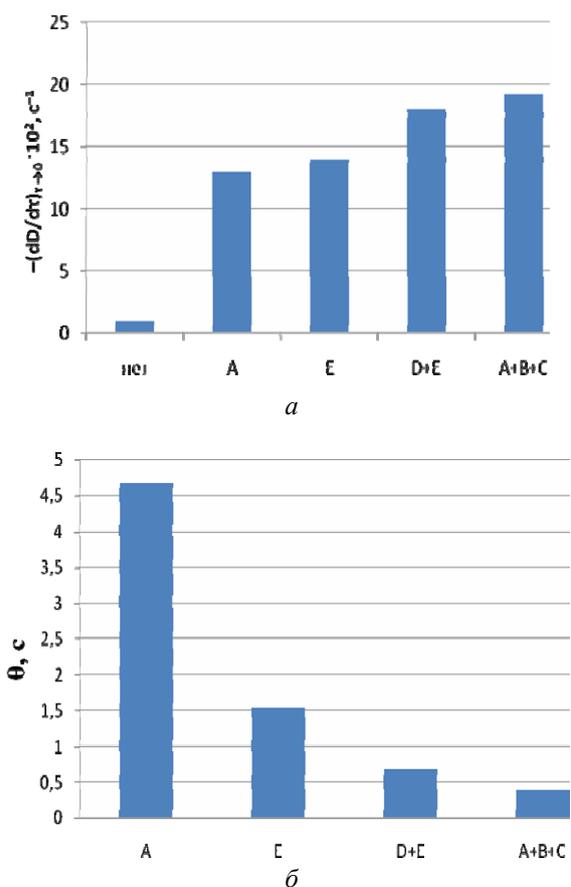


Рис. 1. Скорости осаждения (а) и время половинного осаждения (б) суспензии каолина катионными полиэлектролитами. Концентрация флокулирующих систем – 1 мг/л

Применение комплексных реагентов требует правильного выбора общей суммарной концентрации компонентов и определенного соотношения между ними. Для этого надо изучить концентрационные зависимости скорости осаждения индивидуальными компонентами, которые носят достаточно сложный характер и отвечают чередованию зон устойчивого и неустойчивого состояния системы. В качестве примера на рис. 2 приведены концентрационные зависимости для компонентов А и С. Как видно, максимумы и минимумы на этих кривых не совпадают. В общем случае на таких кривых можно условно выделить четыре области, соответствующие разным концентрациям полиэлектролита и отвечающие определенным механизмам стабилизации или дестабилизации (флокуляции) дисперсной системы (рис. 3). В первой области после добавления полиэлектролита в дисперсную систему происходит адсорбция макромолекул на поверхностях частиц и при малых концентрациях ВМС наблюдается мостичная флокуляция. Вторая область отвечает стерической стабилизации, которая наблюдается при заполнении адсорбционного слоя на поверхности частиц и возникновении структурно-механического фактора стабилизации системы. Третья область – вытеснительная флокуляция. Она возможна при выдавливании слабо адсор-

бированных макромолекул с поверхностями частиц дисперсной фазы при увеличении концентрации полиэлектролита. Четвертая область – область вытеснительной стабилизации, которая связана с образованием структур при большой концентрации полиэлектролита. При этом в системе образуется структурная сетка полимера, в которой закрепляются частицы дисперсной

фазы. Такого типа зависимости (рис. 3) характерны для большинства флокулянтов [19].

Для определения соотношения компонентов в бинарных системах изучали скорости осаждения в зависимости от массовых долей ω компонентов в смеси и по положению максимума определяли оптимальное соотношение между катионными полиэлектролитами при данной суммарной концентрации композиции, как это описано в работах [6, 7].

Определять оптимальное соотношение компонентов тройными смесями полиэлектролитов еще сложнее. Авторы пользовались треугольными диаграммами состояния, которые представляли собой графические модели флокуляции трехкомпонентными флокулирующими системами, полученными на основе сложения концентрационных зависимостей скоростей осаждения для индивидуальных компонентов. На них имеются проекции сечения, отвечающие определенным скоростям флокуляции (рис. 4). Пользуясь этой моделью, можно предсказать соотношения компонентов, при котором процесс флокуляции будет осуществляться с определенной скоростью, или найти скорость, которой будет соответствовать определенный состав флокулирующей добавки. Из треугольных диаграмм определяли область мак-

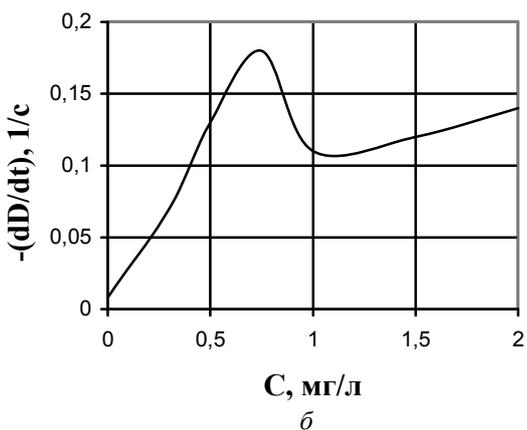
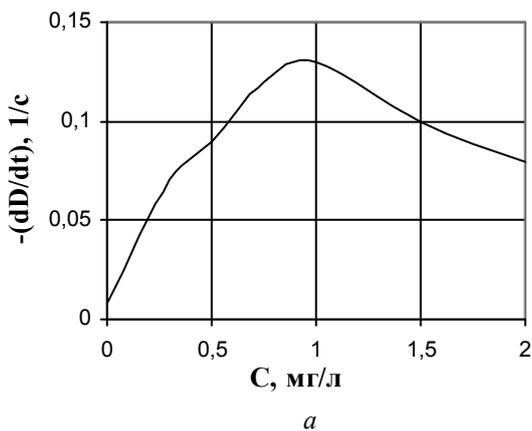


Рис. 2. Концентрационные зависимости скорости флокуляции для индивидуальных полиэлектролитов А (а) и В (б)

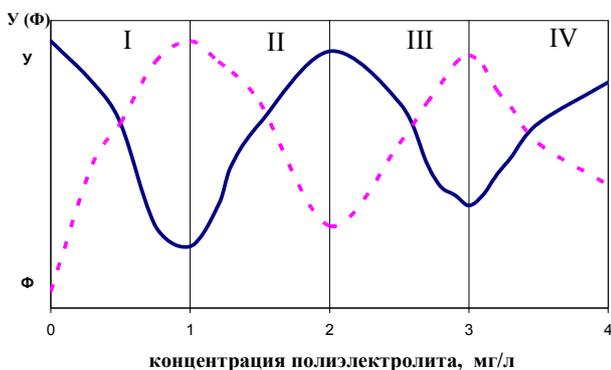


Рис. 3. Области устойчивости (У) и флокуляции (Ф) дисперсной системы при разных концентрациях полиэлектролита: I – мостижная флокуляция; II – стерическая стабилизация; III – вытеснительная флокуляция; IV – вытеснительная стабилизация

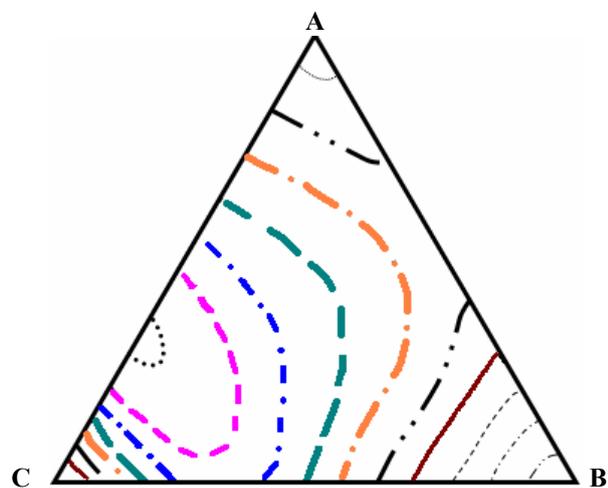


Рис. 4. Графическая модель скоростей осаждения каолиновой суспензии в присутствии тройных флокулирующих систем (суммарная концентрация флокулянтов $C_{\phi} = 1,0$ мг/л):

.....	0,21	—————	0,15
-----	0,20	-----	0,14
- . - . - .	0,19	-----	0,13
-----	0,18	-----	0,12
-----	0,17	-----	0,11
.....	0,16		

Таблица 2

Максимальные скорости осаждения для двух- и трехкомпонентных флокулирующих систем (суммарная концентрация флокулянтов $C_{\phi}=1,0$ мг/л)

Флокулирующая система	Скорость осаждения $V_s \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$		Состав системы (область синергизма)
	эксперимент	расчет	
A-E (0,5:0,5)	16,5	18,0	A (E)=0,5
D-E (0,4:0,6)	18,0	21,0	D (E)=0,5
A-D (0,5:0,5)	18,5	21,5	A=0,4 D=0,6
A-B-C (0,3:0,1:0,6)	19,2	21,0	A>0,29 B<0,09 C>0,62
A-D-E (0,2:0,3:0,5)	18,2	21,8	E>0,28 D>0,21 A>0,14
A-D-C (0,2:0,2:0,6)	18,0	21,2	A>0,10 D>0,14 C>0,49

максимально возможных скоростей осаждения и, внутри нее выбирался состав трехкомпонентной композиции ПЭ. Для нее находили экспериментально скорости флокуляции и сравнивали с расчетными (табл. 2). Сопоставление экспериментальных данных для двух- и трехкомпонентных смесей КПЭ с их прогнозируемыми величинами показало достаточно хорошее совпадение.

Таким образом, на основе изучения скоростей осаждения каолиновой суспензии можно сделать вывод, что композиции катионных полиэлектролитов при определенном соотношении компонентов характеризуются лучшими флокулирующими свойствами, чем индивидуальные полиэлектролиты. Это свидетельствует о проявлении синергетического эффекта при флокуляции смесями одноименно заряженных полиэлектролитов.

С целью выяснения причин повышенной агрегирующей способности смесей полиэлектролитов несомненный интерес представляет изучение гранулометрических характеристик системы – размеров образующихся флокул, а также их плотности. Эти характеристики в значительной мере определяют скорость седиментации и прочность флокул. Определение гранулометрического состава сфлуктурированных частиц в методе ОМ основывается на кинетических закономерностях флокуляции, так как отбор проб суспензии должен проводиться через определенное время после добавления флокулянта и отвечать условиям формирования наиболее крупных флокул. Авторы в опытах для изучения брали каплю суспензии из середины общего объема через 1 минуту после добавления флокулянта. Суспензия при этом постоянно перемешивалась со скоростью 100 об/мин. Были измерены в присутствии смесей полиэлектролитов методом ОМ размеры флокул, степени

Таблица 3

Характеристики флокул суспензии каолина в присутствии флокулянтов

Флокулирующая система	Размеры $R_s \cdot 10^5, \text{м}$	K_p	α_s	ψ	$\rho, \text{кг/м}^3$
Нет (0,8 %-ная суспензия)	1,8	0,61	1,0	1,30	1210
Каолин + А	30,0	0,20	16,6	1,80	1032
Каолин + В	7,6	0,20	4,2	1,80	1080
Каолин + С	11,3	0,14	6,3	2,60	1055
Каолин + D	31,7	0,17	17,6	1,75	1030
Каолин + смеси флокулянтов ($C_{\phi}=1$ мг/л при соотношении компонентов 0,5:0,5 и 0,33:0,33:0,33 для бинарных и тройных систем соответственно)					
Каолин + (A-B)	12,0	0,18	6,6	1,60	1262
Каолин + (A-C)	14,0	0,17	7,7	1,58	1320
Каолин + (B-C)	18,9	0,19	10,5	1,40	1210
Каолин + (A-D)	30,5	0,20	17,0	1,39	1105
Каолин + (D-E)	31,0	0,18	17,2	1,37	1100
Каолин + (A-B-C)	17,0	0,13	9,4	1,34	1342
Каолин + (A-D-E)	32,0	0,15	17,7	1,35	1300
Каолин + (A-D-C)	28,0	0,14	15,5	1,38	1315

агрегации частиц, параметры, характеризующие форму флокул (факторы формы), а также их плотности, и проведено сравнение с аналогичными характеристиками для индивидуальных КПЭ (табл. 3). Как видно из таблицы, для смесей полиэлектролитов плотности флокул оказываются выше, причем размеры флокул также несколько возрастают. В некоторых случаях образуются флокулы меньших размеров, но они оказываются более плотными и компактными. Это приводит к большей скорости их осаждения и обеспечивает повышенный флокулирующий эффект, по сравнению с индивидуальными полиэлектролитами.

Выявленный синергизм флокулирующего действия смесями КПЭ можно объяснить тем, что при использовании полиэлектролитов различного химического строения в процессе флокуляции проявляется эффект термодинамической несовместимости адсорбированных цепей макромолекул, в результате которого происходит их сжатие, блокировка части гидрофильных солевых групп и вытеснение воды из поверхностного слоя. Это приводит к увеличению гидрофобности поверхности частиц и внутреннего объема флокул, что делает их более плотными и увеличивает скорость их осаждения. Таким образом, можно влиять на уплотнение структуры флокул составлением композиций из полиэлектролитов.

Выводы

1. В результате изучения агрегирующей способности бинарных и тройных смесей КПЭ для большей части композиций был обнаружен эффект синергизма.

2. Установлено, что проявление синергетического эффекта является специфическим и находится в зависимости от природы составляющих ПЭ.

3. Высказано предположение о возможности регулирования структуры флокул при использовании композиций КПЭ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Навроцкий, А. В.* Изучение флокулирующего действия катионных полиэлектролитов методами дисперсионного анализа / А. В. Навроцкий, С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, С. М. Макеев // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – № 12. – С. 1940–1944.
2. *Навроцкий, А. В.* Формирование флокул и осадков в присутствии катионных полиэлектролитов / А. В. Навроцкий, С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65. – № 3. – С. 368–373.
3. *Навроцкий, А. В.* Влияние pH среды на флокуляцию дисперсий пиридиниевыми полиэлектролитами / А. В. Навроцкий, С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, Ю. В. Шулевиц // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65. – № 6. – С. 822–826.
4. *Малышева, Ж. Н.* Кинетика флокуляции суспензии каолина катионными полиэлектролитами / Ж. Н. Малышева, С. С. Дрябина, А. В. Навроцкий, Р. Мохарам // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2004. – С. 128–133. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 2).
5. *Дрябина, С. С.* Особенности формирования флокул и осадков в присутствии бинарной смеси полиэлектролитов / С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, А. В. Навроцкий, Р. Мохарам // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 7. – С. 1169–1173.
6. *Дрябина, С. С.* Флокулирующие свойства бинарных смесей катионных полиэлектролитов / С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, А. В. Навроцкий, Р. Мохарам // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – С. 104–109. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 1).
7. *Новаков, И. А.* Закономерности флокуляции водных каолиновых дисперсий бинарными композициями катионных полиэлектролитов / И. А. Новаков, С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, А. В. Навроцкий // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71. – № 1. – С. 94–100.
8. *Зоннтаг, Г.* Коагуляция и устойчивость дисперсных систем / Г. Зоннтаг, К. Штрэнге. – Л.: Химия, 1973. – 451 с.
9. *Баранова, В. И.* Расчеты и задачи по коллоидной химии: учеб. пособие для хим.-технолог. спец. вузов / В. И. Баранова, Е. Е. Бибик, Н. М. Кожевникова. – М.: Высшая школа, 1989. – 288 с.
10. *Малышева, Ж. Н.* Теоретическое и практическое руководство по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы»: учеб. пособие / Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков / ВолгГТУ. – 2-е изд., доп. – Волгоград, 2008. – 344 с.
11. *Фролов, Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 463 с.
12. *Воюцкий, С. С.* Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / С. С. Воюцкий, Р. М. Панич. – М.: Химия, 1974. – 224 с.
13. *Баран, А. А.* Флокуляция суспензии каолина катионными полиэлектролитами / А. А. Баран, Д. Грегори // Коллоидный журнал. – 1996. – Т. 58. – № 1. – С. 13–18.
14. *Малышева, Ж. Н.* Изучение устойчивости водных суспензий каолина в присутствии флокулянтов и коагулянтов / Ж. Н. Малышева, С. С. Дрябина, С. М. Макеев, А. В. Навроцкий // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1999. – С. 126–133. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 1).
15. *Мягченков, В. А.* Полиакриламидные флокулянты / В. А. Мягченков, А. А. Баран, Е. А. Бектуров, Г. В. Булидорова. – Казань: Казанский государственный технологический университет, 1998. – 288 с.
16. *Ivanauskas, A.* Zur modelierung des flockungsprozesses / A. Ivanauskas, K. Muhle, K. Domasch. – Leipzig: VEB Deutscher Verlar fur Grundstoffindustrie, 1985. – S. 47.
17. *Ivanauskas, A.* Zur modelierung des flockungsprozesses / A. Ivanauskas, K. Muhle, K. Domasch. – Leipzig: VEB Deutscher Verlar fur Grundstoffindustrie, 1985. – S. 82.
18. *Гандурина, Л. В.* Очистка сточных вод с применением синтетических флокулянтов / Л. В. Гандурина. – М.: ДАР/ВОДГЕО, 2007. – 198 с.
19. *Неппер, Д.* Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами / Д. Неппер. – М.: Мир, 1986. – 487 с.

Zh. N. Malysheva, U. S. Zubreva, A. V. Navrotskiy, I. A. Novakov

CATIONIC POLYELECTROLYTE COMPOSITIONS FOR DESTABILIZATION OF DISPERSIONS

Volgograd State Technical University

Abstract. Has been researched kinetic regularities of kaolin suspension flocculation in the presence of binary and triple cationic polyelectrolyte compositions. Grain-size characteristics and density of floccules has been studied. It is shown that most of polyelectrolyte mixtures have synergetic action. Has been suggested to use cationic polyelectrolyte compositions for regulate structures of floccules.

Keywords: cationic polyelectrolyte, kinetics, kaolin suspension, flocculation.

УДК 678-419

A. B. Навроцкий, С. Г. Кришталь, Е. Г. Кришталь

МОДИФИКАЦИЯ НАТРИЕВОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА ПОЛИ(ДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЯ) ХЛОРИДОМ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: navrotskiy@vstu.ru

Получены органоглины путем катионного обмена ионов натрия натриевого монтмориллонита на ионы ПАВ с одной алкильной цепью (цетилтриметил аммоний бромид), соль с четвертичным атомом азота (диаллиламмония хлорид) в водном растворе и соль с заряженным четвертичным атомом азота (полидиаллиламмония) хлорид. Термический дифференциальный метод показал, что органоглины, полученные с содержанием поли(диаллиламмония) хлорида, имеют лучшую термическую стабильность, чем образцы, полученные с ПАВ. Количество органического компонента в таких органосиликатах составляет 12 масс.%.
Ключевые слова: органоглины, поли(диаллиламмония) хлорид, органосиликаты, монтмориллонит.

Наноккомпозит – продукт сочетания хотя бы двух разнородных материалов с выраженной границей раздела между ними, причем один из них должен иметь нанометровые размеры (1–100 нм) не менее чем в одном направлении. Расстояния между сетками и слоями, образованными полимерными и неорганическими ингредиентами, так же должны иметь нанометровые размеры. Другими словами, полимерный наноккомпозит – двухфазный материал, в котором органическая и неорганическая фазы распределены друг в друге на наноуровне [1]. Наноккомпозиты проявляют, как правило, синергизм свойств исходных компонентов, они отличаются повышенной механической прочностью и термостабильностью, обеспечивают оптимальный теплоперенос, сильно снижают коэффициенты диффузии различных газов [2].

Важным классом наноккомпозитов являются органоимодифицированные слоистые силикаты, которые обладают уникальными физико-механическими свойствами [3].

Чаще всего для получения рассматриваемых наноккомпозитов применяют слоистые природные силикаты – смектиты (или смектитовые глины). Это очень распространенные минералы, к числу которых относят монтмориллонит (ММТ) со структурой типа слюды [4].

Существует множество способов получения наноккомпозитных материалов. Наиболее распространены три основных метода: 1) золь-гель-метод; 2) интеркаляция полимеров и наночастиц в слоистые структуры (включая полимеризацию *in situ*) с использованием подходов, принятых в химии кристаллических структур (системы “гость-хозяин”); 3) сочетание процессов полимеризации и формирования наноразмерных частиц (НРЧ), обеспечивающее гомогенное диспергирование неорганического компонента (часто являющегося специфическим наполнителем) в полимерной матрице [5].

Модификация поверхности глины позволяет, во-первых, разрушить агломераты, образованные в результате слипания отдельных кристаллитов слоевого силиката. Во-вторых, сформировать в результате адсорбции ПАВ органофильные слои, снижающие поверхностную энергию на границе раздела фаз и тем самым способствующие проникновению в межплоскостные пространства глины полимерных цепей. В-третьих, достичь такого уровня адгезионного взаимодействия на поверхности наполнителя, который необходим для создания высоких физико-механических характеристик конечного материала.

В отличие от традиционно используемых низкомолекулярных четвертичных аммониевых солей, полимерные четвертичные аммониевые соли обладают более высокой термостабильностью, достигающей 500 К [4] и, помимо этого, проявляют ингибирующее действие на процессы окислительной деструкции за счет блокировки соединений [6]. Это обеспечивает использование органомодифицированных глин в процессах переработки пластмасс (экструдирование, литье под давлением пр.)

Цель работы – изучение возможности использования в качестве модификаторов слоистых силикатов полимерных аналогов четвертичных аммониевых солей (ЧАС) – алкил полимерных четвертичных аммониевых солей (ПЧАС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве глинистого минерала использовали слоистый силикат класса смектитов – природная глина натриевый монтмориллонит с емкостью катионного обмена 60 мг-экв/100 г глины. Модификаторами глины являлись цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), диаллилдиметиламмоний хлорид (ДАДМАХ), поликатионный полимер ВПК-402 (полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ДАДМАХ)).

Суспензию ММТ готовили диспергированием Na-ММТ 2,5 г в 250 мл дистиллированной воды при комнатной температуре и интенсивном перемешивании в течение 24 ч. Модификацию глинистого минерала ММТ различными алкиламмониевыми ПАВ (ЦТАБ) проводили согласно методике, предложенной в работе [7].

Раствор ЦТАБ в воде с концентрацией 2×10^{-2} моль/л готовили при температуре (70–80 °С) при постоянном перемешивании. Затем горячий раствор модификатора в течении одной минуты добавляли заданными порциями к суспензии при перемешивании. Время достижения равновесия в системах составляло не менее двух суток.

Модифицированную глину фильтровали через бумажный фильтр на воронке Бюхнера и промывали 500 мл дистиллированной воды.

Сорбцию ДАДМАХ на ММТ проводили аналогичным образом. Раствор ДАДМАХ 5,963 г (65 %) вносили в колбу и доводили до 100 мл дистиллированной водой; концентрация раствора составляла 2×10^{-2} моль/л. Сорбцию ДАДМАХ на ММТ проводили аналогичным образом. Раствор ДАДМАХ 6,921 г (56 %) вносили в колбу и доводили до 100 мл дистилли-

рованной водой; концентрация раствора составляла 2×10^{-2} моль/л.

Метод последовательной модификации заключается в модификации ММТ сначала ДАДМАХ, затем ДДЦСН (додецилсульфат натрия). На первой стадии готовили 1 %-ный раствор глины в дистиллированной воде. Рассчитанное количество ДАДМАХ растворяли в воде при постоянном перемешивании. Затем раствор модификатора порциями по 3 мл добавляли в 6 цилиндров по 250 мл водной суспензии глины с емкостью катионного обмена (КОЕ) 0,6, в другие 6 цилиндров порциями по 5 мл (1 КОЕ) и в остальные 6 цилиндров по 10 мл модификатора (2 КОЕ) при перемешивании в течение суток с температурой 20–25 °С.

На второй стадии готовили раствор ДДЦСН (додецилсульфат натрия); 12,825 г ДДЦСН растворяли в 150 мл воды в течении 24 часов при температуре 60 °С, концентрация раствора составляла 0,3 моль/л. Далее к суспензии модифицированной на первой стадии глины порциями добавляли рассчитанное количество ДДЦСН. Температура суспензии 20–25 °С. Далее суспензию модифицированной глины снова выдерживали без перемешивания при комнатной температуре в течение 3 суток.

Модифицированную глину фильтровали через бумажный фильтр на воронке Бюхнера и промывали 500 мл дистиллированной воды.

Дериватографические исследования проведены с использованием дериватографа в динамическом режиме в диапазоне 20–800 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Взаимодействие монтмориллонита с ЧАС приводит к снижению устойчивости водной суспензии ММТ.

Данные по степени расслоения приведены на рис. 1, 2. Степенью расслоения является отношение объема осадка к общему объему суспензии по прошествии тридцатиминутного отстаивания полученной смеси после добавления последнего модификатора. По истечении 30 минут отстаивания в суспензии наступает равновесие и высота осадка не изменяется. При обработке суспензии исходной глины цетилтриметиламмонием бромидом разделение суспензии сопровождается коагуляцией с образованием крупных агломератов, при больших добавлениях ЦТАБ осадок становился плотнее, а частицы крупнее.

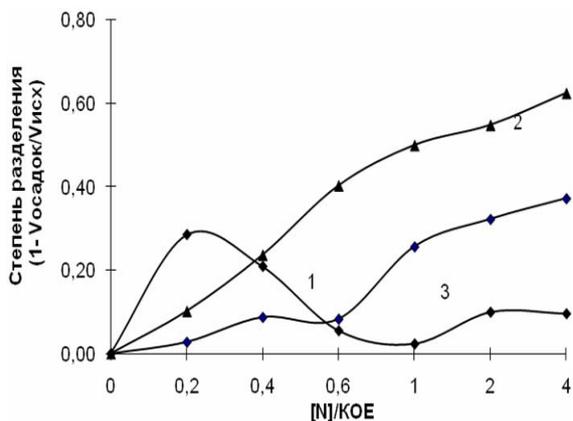


Рис. 1. Зависимость степени разделения от количества модификатора по отношению к КОЕ глины:
1 – ДАДМАХ/(0,5 КОЕ)ДДЦСН/ММТ; 2 – ЦТАБ/ММТ;
3 – ДАДМАХ/ММТ

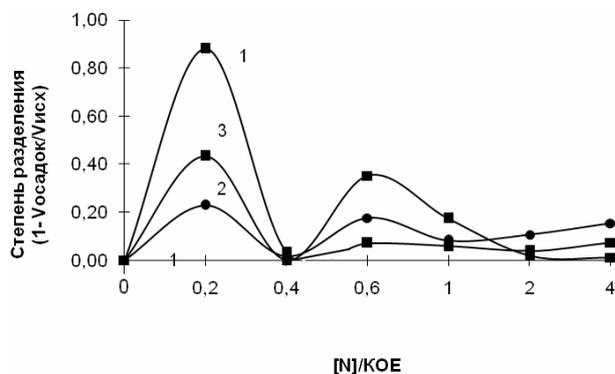


Рис. 2. Зависимость степени разделения от количества модификатора по отношению к КОЕ глины:
1 – ДАДМАХ/ММТ; 2 – ДАДМАХ/(1 КОЕ)ДДЦСН/ММТ;
3 – ДАДМАХ/(2 КОЕ)ДДЦСН/ММТ

Аналогичным образом ведут себя суспензии, обработанные мономером ВПК (ДАДМАХ), с небольшой разницей по высоте осадка конечной смеси. В случае же добавления ВПК в исходную суспензию глины расслоение суспензии не наблюдается при любых концентрациях добавляемого ВПК, суспензия образует стабильную гелевую структуру.

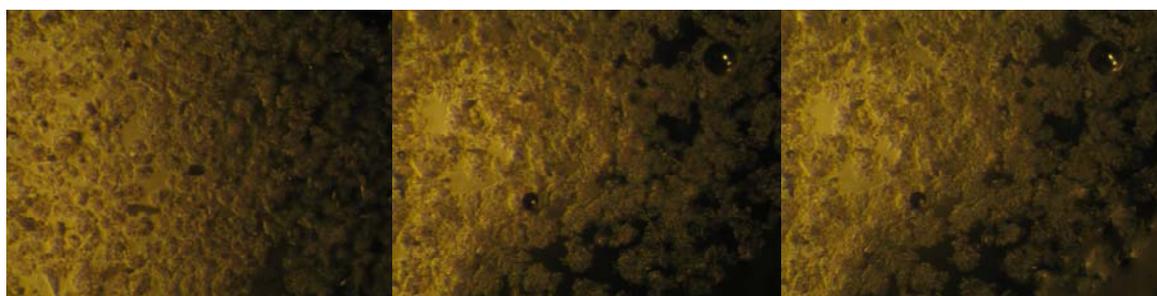
Обработывая исходную суспензию ВПК с последующей модификацией ДДЦСН, во всех случаях при добавлении ДДЦСН до 0,4КОЕ происходит частичное расслоение суспензии, при 0,4КОЕ образуется суспензия со стабильной гелевой структурой, а при добавлении свыше 0,4КОЕ и до 0,6 от КОЕ глины происходит снова частичное расслоение смеси, сопровождающееся стабилизацией суспензии при добавлении модификатора свыше 2КОЕ.

Данные по микроскопическому анализу приведены в табл. 1. Коагуляция с образованием агломератов протекала лишь при модификации с ЦТАБ, причем значительных изменений в структуре суспензии и размерах частиц не наблюдается при добавлении больших количеств ЦТАБ. В других случаях при добавлении ДАДМАХ и полиДАДМАХ, а также полиДАДМАХ/ДДЦСН образуется гелевая структура (рис. 3), что делает подсчет частиц невозможным.

Таблица 1

Данные микроскопии образцов глины, обработанных ЦТАБ

Показатель	Количество модификатора ЦТАБ 0,6КОЕ	Количество модификатора ЦТАБ 1КОЕ	Количество модификатора ЦТАБ 1,5КОЕ
Среднечисленный радиус $r_n \cdot 10^{-4}$, м	7,74	5,95	7,90
Среднеповерхностный радиус $r_s \cdot 10^{-4}$, м	15,16	10,71	14,78
Среднемассовый радиус $r_m \cdot 10^{-4}$, м	19,37	15,74	19,06
Коэффициент полидисперсности, k_n	0,3997	0,3779	0,4142



[] – 0,156 мм [масштаб 1:64].

а

б

в

Рис. 3. Микрофотография суспензии:
а – (1 КОЕ)ДАДМАХ/ММТ; б – (1 КОЕ) ДАДМАХ/ММТ; в – (1 КОЕ) ДАДМАХ/(1 КОЕ)ДДЦСН/ММТ

Данные ДТА исходного и модифицированного ММТ, предварительно отмытых водой и высушенных до постоянной массы при температуре 100 °С, свидетельствуют о том, что в начале нагревания до 120 °С выделяется сорбированная вода из межслоевого пространства ММТ-частиц. Привитые поличетвертичные аммониевые соли (ПЧАС) 0,4:0,6:2 по отношению к КОЕ необратимо связаны и устойчивы до температуры 200 °С, после чего наблюдается экзотермический пик, характерный для раз-

ложения ПЧАС. Образец 1КОЕ ПолиДАДМАХ (ВПК) показал устойчивость в интервале температур до 220 °С, далее наблюдалось резкое изменение потери массы образца. В случае, когда модификатором выступал ЦТАБ (ПАВ), значительная потеря массы началась уже при 180 °С, что свидетельствует о меньшей термостабильности длинных алифатических цепей. Из кривых потери массы определено содержание ПЧАС в органомодифицированном бентоните, составляющее 10 масс.% (табл. 2).

Таблица 2

Температура начала разложения и потери массы образцов

Показатель	$T_{н.р.}$	Δm_1	Δm_2	Теоретическое значение массы модификатора в образце
Исходная глина	-	-	-	-
ВПК 2КОЕ	200	4,03	8,87	15,5
Мономер ВПК 0,6КОЕ	220	1,62	4,84	4,65
ВПК/ПАВ (2КОЕ/2КОЕ)	170	5,65	10,48	49,7
ВПК/ПАВ (1КОЕ/1КОЕ)	180	2,43	6,46	24,8
ВПК/ПАВ (0,6КОЕ/0,6КОЕ)	180	3,08	6,15	14,91
ВПК 0,6КОЕ	220	2,42	5,64	4,65
ВПК 1КОЕ	220	0,81	4,84	7,75
ВПК 0,4КОЕ	220	1,6	3,97	3,1
ЦТАБ (0,6КОЕ)	200	2,43	7,26	5,25

Примечание. $T_{н.р.}$ – температура начала разложения органической составляющей образца, Δm_1 – потеря массы от температуры начала разложения до 300 °С, Δm_2 – потеря массы от температуры начала разложения до 500 °С

Самыми неустойчивыми оказались образцы последовательной модификации ВПК(ДАДМАХ)/ПАВ(ДДЦСН), значительная потеря массы наблюдалась на всем протяжении эксперимента.

Термогравиметрическим методом исследовались образцы, обработанные ЦТАБ и ДАДМАХ с 0,6:1:2 КОЕ по отношению к глине. Образцы были предварительно отмыты водой и высушены до постоянной массы при температуре 100 °С. Каждый образец выдерживался в течении 5 ча-

сов при 210 °С и 230 °С. Данные эксперимента подтверждают, что глина модифицированная соединениями с алифатическими цепями, является менее термостабильной по отношению к глине, модифицированной ПЧАС. Также они показали, что органоглины, полученные с низким содержанием модификатора, имеют лучшую термическую стабильность, чем образцы, полученные с большей концентрацией модификатора (табл. 3).

Таблица 3

Данные термогравиметрического анализа образцов глины, обработанных ЦТАБ и полиДАДМАХ

Показатель	Потеря массы при 210 °С,%	Потеря массы при 230 °С,%
Количество модификатора ЦТАБ 0,6КОЕ	1,91	7,46
Количество модификатора ЦТАБ 1КОЕ	2,68	9,22
Количество модификатора ЦТАБ 2КОЕ	16,056	23,831
Количество модификатора ПолиДАДМАХ 0,6КОЕ	0	2,66
Количество модификатора ПолиДАДМАХ 1КОЕ	0	3,43
Количество модификатора ПолиДАДМАХ 2КОЕ	0	4,2

Выводы

Получены органо-неорганические композиты на основе слоистых силикатов с использованием ионогенных модификаторов – полимерной четвертичной аммониевой соли, ее мономера, катионного ПАВ, а также композиты последовательной модификации полимерной четвертичной аммониевой соли-анионного ПАВ. Изучены коллоидно-химические характеристики полученных органосиликатов. Термический дифференциальный метод показал, что органоглины, полученные с содержанием поли(диаллилдиметиламмония) хлорида, имеют лучшую термическую стабильность, чем образцы, полученные с ПАВ. Количество органического компонента в таких органосиликатах составляет 12 масс. %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Помогайло, А. Д.* Синтез и интеркаляционная химия гибридных органо-неорганических нанокompозитов / А. Д. Помогайло // *Высокомолекулярные соединения. Сер. С.* – 2006. – Т. 48. – № 7. – С. 1318–1351.

2. *Di Nardo, N. J.* Nanoscale Characterization of Surfaces and Interfaces / N. J. Di Nardo // *VCH.* – Weinheim, 1994. – P. 344–349.

3. *Russo, G. M.* Correlation between Rheological, Mechanical, and Barrier Properties in New Copolyamide-Based Nanocomposite Films / G. M. Russo, G. P. Simon, L. Incarnato // *Macromolecules.* – 2006. – № 39. – P. 3855–3864.

4. *Бурмистр, М. В.* Синтез, структура и коллоидно-химические свойства органо-неорганических нанокompозитов на основе слоистых силикатов и полимерных четвертичных аммониевых солей / М. В. Бурмистр, К. М. Сухой, Ю. П. Гомза // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2006. – Т. 4. – № 2. – С. 287–300.

5. *Максимов, Р. Д.* Механические свойства и влагопроницаемость полимерного нанокompозита на основе немодифицированной глины. Пластические массы / Р. Д. Максимов, С. Гайдуков, М. Калнинь, Э. Плуме. – № 2. – 2007. – С. 39–44.

6. *Wang, K. H.* Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites / K. H. Wang [et al] // *Polymer.* – 2001. – V. 42. – P. 9819–9826.

7. *Vuillaume, P. Y.* Ordered Polyelectrolyte “Multilayers”. 6. Effect of Molecular Parameters on the Formation of Hybrid Multilayers Based on Poly(Diallylammonium) Salts and Exfoliated Clay / P. Y. Vuillaume, K. Glinel, A. M. Jonas // *Chem. Mater.* – 2003. – № 15. – P. 3625–3631.

A. V. Navrotsky, S. G. Krishtal, E. G. Krishtal

MODIFICATION OF Na^+ -MONTMORILLONITE USING A POLY(DIALLYLDYMETILAMMONIUM) CHLORIDE

Volgograd State Technical University

Abstract. Organoclays were obtained by the cationic exchange of monoalkyl chain surfactant (cetyltrimethylammonium bromide), polymeric quaternary ammonium salt (poly(diallyldymetilammonium) chloride), monomeric quaternary ammonium salt (diallyldymetilammonium chloride) for sodium ions in an aqueous solution with Na-montmorillonite (Na-MMT). Differential thermal analysis showed that the organoclays prepared with poly(diallyldymetilammonium chloride) has better thermal stability than those prepared with cetyltrimethylammonium bromide. A quantity of organic component in such organosilicates is equal to 12 wt. %.

Keywords: organoclays, poly(diallyldymetilammonium) chloride, organosilicates, montmorillonite.

УДК 678.049.4

Ю. Л. Зотов, Н. А. Бутакова, К. В. Сидоров

ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ХЛОРПАРАФИНОВ ВОЗДУХОМ В ПРИСУТСТВИИ СТЕАРАТА КОБАЛЬТА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: ylzotov@mail.ru

Статья посвящена анализу функционально-группового состава продуктов окисления хлорпарафинов воздухом в присутствии стеарата кобальта. С целью определения наличия функциональных групп в полученной смеси продуктов окисления хлорпарафина проведены стандартные аналитические реакции.

Соотношение функциональных соединений в продуктах окисления зависит от концентрации катализатора стеарата кобальта, что позволяет регулировать состав и свойства многофункциональных добавок для переработки поливинилхлорида, получаемых на основе оксидатов.

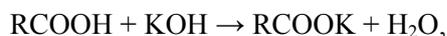
Ключевые слова: окисление хлорпарафина, аналитические реакции, функциональные соединения, концентрация стеарата кобальта, многофункциональные добавки для переработки поливинилхлорида.

На кафедре ТОНС ВолгГТУ систематически ведется изучение процесса окисления хлорпарафинов как способа их модификации [1].

На основе продуктов окисления хлорпарафина ХП-30 этерификацией образующихся при окислении высших жирных хлорированных кислот (ВЖХК) в среде исходного хлорпарафина удалось получить сложные эфиры, позволяющие заменить в композициях на основе поливинилхлорида (ПВХ) до 50 % широко используемого пластификатора диоктилфталата (ДОФ) [2]. Следует отметить, что хлорпарафины значительно дешевле ДОФ и имеют четвертый класс опасности по сравнению со вторым классом опасности ДОФ. В связи с этим авторами ведутся исследования по дальнейшему улучшению пластифицирующих свойств хлорпарафинов и поиск новых многофункциональных композиций на основе продуктов их окисления [3]. Ими разработан технологичный способ окисления хлорпарафинов в присутствии катализатора стеарата кобальта [4], который является более эффективным, чем используемые ранее для этого соединения марганца [5].

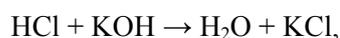
Как известно, [6] процессы окисления углеводородов относятся к сложным и сопровождаются образованием различных продуктов (кислоты, альдегиды, кетоны, спирты и т. д.). Смеси этих веществ трудноразделимы, а из-за высоких молекулярных масс они плохо анализируются физико-химическими методами на доступных приборах. Поэтому для исследования состава реакционной массы окисления хлорпарафинов были использованы химические методы. С целью определения наличия функциональных групп в полученной смеси продуктов окисления проведены известные аналитические реакции:

1) анализ на кислотное число [7]:



который позволяет определить в образце анализируемого вещества количество соединений, содержащих COOH-группу: кислот и полифункциональных веществ, в пересчете на карбоксильные группы;

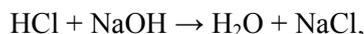
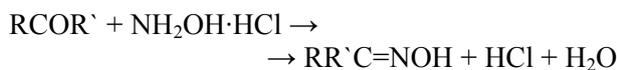
2) анализ на число омыления и эфирное число [8]:



который позволяет определить в образце анализируемого вещества количество соединений, содержащих COOR-группу: сложных эфиров,

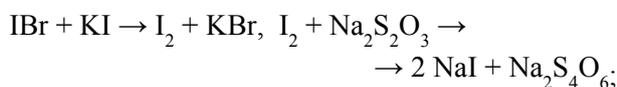
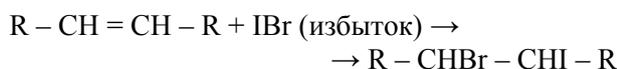
лактонов и др., в пересчете на сложноэфирную группу;

3) анализ на карбонильное число [9]:

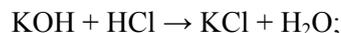
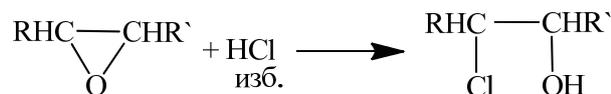


который показывает количество альдегидов, кетонов и других соединений, имеющих в составе карбонильную группу, в пересчете на карбонильную группу;

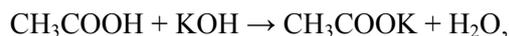
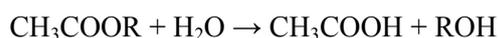
4) йодное число по методу Вобурна [10] показывает количество в образце анализируемого вещества непредельных соединений в пересчете на этиленовую группу:



5) анализ на эпоксидное число [11] показывает количество соединений с эпоксидными группами в образце анализируемого вещества в пересчете на эпоксидные группы:

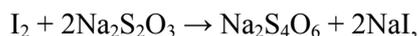


6) анализ на гидроксильное число [12]:



который показывает количество спиртов и других соединений, имеющих в составе гидроксильную группу, в пересчете на гидроксильную группу;

7) анализ на гидропероксидную группу [11]:



который показывает количество соединений, имеющих в составе гидропероксидную группу, в пересчете на гидропероксидную группу.

Концентрация катализатора может влиять на соотношение продуктов окисления. Для сравнения проведено исследование оксидатов, полученных при окислении хлорпарафина ХП-30 в присутствии стеарата кобальта с концентрациями кобальта в реакционной массе 0,2 %

и 0,8 %. Значения функциональных чисел приведены в табл. 1.

Таблица 1
Функциональные числа оксидатов
хлорпарафина ХП-30

Функциональные числа	0,2 % Со	0,8 % Со
Кислотное число, мг КОН/ г в-ва	28	44
Число омыления, мг КОН/ г в-ва	74	114
Гидроксильное число, мг КОН/ г в-ва	0-2	0-2
Карбонильное число, мг КОН/ г в-ва	20	17

Для обеих концентраций катализатора анализ на эпоксидную, гидропероксидную группу и кратные связи не выявил значительных количеств этих соединений (от следов до 2 %).

Из приведенных данных видно, что с увеличением концентрации катализатора образуется больше кислот и других омыляемых соединений, реагирующих со щелочью подобно сложным эфирам. Также сохраняется зависимость между количеством карбонильных соединений и концентрацией катализатора, характерная для окисления парафинов: с увеличением концентрации катализатора уменьшается количество карбонильных соединений.

Соединения с гидроксильными группами в оксидатах не представлены в значительных количествах, из чего можно сделать вывод, что спирты, являясь продуктами неглубокого окисления, по-видимому, были израсходованы к концу окисления, а оксикислоты отсутствовали или также претерпели изменения в ходе окисления.

Степень превращения хлорпарафина в процессе окисления возрастает с увеличением концентрации катализатора с 30 до 40–45 %.

Для более детального изучения состава продуктов окисления хлорпарафина ХП-30 от него были сначала отмыты водорастворимые соединения, а затем выделена смесь высших жирных хлорированных кислот из непрореагировавшего хлорпарафина. Результаты анализа водной вытяжки приведены в табл. 2.

Таблица 2
Функциональные числа водной вытяжки
из реакционной массы окисления хлорпарафина ХП-30

Функциональные числа	0,2 % Со	0,8 % Со
Кислотное число, мг КОН/ г в-ва	1,5	1,6
Число омыления, мг КОН/ г в-ва	1,7	1,83
Гидроксильное число, мг КОН/ г в-ва	1,5	1,5
Карбонильное число, мг КОН/ г в-ва	1,5	2

Анализ водной вытяжки показал, что в оксидатах не присутствуют короткоцепочные кислоты до C_5 , а также водорастворимые нейтральные кислородсодержащие соединения, например, такие, как спирты и кетоны, ввиду низких значений кислотного, гидроксильного и карбонильного числа соответственно. (Так, к примеру, присутствие даже 5 мас. % пропионовой кислоты в водной вытяжке в результате анализа дало бы значение кислотного числа 37,8 мг КОН/ г в-ва).

Аналогичному анализу на функциональные числа подвергнут непрореагировавший хлорпарафин, отделенный от омыленных продуктов.

Таблица 3
Функциональные числа неомыляемых соединений
из реакционной массы окисления хлорпарафина ХП-30

Функциональные числа	Неомыляемые продукты окисления хлорпарафина ХП-30	
	0,2 % Со	0,8 % Со
Кислотное число, мг КОН/ г в-ва	2,6	2,2
Число омыления, мг КОН/ г в-ва	23	62
Гидроксильное число, мг КОН/ г в-ва	8,4	35
Карбонильное число, мг КОН/ г в-ва	14	8,4
Йодное число, мг I / 100 мг в-ва	14	14

Следует учесть, что хлорированные соединения термически нестабильны и незначительное количество хлористого водорода, выделившегося в условиях анализа, способно значительно повысить число омыления, что подтверждается высоким значением числа омыления исходного хлорпарафина ХП-30 (35–40 мг КОН/ г в-ва).

Карбонильное число неомыляемых говорит о присутствии в продуктах окисления кетонов. Поскольку их сложно выделить из смеси продуктов, они незначительно растворяются в смеси кислот, основное же их количество остается в хлорпарафине.

Омыление сложных эфиров приводит к выделению спиртов, которые, как и кетоны, остаются в непрореагировавшем хлорпарафине. Сопоставив числа омыления и гидроксильные числа оксидатов, полученных при разной концентрации катализатора, отделенных от них неомыляемых и число омыления исходного хлорпарафина ХП-30, можно сделать вывод, что в оксидатах присутствуют сложные эфиры, количество которых возрастает в продуктах окисления с увеличением концентрации катализатора.

Смесь кислот выделяли из оксидата по следующей схеме: сначала кислоты были переведены в водорастворимые натриевые соли, отделенные от непрореагировавшего хлорпарафина. Затем соли добавлением серной кислоты переведены в кислоты.

Выделенная из оксидата смесь кислот представляет собой очень вязкую жидкость темно-коричневого цвета. Анализ функциональных чисел смеси ВЖХК представлен в табл. 4.

Таблица 4

Функциональные числа смеси ВЖХК

Функциональные числа	Смесь высших жирных хлорированных кислот
Кислотное число, мг КОН/ г в-ва	140
Число омыления, мг КОН/ г в-ва	210
Гидроксильное число, мг КОН/ г в-ва	0-2
Карбонильное число, мг КОН/ г в-ва	15-20
Йодное число, мг I / 100 мг в-ва	10

Исходя из приведенных значений чисел, можно сделать вывод, что наряду с жирными кислотами образовались кетокилоты. Полученное значение йодного числа, большее, чем в оксидате, можно объяснить тем, что при выделении смесь кислот частично подверглась дегидрохлорированию. Незначительное количество соединений, содержащих гидроксильную группу, говорит о том, что оксикислоты не образуются, поскольку и в оксидатах оно имеет соответствующее низкое значение.

Анализ смеси ВЖХК на число омыления дает значения, превышающие расчетное число омыления карбоксильной группы. Поскольку в соответствии со схемой выделения смеси кислот сложных эфиров в ней быть не должно, то эти результаты можно объяснить присутствием других соединений, реагирующих со щелочью подобно сложным эфирам. Из литературы по окислению парафинов известно, что из омыляемых соединений собственно на сложные эфиры приходится только 10 %, остальное составляют β-кетокилоты, кетоспирты, β-дикетоны, лактоны [6].

В соответствии с результатами, приведенными в табл. 4, на число омыления ВЖХК, вероятно, влияет присутствие β-кетокилот, а также хлористый водород, выделившийся в условиях проведения анализа.

Элементный анализ показал, что в оксидатах присутствуют кислоты, углеводородный радикал которых содержит от 10 атомов угле-

рода. Более легкие кислоты (C₂-C₉), по мнению авторов, в условиях проведения реакции уносятся из реакционной массы воздухом.

Таким образом, анализ функциональных чисел позволяет определить функционально-групповой состав продуктов окисления хлорпарафина ХП-30, приведенный в табл. 5.

Таблица 5

Функционально-групповой состав продуктов окисления хлорпарафина ХП-30

Функциональные соединения	Содержание функциональных соединений в смеси продуктов, мольн. %	
	0,2 % Со	0,8 % Со
Высшие жирные хлорированные кислоты, в том числе кетокилоты	56, 948 12, 756	52,4 7, 47
Сложные эфиры	22, 323	41,67
Кетоны	20, 729	5, 93

Таким образом, зная функционально-групповой состав продуктов окисления и зависимость количества определенных функциональных соединений от концентрации катализатора, можно влиять на состав, а, следовательно, и свойства многофункциональных добавок для переработки ПВХ, получаемых на основе оксидатов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Но, Б. И. Многофункциональная композиция «СИНСТАД» для полимеров. XIV. Изучение процесса окисления хлорпарафина ХП-30 / Б. И. Но, Ю. Л. Зотов, А. В. Гора // Пластические массы. – 2003. – № 6. – С. 34–35.
2. Пат. № 2323234 РФ, МПК С 08 Л 27/00, С 08 К 13/02. Зотов Ю. Л. Полимерная композиция для изделий. Заявлено 09.01.07; Оpubл. 27.04.08. БЮЛ. № 12. Приоритет 09.01.07.
3. Но, Б. И. Многофункциональная композиция «СИНСТАД» для полимеров. XV. Этерификация спиртами продуктов окисления хлорпарафинов / Б. И. Но, Ю. Л. Зотов, А. В. Гора // Пластические массы. – 2003. – № 7. – С. 37.
4. Пат. 2312098 РФ, МПК С 07 С 53/19, С 07 С 51/215, С 07 С 51/225. Зотов Ю. Л. Способ получения высших жирных хлорированных кислот. Заявлено 20.09.06; Оpubл. 10.12.07. БЮЛ. № 34. Приоритет 20.09.06.
5. Пат. 2227795 РФ, МПК С 07 С 53/19. Зотов Ю. Л. Способ получения высших жирных хлорированных кислот. Заявлено 4.11.02; Оpubл. 27.04.04. БЮЛ № 12-04. Приоритет 4.11.02.
6. Эмануэль, Н. И. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н. И. Эмануэль. – М.: Наука, 1965. – 362 с.
7. ГОСТ 22386–77. Кислоты и спирты жирные синтетические. Метод определения кислотного числа. – М., 1978. – 8 с.
8. ГОСТ 26549–85. Спирты высшие жирные. Метод определения числа омыления и эфирного числа. – М., 1986. – 3 с.

9. ГОСТ 23527-79. Кислоты и спирты жирные синтетические. Метод определения карбонильного числа. – М., 1980. – 10 с.

10. Байбаева, С. Т. Методы анализа лакокрасочных материалов / С. Т. Байбаева, М. А. Миркин, Л. П. Крылова и др. – М.: Химия, 1974. – 468 с.

11. Одабашиян, Г. В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического синтеза / Г. В. Одабашиян. – М.: Химия, 1982. – 240 с.

12. ГОСТ 23018-90. Кислоты и спирты жирные синтетические. Метод определения гидроксильного числа. – М., 1992. – 6 с.

Y. L. Zotov, N.A. Butakova, C. V. Sidorov.

FUNCTIONAL-GROUP COMPOSITON OF PRODUCTS OF INDUSTRIAL CHLOROPARAFFIN OXIDATION WITH AIR IN THE PRESENCE OF COBALT STEARATE

Volgograd state technical university

Abstract. This report is dedicated to analysis of the product composition of industrial chloroparaffin oxidation with air in the presence of cobalt stearate. Oxidation products have been grouped together by functional groups and analyzed by carrying out of standard analytical reactions.

Oxidation product mixture in the chloroparaffin medium is used for preparing of multifunctional additives for PVC. It has been established that molar ratio of functional compounds depends on cobalt stearate concentration. It enables us to control composition and characteristics of multifunctional additives for PVC.

Keywords: chloroparaffin oxidation, analytical reactions, functional groups, cobalt stearate concentration, multifunctional additives for PVC.

УДК 678

С. И. Украинская, В. П. Медведев, В. В. Чапуркин

РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУР И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ НОВОГО ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО ОЛИГОМЕРНОГО КАУЧУКА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: rubber@vstu.ru

Данная работа посвящена исследованию возможности отверждения олигомерного гидроксилсодержащего каучука по известной схеме уретанообразования. Изучено влияние молекулярной массы каучука, количества агента разветвления цепи, соотношения функциональных групп отвердителя и каучука на показатели физико-механических свойств эластомерных композиций. Проведена оценка степени сшивания методом золь-гель анализа для подтверждения полученных зависимостей.

Ключевые слова: олигомер, полиуретановые покрытия, эластомерная композиция, олигомерный гидроксилсодержащий каучук, уретанообразование, молекулярная масса, отвердитель, агент разветвления, физико-механические свойства, эластомерная композиция.

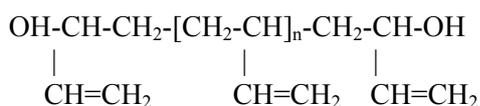
Композиции на основе гидроксилсодержащих олигомерных каучуков широко используются в производстве различного рода защитных покрытий [1], в частности, кровельных, гидроизолирующих, герметизирующих и других. Достоинством таких композиций является то, что они перерабатываются по свободнолитевой технологии, отверждаются по уретановой схеме без применения нагрева и давления при комнатной температуре.

В качестве связующей основы для таких композиций в нашей стране широко используются жидкие гидроксилсодержащие каучуки СКДП-Н и ПДИ-1К, отверждаемые полиизоцианатами. Известно, что эти каучуки, представляющие собой сополимеры бутадиена, пиперилена и изопрена, обладают неудовлетворительным распределением по типу функцио-

нальности, в частности, содержат до 30–40 % нефункциональных и монофункциональных молекулярных цепей. Средняя функциональность не превышает 1,6–1,7. В связи с этим отвержденные эластомерные продукты имеют не совершенную, дефектную структуру вулканизационной сетки, что определяет их низкий уровень механических и эксплуатационных свойств. Прочность ненаполненных эластомеров, получаемых при отверждении каучука СКДП-Н, не превышает 0,6–0,8 МПа. Эластомеры на основе ПДИ-1К отличаются несколько более высокой прочностью, однако показатели не превышают 1,0–1,2 МПа. По этой причине известные каучуки не всегда удовлетворяют заданным требованиям, что не позволяет расширить объем и области использования композиций на их основе. В связи с этим актуальной

задачей является поиск новых полимерных связующих и разработка литьевых композиций на их основе.

В качестве связующего в таких композициях может быть использован новый бутадиеновый гидроксилсодержащий олигомерный каучук, отличающийся более высокой функциональностью, равной 1,9, высоким содержанием бифункциональных и незначительной долей не- и монофункциональных молекулярных цепей [2]. Более совершенное распределение по типу функциональности предполагает получение эластомеров с более совершенной структурой вулканизационной сетки и повышение комплекса технических свойств отвержденных материалов. Исследуемый каучук обладает преимущественно первичными концевыми гидроксильными группами аллильного типа, что определяет их высокую реакционную способность, особенно с ароматическими диизоцианатами. Кроме того, микроструктура олигомерных цепей, в отличие от серийных олигомерных каучуков характеризуется содержанием до 90 % двойных связей в положении 1,2.



Такая микроструктура обуславливает достаточно высокую вязкость, что, в свою очередь, обеспечивает более высокую маслосъемность и степень наполнения [3], это позволит в дальнейшем снизить стоимость композиций. Молекулярная масса может варьироваться в пределах 1000, 2000 и 3000, содержание гидроксильных групп соответственно 2,2, 1,6 и 0,9 %. Особенности строения данного каучука предполагают возможность получения композиций с характеристиками, превосходящими эластомеры из серийных композиций.

Однако в литературе отсутствуют сведения о способах отверждения и свойствах материалов на его основе. В связи с этим представляет интерес изучение отверждения данного олигомерного каучука и возможность получения эластомерных продуктов с более высокими механическими свойствами. Для этого изучалось влияние соотношений между функциональными группами и количества агента разветвления цепи (глицерина) на комплекс физико-механических свойств эластомерных продуктов отверждения. Для выявления наиболее оптимальной молекулярной массы олигомерного каучука исследовалось влияние молекулярной массы

на процесс отверждения и свойства эластомеров. При исследовании влияния соотношения NCO:ОН и содержания глицерина в отверждающей системе использовали каучук молекулярной массы 3000. Полученные результаты представлены в виде графической зависимости на рис. 1.

Из рисунка видно, что с увеличением количества полиизоцианата до эквимолекулярного соотношения NCO:ОН твердость композиций закономерно возрастает. Однако при дальнейшем увеличении соотношения между реакционными функциональными группами твердость эластомеров зависит от количества глицерина. В композициях, отверждаемых в отсутствие глицерина, твердость продолжает возрастать и при избытке полиизоцианата. Характер влияния количества глицерина в композиции на прочность и относительное удлинение при разрыве при различных соотношениях NCO:ОН группами в смеси совпадает с рассмотренной зависимостью твердости. Увеличение количества глицерина позволяет существенно повысить прочность во всех исследуемых интервалах соотношений NCO:ОН. При этом с увеличением избытка отвердителя максимальный уровень прочности достигается при меньших количествах глицерина. При недостатке отвердителя (NCO:ОН=0,9:1) максимальная прочность 1,5 МПа может быть достигнута при использовании 3 масс.ч. глицерина. С увеличением избытка отвердителя (NCO:ОН=1,6:1) прочность 2,5 МПа достигается при меньшем количестве глицерина 1–2 масс.ч.

Оптимальным принято содержание глицерина, равное 2–3 масс.ч., так как именно при такой дозировке уровень свойств наиболее стабилен для всех соотношений. При этом относительное удлинение имеет лучшие значения в совокупности с показателями твердости и прочности, чем у серийно используемых композиций на основе олигомеров. Прочность ненаполненных образцов составляет не менее 2 МПа, а твердость образцов – в пределах 55–60 усл. ед. Полученные вулканизаты по уровню прочностных свойств в два раза превосходят вулканизаты из традиционных каучуков.

При дальнейшем исследовании влияния молекулярной массы каучука на свойства полученных эластомеров отверждение проводили при соотношении NCO:ОН, близком к эквимолекулярному, и оценивали влияние количества введенного глицерина на физико-механические характеристики.

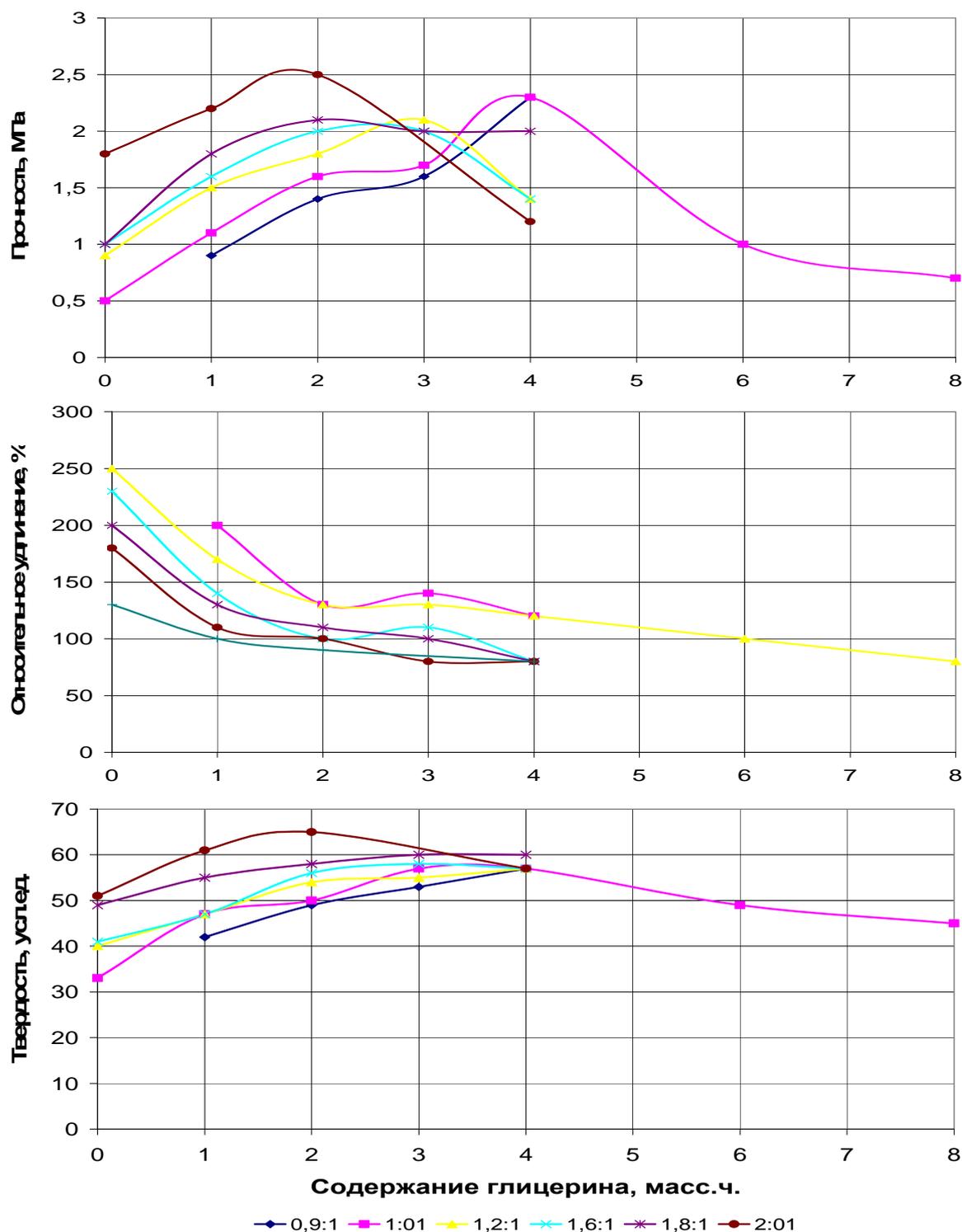


Рис. 1. Зависимость физико-механических свойств композиций на основе каучука ($M_n=3000$) от количества глицерина и соотношения функциональных групп NCO:OH

Влияния молекулярной массы исследованного олигомерного каучука при эквимолекулярном соотношении функциональных групп и различном содержании глицерина на прочностные свойства представлены на рис. 2. Снижение молекулярной массы каучука до 1000 и 2000 приводит к повышению прочности,

твердости и уменьшению относительного удлинения.

В то же время для олигомеров с молекулярной массой 3000 механические свойства отличаются. Это связано с большим содержанием гидроксильных групп в данном каучуке при уменьшении его молекулярной массы.

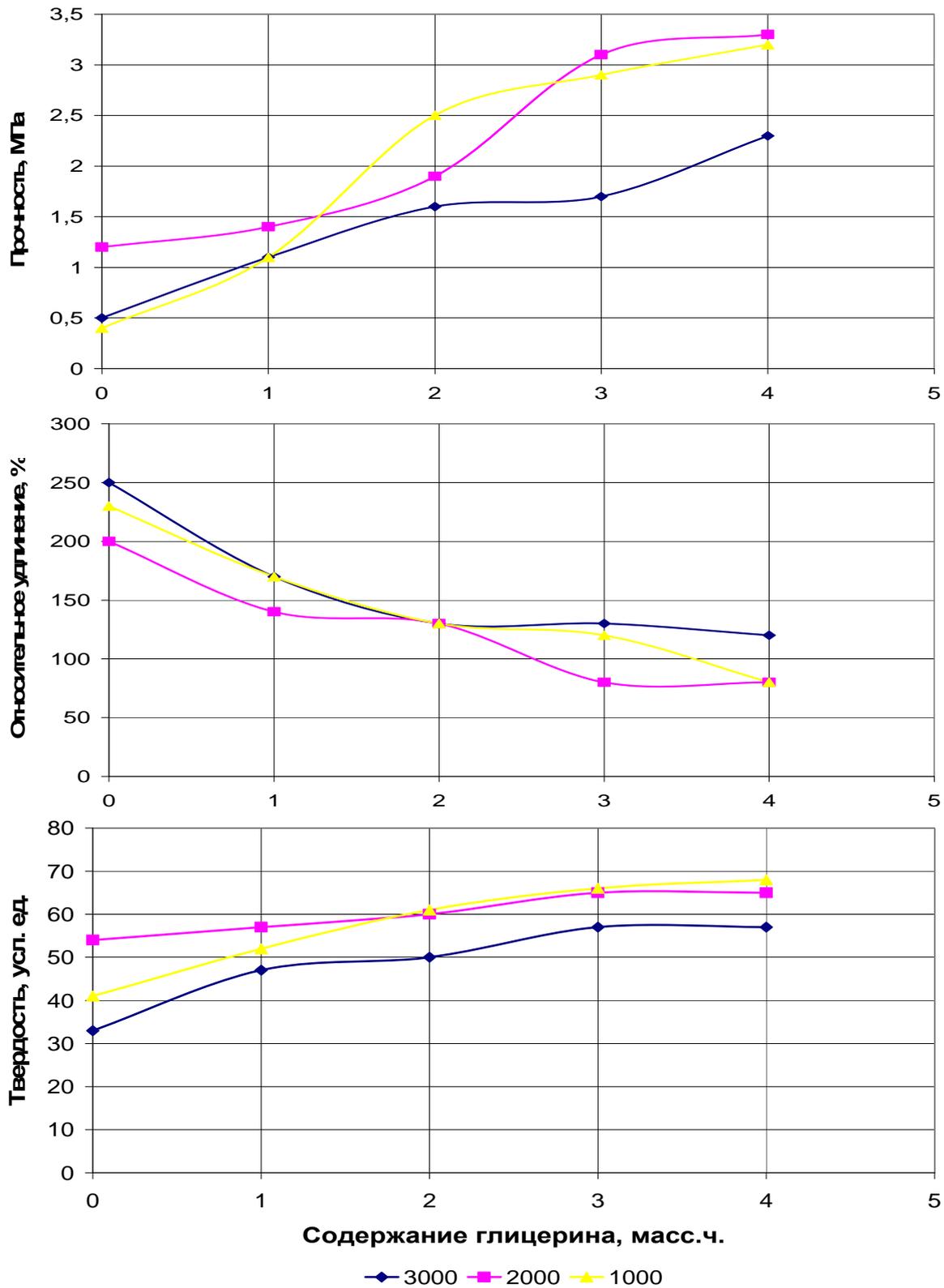


Рис. 2. Зависимость физико-механических свойств композиций от количества глицерина и молекулярной массы каучука

Зависимость комплекса механических характеристик эластомерных материалов от исследуемых факторов обуславливает изменение плотности поперечного сшивания вулканизационной сетки. Оценка степени сшивания ме-

тодом золь-гель анализа (рис. 3) свидетельствует об образовании сетки химических связей. Показатели золь-фракции и степени набухания коррелируют с выявленными закономерностями изменения механических характеристик.

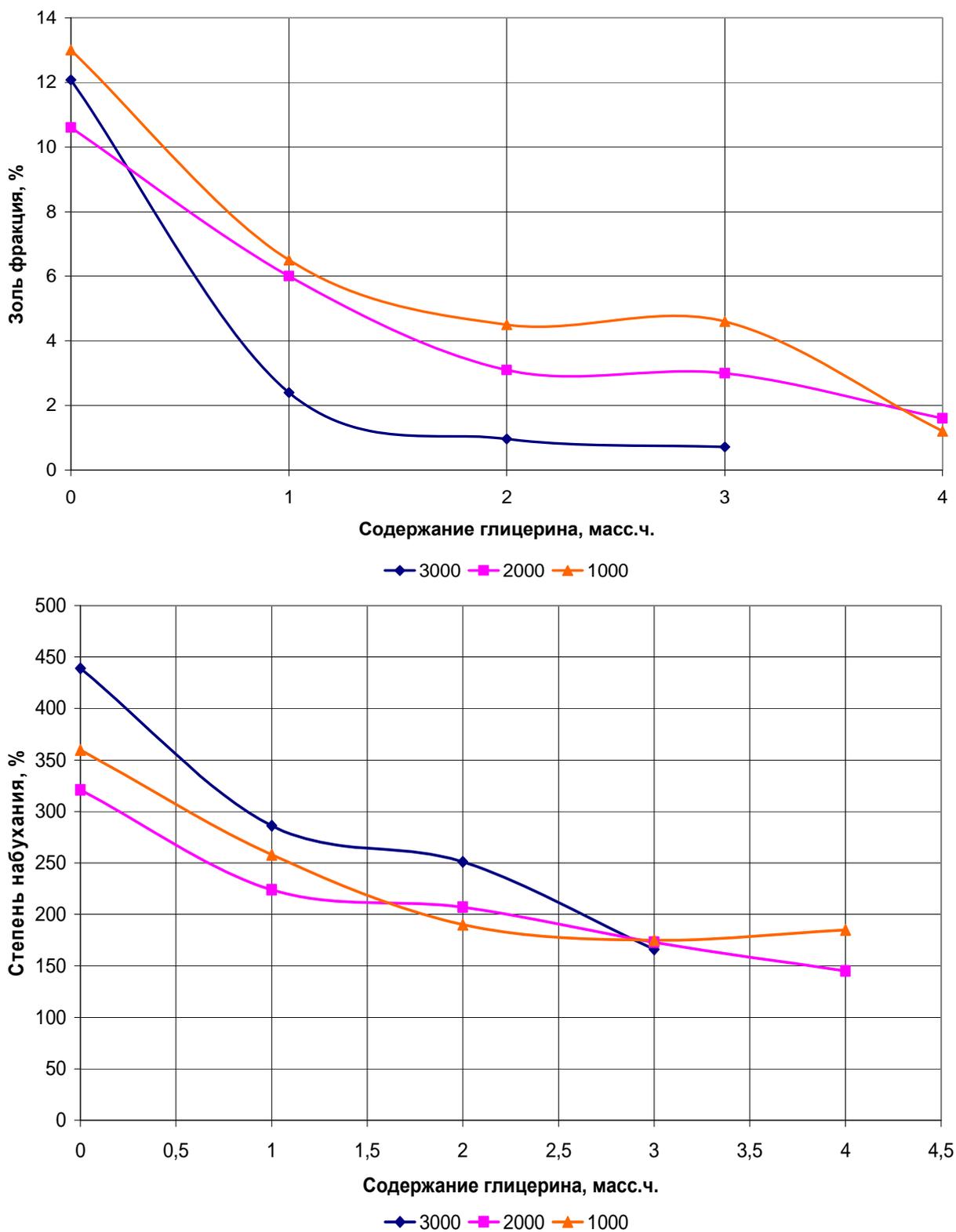


Рис. 3. Зависимость золевой фракции и степени набухания от молекулярной массы каучука и количества глицерина в композиции

Таким образом, полученные результаты позволяют обоснованно подходить к построению рецептур отверждающей системы исследуемого олигомерного каучука с высоким содержанием

бифункциональных олигомерных молекул в зависимости от его молекулярной массы. Более совершенное распределение по типу функциональности позволяет получить продукты от-

верждения с удовлетворительными механическими свойствами даже в отсутствие агента разветвления цепи. По уровню комплекса механических свойств отвержденных эластомерных материалов исследуемый олигомерный каучук превосходит используемые в настоящее время олигомеры СКДП-Н и ПДИ-1К и может быть рекомендован в качестве основы литевых композиций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. 2268279 РФ, С 09 D 175/14. Композиция для покрытий / В. П. Медведев – Заявл. 15.10.2005: опубл. 27.11.2006, Бюлл. № 2.
2. Nisso pb. Liquid butadiene oligomer. Technical Data. [Электронный ресурс]. – [2007]. – Режим доступа: <http://www.Nisso.pb.com>.
3. Могилевич, М. М. Жидкие углеводородные каучуки / М. М. Могилевич, Б. С. Туров, Ю. Л. Морозов, Б. Ф. Уставшиков. – М.: Химия, 1983. – 215 с.

S. I. Ukrainskay, V. P. Medvedev, V. V. Chapyrkin

WORKING OUT AND RESEARCH OF COMPOSITIONS BASED ON NEW LIQUID, HYDROXYL TERMINATED RUBBER

Volgograd State Technical University

Abstract. The subject of this paper is to research hard system for the oligomer compositions (polyurethane coatings based on liquid, hydroxyl terminated homopolymers of butadiene). Oligomer compositions were cross-linked with polyisocyanate to form polyurethane forms. Molecular weight and hard system evaluated were studied.

Keywords: oligomer, polyurethane coatings, polyurethane forms, liquid hydroxyl terminated homopolymers, polyisocyanate, molecular weight, hard system, mechanical properties.

УДК 678.019.3:532.73.

C. A. Eroshchev, B. A. Kozlovcev, A. B. Navrotsky

ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tvvm@vstu.ru

Проведена корреляция между потенциалом ионизации и ингибирующим эффектом ряда водорастворимых полимеров на основе анализа их структур и степени защиты металлов. Приведены результаты экспериментальных исследований ряда водорастворимых полимеров по оценке степени противокоррозионной защиты для стали марки Ст3.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии, потенциал ионизации, водорастворимые полимеры.

В настоящее время в мире сложилась ситуация, при которой потери металла от коррозии составляют около 30 % от его годового производства. Считается, что 10 % прокорродированного металла теряется безвозвратно. Косвенные потери оцениваются как превышающие прямые в два-три раза. Статистика показывает, что годовой ущерб, наносимый коррозией экономике, достигает 200 миллиардов евро в Европе и 270 миллиардов евро в США, что составляет 3–4 % валового национального дохода. Важнейшей проблемой является изыскание новых и совершенствование старых способов защиты от коррозии.

Важнейшим и широко практикуемым методом защиты от коррозии является введение в агрессивную среду специально подобранных соединений – ингибиторов коррозии.

Многие органические соединения способны замедлить коррозию металла. Органические ингибиторы коррозии адсорбируются только на

поверхности металла. Продукты коррозии их не адсорбируют. Поэтому эти ингибиторы применяют при кислотном травлении металлов для очистки последних от ржавчины, окарины, накипи. Органическими ингибиторами коррозии чаще всего бывают алифатические и ароматические соединения, имеющие в своем составе атомы азота, серы и кислорода [1].

В последнее время интенсивно ведутся исследования в области применения водорастворимых полимеров в качестве ингибиторов коррозии металлов [2–9]. Это обусловлено их повышенной ингибирующей противокоррозионной способностью при сравнительно малых количествах применяемого полимера за счет высокой молекулярной массы, наличием множества активных центров, способных образовывать связи с поверхностью металла и создавать диффузионные препятствия окислительно-восстановительным процессам. Высокое ингибирующее действие при сравнительно малых

концентрациях водорастворимых полимеров позволяет им конкурировать с низкомолекулярными ингибиторами коррозии.

Установление фундаментальных связей между составом, строением и способностью водорастворимых полимеров ингибировать коррозию металлов определяет актуальность работы в этом направлении.

В данной работе установлена взаимосвязь «структура полимера – потенциал ионизации – противокоррозионная активность» для ряда водорастворимых полимеров, реализация которой позволит проводить их выбор в качестве ингибиторов коррозии металлов на основании квантово-химических расчетов.

Электрохимическая коррозия обусловлена образованием двойного электролитного слоя (металл-электролит), скачком потенциала на границе их раздела и определяется следующими стадиями [1]:

- а) адсорбция коррозионно-активных ионов (молекул) на поверхности металлов;
- б) ионизация металлов и восстановление окислительного компонента электролита;
- в) образование и отвод продуктов коррозии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Потенциал ионизации и сродство к электрону определяют окислительно-восстановительные свойства коррозионной системы [4]. Потенциалы ионизации полимеров определяются не только природой, положением заместителей, но и расположением противоионов, в связи с чем однозначное их определение вызывает определенное затруднение. Поэтому расчет проводили для одного звена водорастворимого (со)полимера. Оценка ингибирующего эффекта водорастворимых полимеров проводилась на основе геометрической оптимизации их структур квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1 и вычисления потенциалов ионизации с использованием пакета прикладных программы HiperChem.V.8.03. [10]. За потенциал ионизации стали марки Ст3 взят табличный потенциал ионизации Fe, $I_{Fe} = -7,902$ эВ [11], так как его содержание в сплаве составляет 97,93 (% масс.) [12].

Расчетные значения потенциалов ионизации водорастворимых полимеров представлены в табл. 1.

Таблица 1

Потенциалы ионизации водорастворимых полимеров

Водорастворимые полимеры	Потенциал ионизации, эВ
Поли(N, N')-диаллилдиметиламмоний хлорид	-8,01
Поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид	-8,11
Поливинил-н-бутилпиридиний бромид	-8,11
Поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфат	-8,14
Сополимер акриламида и N,N,N-триметилоксиэтилметакрилоиламмоний хлорид (CATMAX)	-8,33
Поливиниламин	-8,4
Полиакриламид	-8,47
Сополимер акриламида и натриевой соли акриловой кислоты (САНСАК)	-8,74
Поли-N-винилпирролидон	-8,95
Поли-N,N-диметил-N-бензилоксиэтилметакрилоиламмоний хлорид (ПЭ-1)	-9,21
Поли-N,N-диметилдиаллиламмоний хлорид	-9,25
Поли-N-(2-гидроксипропил)метакриламид	-9,28
Сополимер диметиламиноэтилметакрилата и метилметакрилата	-9,31
Сополимер диметиламиноэтилметакрилата и бутилметакрилата	-9,32
Поливиниловый спирт	-9,56
Полиэтиленмин	-9,68
Сополимер акриловой кислоты и винилпиридина	-9,97
Поли-N,N,N-триметилоксиэтилметакрилоиламмоний метилсульфат	-10,01
Полиметакриловая кислота	-10,58
Сополимер метакриловой кислоты и этилметакрилата	-11,03
Сополимер метакриловой кислоты и метилметакрилата	-11,08
Полиакриловая кислота	-11,17

Оценка эффективности защитного действия водорастворимых полимеров проводили с помощью сравнительного анализа их потенциалов ионизации и коррозионных испытаний (ГОСТ 9.505–86 (СТ СЭВ 5296–85)).

Коррозионное поведение образцов из стали марки Ст3 определяли с использованием метода полного погружения в растворы соляной кислоты, содержащие выбранные водорастворимые полимеры в диапазоне концентраций от 0 до 200 мг/л. Оценку коррозионных испытаний осуществляли по площади коррозионных поражений (ГОСТ 9076–77), скорости коррозии, которую определяли с помощью гравиметрии, и степени защиты.

Если потеря веса образца будет Δg граммов, поверхность его S мм², время испытания τ часов, то скорость коррозии v г/(мм²·час) будет равна:

$$v = \frac{\Delta g \cdot 10^6}{S \cdot \tau}$$

Степень защиты (φ , %) равна:

$$\varphi = \frac{v - v^*}{v} \cdot 100 \%,$$

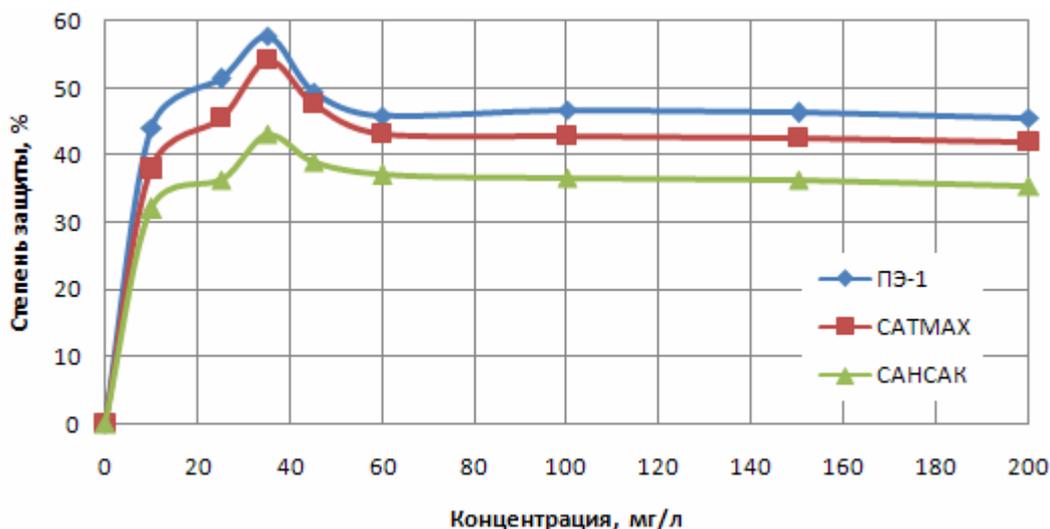
где v и v^* – скорость коррозии образца в растворе без ингибитора и с ингибитором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании ранее проведенных исследований [5] и полученных данных можно предположить, что представленные в таблице водорастворимые полимеры, имеющие потенциал ионизации меньше, чем у стали марки Ст3, могут выступать в качестве ингибиторов коррозии за счет создания диффузионных препятствий окислительно-восстановительным процессам при оптимальной концентрации. Для подтверждения этого предположения проведены исследования по изучению коррозии стали марки Ст3 в диапазоне концентраций полимеров от 0 до 200 мг/л в растворах соляной кислоты (ГОСТ 9.505–86 (СТ СЭВ 5296–85)).

В качестве объектов выбраны катионные и анионные полиэлектролиты, результаты исследований представлены на рисунке.

Как видно из рисунка, максимальная степень защиты от коррозии для выбранных полиэлектролитов наблюдается при концентрации 35 мг/л. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к уменьшению степени защиты и неоправданным затратам полимеров.



Зависимость степени защиты от концентрации полиэлектролитов в растворе соляной кислоты при pH 3,5

Таблица 2

Зависимость степени защиты стали марки Ст3 водорастворимыми полимерами от температуры

Водорастворимые полимеры	Степень защиты, %			
	20 °С	30 °С	40 °С	50 °С
Сополимер акриламида и натриевой соли акриловой кислоты	43,1	44,7	46,5	48,2
Сополимер акриламида и N,N,N-триметилокси-этилметакрилоиламмония хлорид	54,1	55,5	57,3	58,9
Поли-N,N-диметил-N-бензилоксиэтилметакрилоиламмония хлорид	57,7	59,2	62,4	64,6
Полиакриламид	45,5	48,6	52,4	58,2

В связи с тем, что температура оказывает значительное влияние на процессы коррозии, с учетом термодинамической возможности при увеличении температуры скорость коррозии возрастает [13], необходимо установить как изменится степень защиты водорастворимых полимеров в кислой среде. В табл. 2 представлены зависимости степени защиты стали марки Ст3 водорастворимыми полимерами при концентрации 35 мг/л от температуры в 10 %-ной соляной кислоте.

Как видно из таблицы, при повышении температуры степень защиты увеличивается. Водорастворимые полимеры, выбранные в качестве объектов исследования, сорбируются на поверхности металла как за счет электростатических сил, так и за счет межмолекулярного взаимодействия [13]. При повышении температуры число хемосорбированных полиионов на поверхности металла возрастает, это приводит к диффузионным препятствиям адсорбции коррозионно-активных ионов на поверхности металла и отводу продуктов коррозии. Как видно из проведенных экспериментов сорбированные полимеры замедляют скорость процесса электрохимической коррозии для 1 и 3 стадии.

Рассмотренные водорастворимые полимеры проявили степень защиты для стали марки Ст3, равную 36–64 %, при концентрации 35 мг/л, что существенно ниже концентрации традиционно используемых ингибиторов кислотной коррозии. Так, например, у катапина А (параалкилбензилпиридинийхлорид) при концентрации 5 г/л степень защиты 97 % [14], а у поли-N,N-диметил-N-бензилоксиэтилметакрилоиламмония хлорида она равна 64,6 %, что меньше в два раза, но при этом концентрация катионного полиэлектролита меньше концентрации катапина А в 140 раз.

Выводы

1. Квантово-химический расчет показал, что выбранные водорастворимые полимеры обладают меньшим потенциалом ионизации, чем потенциал ионизации железа, поэтому могут выступать в качестве ингибиторов кислотной коррозии за счет создаваемых диффузионных препятствий окислительно-восстановительными процессами только при оптимальной концентрации.

2. Водорастворимые полимеры способны ингибировать процесс кислотной коррозии со степенью защиты 36–64 %, при концентрации 35 мг/л, что существенно ниже концентрации

традиционно используемых ингибиторов кислотной коррозии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Решетников, С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов / С. М. Решетников. – Л.: Химия, 1986. – 144 с.
2. Пат. №2328452 РФ, МПК C02F5/12 Чикунова Л. А., Токмакова С. С., Смирнов А. Н., Асанкин А. П. Состав для удаления накипи. Заявлено 24.05.2006. Опубл. 10.07.2007.
3. Козловцев, В. А. Поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметил сульфат ингибитор коррозии металлов / В. А. Козловцев, А. Б. Голованчиков, В. А. Навроцкий, О. А. Макаров // А. П. Хардин: научное наследие, воспоминания коллег, учеников: материалы Всерос. научно-технич. конф. «Хардинские чтения» / ВолгГТУ. – Волгоград, 2001. – С. 125–125.
4. Козловцев, В. А. Моделирование процессов ингибирования коррозии металлов / В. А. Козловцев, А. Б. Голованчиков, В. А. Навроцкий, О. А. Макаров // Альманах-2005: сб. ст. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2005. – С. 291–294.
5. Козловцев, В. А. Ингибирование коррозии металлов производными пиридина / В. А. Козловцев, А. Б. Голованчиков, В. А. Навроцкий, О. А. Макаров // Альманах-2005: сб. ст. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2005. – С. 295–302.
6. Пат. 2202653, МКИ С 23F 11/173. Ингибитор коррозии металлов // Козловцев В. А., Голованчиков А. Б., Навроцкий В. А., Орлянский В. В., Макаров О. А., Белозубова Н. Ю. Опубл. 20.04.2003 Бюл. № 11.
7. Бойко, М. В. Перспективы использования промышленных водорастворимых полиэлектролитов в качестве ингибиторов коррозии стали Ст 45 в хлоридных средах // Труды Всероссийской конференции молодых ученых «Перспективы 2007», апрель 2007 г. – Нальчик, 2007. – С. 265–267.
8. Пат. №2256727 РФ, МПК C23F11/167, C23F11/173, C23F14/02 Ивонин М. В., Заволокин В. И., Шукайло Б. Н. Ингибитор коррозии и солеотложения. Заявлено 23.12.2003. Опубл. 20.07.2005.
9. Andreeva, D. V. Self-Healing Anticorrosion Coatings Based on pH-Sensitive Polyelectrolyte / Inhibitor Sandwichlike Nanostructures / Andreeva, D. V.; Fix, D.; Shchukin, D. G.; Möhwald, H.: Advanced Materials, Volume 20 Issue 14, 2008. – Pages 2789–2794.
10. HyperChem Professional Release 8.03. A Molecular Visualization and Simulation Software Package. – Gainesville, Florida: Hypercube, 2007.
11. Гурвич, Л. В. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л. В. Гурвич, Г. В. Караченцев, В. Н. Кондратьев и др. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
12. Жуков, А. П. Основы материаловедения. Ч. 1. Металловедение: учебное пособие / А. П. Жуков. – М.: РХТУ, 1999. – 155 с.
13. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. – М.: Физматлит, 2002. – 336 с.
14. Иванов, Е. С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах / Е. С. Иванов. – М.: Металлургия, 1986. – 175 с.

S. A. Eroshchev, V. A. Kozlovtssev, A. V. Navrotskiy

ANTICORROSIVE PROPERTIES OF WATER-SOLUBLE POLYMERS IN SOUR ENVIRONMENTS

Volgograd State Technical University

Abstract. Correlation between potential of ionization and inhibitor effect of some water-soluble polymers has lead on the basis of the analysis of their structures and of protection extent of metals. Results of experimental researches of some water-soluble polymers according to extent of anticorrosive protection for steel are presented St3.

Keywords: inhibitor of corrosion, potential of ionization, water-soluble polymers.

УДК 541.136

Г. П. Духанин, А. Н. Гайдадин, А. Н. Саблин, И. А. Новаков

ЛИТИЙПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ПОЛИПРОПИЛЕНКАРБОНАТ – ПЕРХЛОРАТ ЛИТИЯ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: dukhanin@vstu.ru

Получены композиции на основе системы полипропиленкарбонат (ППК) и перхлорат лития. ИК-спектроскопическим, дифференциально-термическим и рентгеноструктурными методами анализа исследовано взаимодействие в системе полипропиленкарбонат (ППК) – перхлорат лития в широком интервале концентраций. Измерена удельная электрическая проводимость полученных композиций. Установлено, что с увеличением степени разветвленности полимера в ряду алифатических поликарбонатов наблюдается повышение удельной электрической проводимости исследованных композиций.

Ключевые слова: твердые полимерные электролиты; полипропиленкарбонат; перхлорат лития; ионная проводимость.

Разработка новых высокоэффективных твердых литийпроводящих электролитов является перспективной задачей полимерного материаловедения. Замена жидкого неводного электролита на полимерный позволяет создать полностью твердофазный химический источник тока (ХИТ). В качестве полимерной матрицы наиболее часто используются полиэферы, полиамиды, полисульфоны и другие полимерные матрицы [1–3]. В настоящее время сдерживающим фактором является недостаточная проводимости твердых электролитов при комнатной и повышенной температурах, нестабильность их электрохимических характеристик. Поэтому исследования полимеров, имеющих в своем составе электронодонорные группы, обладающие способностью вступать во взаимодействие с литиевой солью, вызывая ее диссоциацию и обеспечивая транспорт по ионам лития, является актуальной задачей.

К числу перспективных полимеров, потенциально способных, в силу своего химического строения, вступать во взаимодействие с литиевой солью, относятся алифатические поликарбонаты, например, полиэтиленкарбонат (ПЭК) и полипропиленкарбонат (ППК), в основной цепи которых присутствуют сложные полярные группы –O–CO–O–.

Ранее [4, 5] авторами было изучено взаимодействие в системе ПЭК–перхлорат лития и определена удельная электрическая проводимость композиций на основе данной системы. Результаты исследований показали, что ТПЭ на основе полиэтиленкарбоната обладает проводящими свойствами на уровне хорошо изученного электролита – немодифицированного полиэтиленоксида. Однако возможность использования полипропиленкарбоната в качестве полимерной матрицы твердого литийпроводящего электролита и транспортные характеристики последнего изучены недостаточно.

Целью настоящей работы является изучение полимер-электролитной системы на основе полипропиленкарбонатной матрицы с перхлоратом лития.

Исследования проводили ИК-спектроскопическим, дифференциально-термическим, рентгеноструктурными методами и методом электрохимического импеданса. В качестве полимерной матрицы применяли полипропиленкарбонат, выпускаемый опытными партиями на АООТ “Каустик” (Волгоград) [6]. Полимер представлял собой белые гранулы, растворимые в ацетонитриле, метиленхлориде, ацетоне. Молекулярная масса ППК составляла 18580, содержание простых эфирных звеньев не обнаружено.

Методики подготовки полимера и соли лития, приготовления раствора и получения пленок методом полива описаны ранее [4, 5]. Полученные пленки были прозрачными и эластичными, их толщина составляла 40–60 мкм.

Для исследований были изготовлены образцы композиций, содержащие в мольном соотношении полипропиленкарбонат:перхлорат лития – $[(\text{CO}_3)_2:\text{Li}^+] = 50:1; 30:1; 20:1; 12:1; 10:1; 8:1; 6:1$.

Термические свойства полимера и композиционных пленок исследовали с применением дериватографа "F. Paulik, J. Paulik and L. Erdey". Масса образцов составляла 0,2 г, скорость нагрева – 10 град/мин.

ИК-спектроскопические исследования проводили на приборе "Specord-M82". Спектрограммы получены на образцах в виде растворов в ацетонитриле.

Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-2» с применением железного фильтра и линии K_α меди на образцах в виде пластинок толщиной 5 мм.

Электрическую проводимость образцов измеряли методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 12 Гц–100 кГц с применением измерителя иммитанса LCR-819 фирмы "Goodwill Instek" в герметичной двухконтактной ячейке с блокирующими электродами из нержавеющей стали. Все операции по приготовлению пленок и подготовку образцов для анализов и измерений проводили в условиях, исключающих попадание влаги в пленки.

Методами рентгеноструктурного анализа и оптической микроскопии определена предельная растворимость LiClO_4 в ППК при 298 К. При содержании перхлората лития в полимере более чем $[\text{CO}_3]:[\text{Li}^+] = 6:1$ в системе появляется свободная фаза соли и она перестает быть однородной. Это приводит к резкому снижению физико-механических свойств полимерной пленки и нецелесообразности их исследования.

С применением дифференциально-термического метода анализа определены параметры термостойкости ППК и ПЭК. Значение температуры начала разложения у ППК составляет 481 К, в то время как у ПЭК она соответствует 463 К [4, 5]. Значение энергии активации процесса термической деструкции, определенное по методу Фримена-Кэрролла [7], составило для ПЭК – 49,5 кДж/моль, для ППК – 96,4 кДж/моль. Подобная закономерность сохраняется для композиций, включающих все исследуемые концентрации перхлората лития. Таким образом,

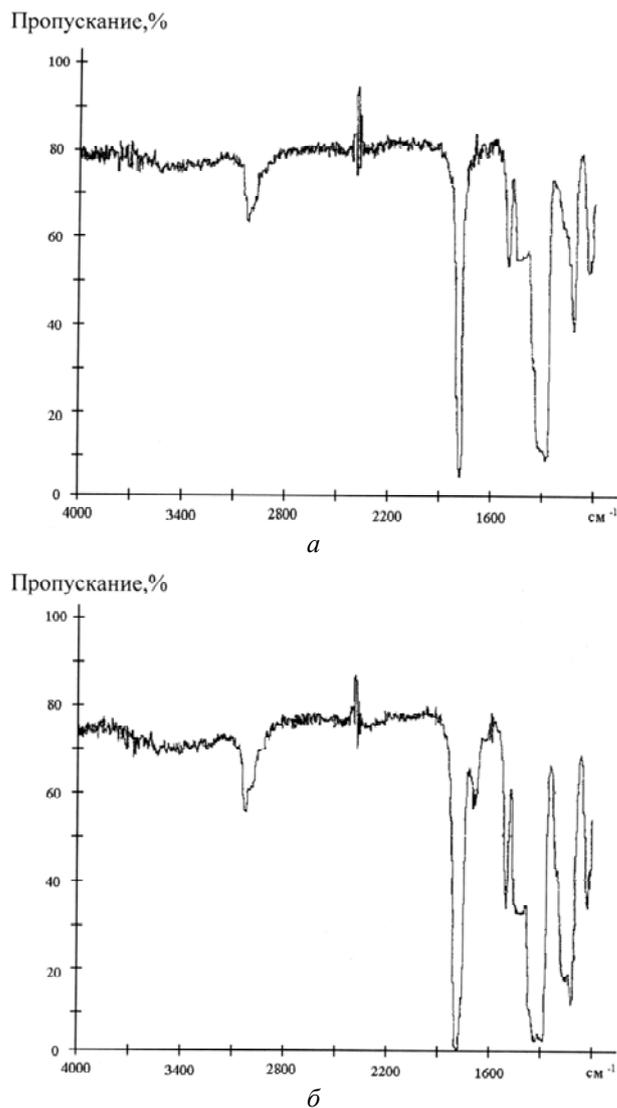


Рис. 1. ИК-спектры:

1 – полипропиленкарбоната, не содержащего соли лития;
2 – системы $(\text{ППК})_6 - \text{LiClO}_4$

полипропиленкарбонатные матрицы обладают требуемой стабильностью для ХИТ, работающих при температурах окружающей среды или близких к ним. Разложение полимера в инертной атмосфере сопровождается выделением газообразных веществ CO_2 и H_2O , а при наличии в системе кислорода в составе газовой фазы дополнительно отмечено присутствие мономера.

Результаты, полученные при ИК-спектроскопических исследованиях, представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, для ППК и композиции, включающей перхлорат лития, характерно наличие пика в области 1748 см^{-1} , соответствующее частоте колебаний группы $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$. С введением в состав полимера перхлората лития на ИК-спектрограмме заметно смещение сигнала в области значений 1648 см^{-1} . Как пока-

зали проведенные исследования, с увеличением концентрации соли лития величина пика растет, что свидетельствует о том, что катионы лития вступают во взаимодействие с неподеленными парами электронов атомов кислорода карбонильных групп с образованием комплексов. Подобное взаимодействие может приводить к диссоциации перхлората лития в полимерной композиции. Свидетельством образования комплексов в системе ППК-LiClO₄ служат данные рентгеноструктурного анализа. Установлено, что зависимость степени кристалличности композиций от содержания в них перхлората лития имеет экстремальный характер (рис. 2). Первоначально, при введении соли в полимер, происходит уменьшение содержания кристаллической фазы. Так, степень кристалличности полимера составляет 36 %. С увеличением содержания LiClO₄ до мольного соотношения [CO₃]:[Li⁺] = 10:1 степень кристалличности значительно снижается до уровня 19 %, что свидетельствует о существенном росте аморфной фазы в полимерной композиции и может благоприятствовать ее проводимости. Дальнейшее увеличение концентрации соли приводит к монотонному возрастанию степени

кристалличности композиций. Очевидно, это связано с тем, что сразу после введения перхлората лития степень ассоциации макромолекулярных цепей снижается. А затем, с ростом концентрации, возникает другой порядок структурных элементов, центром которых, очевидно, являются ионы лития, обрамленные входящими в состав макромолекулы карбонатными группами -O-CO-O- по типу хелатных комплексов.

Полученные результаты хорошо согласуются с представлениями авторов [8] об увеличении проводимости ТПЭ с ростом в матрице аморфных компонент либо появлением низкомолекулярных добавок. В этом случае значительно возрастает подвижность мономерного сегмента, облегчается координация -O-CO-O- групп с ионом лития, растет возможность транспортировки, а, следовательно, и проводимости электронной плотности в матрице композита.

Результаты измерения удельной электрической проводимости электролитов в интервале температур 298–353 К и образцов композиций с мольным соотношением [CO₃]:[Li⁺] от 30:1 до 6:1 приведены на рис. 3.

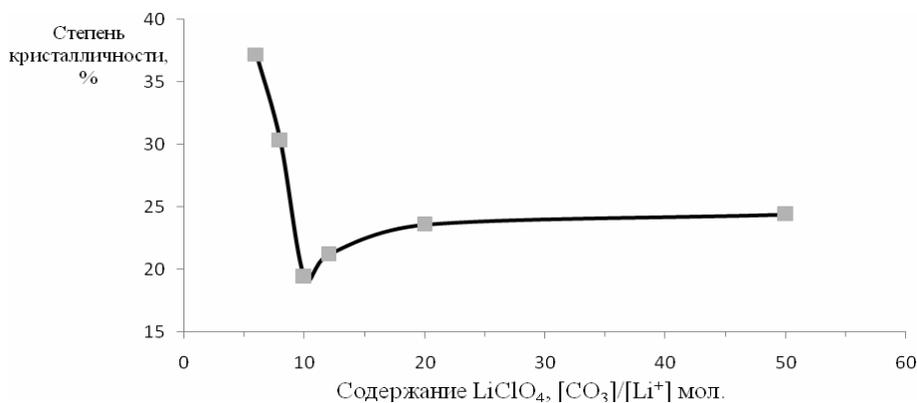


Рис. 2. Зависимость степени кристалличности композиций от состава системы ППК – LiClO₄

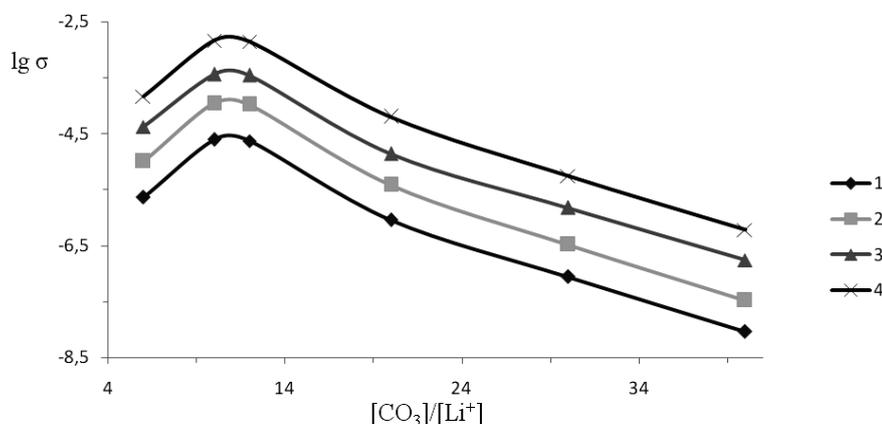


Рис. 3. Зависимость удельной электрической проводимости σ (См·см⁻¹) системы ППК – LiClO₄ от содержания соли: 1 – 298 К; 2 – 313 К; 3 – 333; 4 – 353 К

Изотермы концентрационных зависимостей удельной электрической проводимости электролитов имеют экстремальный характер. Максимальная проводимость наблюдается у композиций состава $[\text{CO}_3]:[\text{Li}^+] = 10:1$ при всех исследованных температурах. При 298 К проводимость указанной системы характеризуется значением $2,45 \times 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Дальнейшее увеличение содержания литиевой соли приводит к снижению удельной электрической проводимости. При температурах выше 298 К характер концентрационных зависимостей не изменяется. Максимальная величина проводимости исследуемой системы при 353 К составляет $1,45 \times 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Наличие максимума при определенном соотношении, очевидно, связано с тем, что уменьшение степени кристалличности для компози-

ции состава $[\text{CO}_3]:[\text{Li}^+] = 10:1$, свидетельствующее об увеличении аморфной фазы в системе, способствует улучшению транспорта ионов и повышению электрической проводимости ТПЭ. Значение электрической проводимости ТПЭ на основе полипропиленкарбоната несколько превосходит показатели композиций, полученных на основе полиэтиленкарбоната [4, 5]. Наличие $-\text{CH}_3$ группы в боковой цепи полипропиленкарбоната приводит к снижению степени кристалличности и может облегчать диссоциацию перхлората лития в полимерной матрице. Все это облегчает транспортировку заряда в композите.

Из данных рис. 4 следует, что температурная зависимость проводимости описывается уравнением Аррениуса $\sigma = A/T \times \exp(-E_a/RT)$ для всех исследованных композиций.

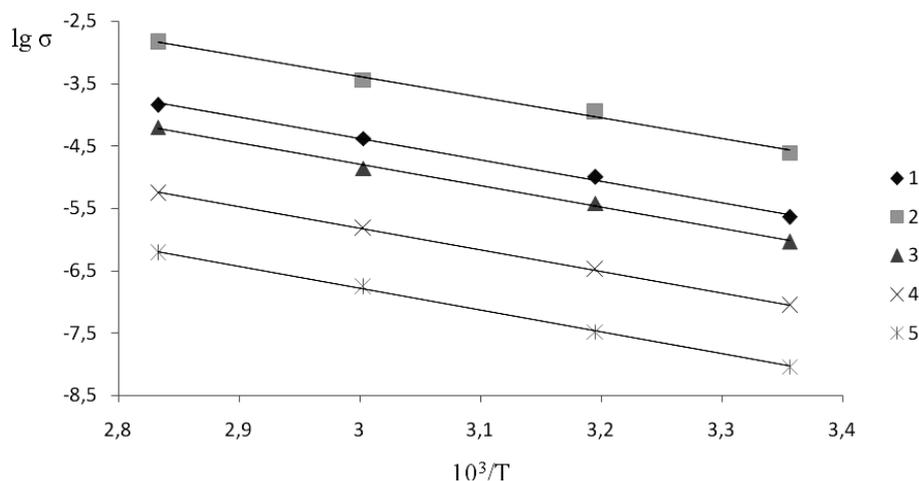


Рис. 4. Зависимость удельной электрической проводимости σ ($\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$) системы ППК – LiClO_4 от температуры T (К). $[\text{CO}_3]:[\text{Li}^+]$: 1 – 6:1; 2 – 10:1; 3 – 20:1; 4 – 30:1; 5 – 40:1

Энергия активации электрической проводимости E_a изменяется в зависимости от концентрации литиевой соли в полимерной матрице. Наименьшим значением энергии активации – $62,74 \text{ кДж/моль}^{-1}$ характеризуется система состава $[\text{CO}_3]:[\text{Li}^+] = 10:1$, обладающая максимальной удельной электрической проводимостью. Уменьшение концентрации соли в полимерной матрице приводит к увеличению энергии активации электрической проводимости, которая составляет $67,01 \text{ кДж/моль}^{-1}$ для композиции состава $[\text{CO}_3]:[\text{Li}^+] = 30:1$.

Различие в значениях энергии активации проводимости может свидетельствовать об изменении ионной структуры исследуемых полимерных электролитов при варьировании содер-

жания соли в полимерной матрице. Локальные структуры, образующиеся в ТПЭ в различных концентрационных и температурных интервалах системы полимер-соль, определяются процессами ионной сольватации и ассоциации. Различные структуры макромолекулярного ионного раствора могут порождать и различные механизмы ионного транспорта, который, в свою очередь, определяет общую проводимость электролита.

Проведенные исследования показали, что ТПЭ на основе полипропиленкарбоната обладают более высокой электрической проводимостью по сравнению с полимерными электролитами на основе полиэтиленкарбоната [3, 4]. Так, например, максимальная электрическая

проводимость системы ПЭК: $[\text{CO}_3]:[\text{Li}^+] = 10:1$ при 298 К составляет $4,93 \times 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, в то время как система ППК: $[\text{CO}_3]:[\text{Li}^+] = 10:1$ при той же температуре имеет значение $2,45 \times 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Таким образом, снижение степени кристалличности ППК, наличие $-\text{CH}_3$ группы в боковой цепи полимера облегчает диссоциацию перхлората лития в матрице, способствует транспортировке заряда в композите и, как следствие, большей проводимости ХИТ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Скундин, А. М. Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов / А. М. Скундин, О. Н. Ефимов, О. В. Ярмоленко // Успехи химии. – 2002. – Т. 71. – № 4. – С. 378–398.
2. Колосницын, В. С. Литийпроводящие полимерные электролиты для химических источников тока / В. С. Колосницын, Г. П. Духанин, С. А. Думлер, И. А. Новаков // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 1. – С. 3–20.
3. Духанин, Г. П. Перспективные электролиты для литиевых химических источников тока / Г. П. Духанин, С. А. Дум-

лер, И. А. Новаков, В. И. Глазов // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1997. – С. 65–73.

4. Духанин, Г. П. Электропроводящие композиции на основе системы полиэтиленкарбонат – перхлорат лития / Г. П. Духанин, С. А. Думлер, А. Н. Саблин, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. научн. ст. № 6(32) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – 124 с. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 5).

5. Духанин, Г. П. Твердый полимерный электролит на основе системы полиэтиленкарбонат – перхлорат лития / Г. П. Духанин, С. А. Думлер, А. Н. Саблин, И. А. Новаков // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82. – Вып. 2.

6. Сахаров, А. М. Развитие научных основ технологии синтеза полиалкиленкарбонатов / А. М. Сахаров, Ю. В. Шаталин и др. // Тез. докл. X Междуна. конф. «Научно-технические технологии-2004», 7–10 сентября 2004 г. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2004. – Т. 2. – С. 3–5.

7. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 528 с.

8. Чеботарев, В. П. Гель-полимерные электролиты на основе полисульфона для литиевых источников тока / В. П. Чеботарев, С. Е. Смирнов, В. А. Комков // Пластические массы. – 2003. – С. 7–9.

G. P. Dukhanin, A. N. Gaidadin, A. N. Sablin, I. A. Novakov

LITHIUM CONDUCTIVITY POLYMER ELECTROLYTE BASED ON POLY(PROPYLENE CARBONATE)-LITHIUM PERCHLORATE SYSTEM

Volgograd State Technical University

There have been received composites based on poly(propylene carbonate) and lithium perchlorate system. Interaction of system based on the poly(propylene carbonate) host matrix with lithium perchlorate has been investigated using IR spectroscopy, differential-thermal and X-ray structural analyses. Electric conductivity of the received compositions has been measured. It has been determined that with increase of polymer in aliphatic polycarbonates row branching degree, the growth of specific conductivity of the composites under research is indicated.

Keywords: solid polymer electrolytes; poly(propylene carbonate); lithium perchlorate; ion conductivity.

УДК 678.4:537.311

Е. Г. Платонова, В. Ф. Корнюшко**, О. П. Отченашев***, Ю. П. Смирнов****

ЭЛАСТОМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ РУКАВНОГО ТИПА

*ООО «МИНАДАГС» (г. Москва)

**МИТХТ им. М. В. Ломоносова (г. Москва)

***ВНТК (филиал) ВолгГТУ (г. Волжский)

E-mail: e_platonova@mitht.ru

Работа посвящена новым конструкциям эластомерных электродов анодного заземления рукавного типа для защиты от коррозии металлических сооружений различного назначения.

Ключевые слова: эластомерные электроды анодного заземления, электроды рукавные, плотность тока растекания, диэлектрический эластомер, электропроводный эластомер, токоввод.

Расширение номенклатуры и типов конструкций электродов анодного заземления обеспечивает возможность защиты от подземной коррозии различных промышленных объектов. Спектр материалов, используемых для произ-

водства электродов, весьма широк. В последнее время широкое применение в производстве гибких протяженных электродов анодного заземления нашли электропроводящие эластомерные композиции [1, 2, 3].

Обычно протяженные гибкие электроды анодного заземления представляют собой электрический проводник, в котором на медную гибкую жилу наложены один или два слоя высокоэлектропроводной полимерной оболочки различной толщины.

Полимерная оболочка представляет собой каучуковую или каучуково-пластиковую матрицу, наполненную комбинацией электропроводного технического углерода и графита.

Тип полимерной матрицы, состав и содержание углеродного наполнителя определяют основные потребительские свойства гибких эластомерных электродов анодного заземления: срок службы; удобство и простоту монтажа; высокую гибкость и ударопрочность; экологическую чистоту работы; широкий температурный диапазон применения.

Возможность варьирования типом полимерного связующего и содержанием углеродного наполнителя позволяет дифференцированно применять эластомерные электроды в средах с любым электросопротивлением, прак-

тически любой агрессивности и любой сейсмической опасности.

Производство эластомерных электродов анодного заземления освоено на ряде кабельных заводов РФ по ТУ3555-001-00217053-2006, разработанных ООО «МИНАДАГС» и ОАО ВНИИ кабельной промышленности под брендами «ЭР» – электроды резиновые, «ПАРМ» – протяженные аноды резиновые, маслобензостойкие.

Эластомерные аноды серии ЭР с успехом применяются при защите подземных металлических конструкций и сооружений от коррозии. Особенно они эффективны при защите трубопроводного транспорта, поскольку позволяют создать электромагнитные защитные поля любой напряженности и конфигурации. Основными потребителями эластомерных электродов являются компании ОАО «Газпром», ОАО «АК «Транснефть», «Тепловые сети» и т. д. Однако эластомерные аноды имеют существенный недостаток – низкую токоотдачу.

Таблица 1

Плотность тока растекания с протяженных электродов по ТУ3555-001-00217053-2006, А/м²

Диаметр электрода, м	Площадь поверхности электрода длиной 1 п.м, м ²	Удельная токовая нагрузка, А/м							
		0,01	0,02	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3
		Плотности тока растекания с протяженных электродов, А/м ²							
0,02	0,063	0,16	0,32	0,80	1,59	2,39	3,18	3,98	4,78
0,022	0,069	0,14	0,29	0,72	1,45	2,17	2,90	3,62	4,34
0,036	0,113	0,09	0,18	0,44	0,88	1,33	1,77	2,21	2,65
0,05	0,157	0,06	0,13	0,32	0,64	0,96	1,27	1,59	1,91
0,07	0,220	0,05	0,09	0,23	0,45	0,68	0,91	1,14	1,36
0,09	0,283	0,04	0,07	0,18	0,35	0,53	0,71	0,88	1,06

Повышение токовой нагрузки на эластомерные электроды приводит к разрыву полимерной матрицы за счет интенсивного газовыделения. Поэтому в последние годы проводились работы по созданию новых полимерных электропроводящих материалов, обеспечивающих высокие токовые нагрузки, и работы по совершенствованию конструкции анодных заземлителей из эластомерных электродов.

Данная работа посвящена новым конструкциям эластомерных электродов анодного заземления рукавного типа для защиты от коррозии металлических сооружений различного назначения. Такие полимерные материалы были созданы и успешно прошли лабораторно-промышленные испытания.

Были рассчитаны и внедрены новые конструкции на основе эластомерных анодов – «модули» и «контуры» (ТУ 3435-002-72981239-2009), по существу, изготовленное в заводских условиях анодное заземление, обеспечивающее равномерное плавное растекание анодного тока в грунт без значительных скачков и перегрузок. Предложена новая конструкция эластомерных электродов, представляющая собой многослойный рукав, в котором чередуются слои высокоэлектропроводного и/или диэлектрического эластомера и слои тоководов из металлической сетки или перфорированной фольги с присоединенным и завулканизованным электрическим кабелем, обеспечивающим надежное подключение рукавного электрода к катодному преобразователю (ТУ 2549-023-460028995-2008).

Таблица 2

Плотность тока растекания с электродов рукавных по ТУ2549-023-460028995-2008, А/м²

Диаметр электрода, м	Площадь поверхности электрода длиной 1 п.м, м ²	Удельная токовая нагрузка, А/м							
		0,01	0,02	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3
		Плотности тока растекания с электродов рукавных, А/м ²							
0,1	0,314	0,032	0,064	0,159	0,318	0,478	0,637	0,796	0,955
0,2	0,628	0,016	0,032	0,080	0,159	0,239	0,318	0,398	0,478
0,3	0,942	0,011	0,021	0,053	0,106	0,159	0,212	0,265	0,318
0,4	1,256	0,008	0,016	0,040	0,080	0,119	0,159	0,199	0,239
0,5	1,570	0,006	0,013	0,032	0,064	0,096	0,127	0,159	0,191
0,6	1,884	0,005	0,011	0,027	0,053	0,080	0,106	0,133	0,159

В таблице приведены данные по изменению плотности анодного тока в зависимости от геометрических размеров рукавного электрода. Сопоставляя данные табл. 1 и 2, можно сделать заключение, что при одной и той же токовой нагрузке плотность тока растекания для рукавного электрода будет значительно ниже, а соответственно, срок его службы выше.

Увеличение поверхности растекания анодного тока за счет увеличения длины протяженных анодов или за счет увеличения количества токоотдающих отрезков электродов в ряде случаев технически нецелесообразно. Особенно в районах защиты промышленных зон, где земля напичкана параллельными и пересекающимися промышленными и промысловыми трубопроводами, кабелями связи, заземлителями электроустановок, молниеприемниками, водоводами и т. д. В этом случае рукавная конструкция электродов имеет несомненные преимущества перед всеми другими видами эластомерных электродов. Рукавная конструкция электрода также позволяет осуществлять процессы контроля и регулирования процессами электрохимической защиты подземных металлических сооружений.

На рис. 1 и 2 приведены элементы конструкций рукавных электродов с различным числом слоев. Такая слоистость позволяет не только регулировать плотность токоотдачи электро-

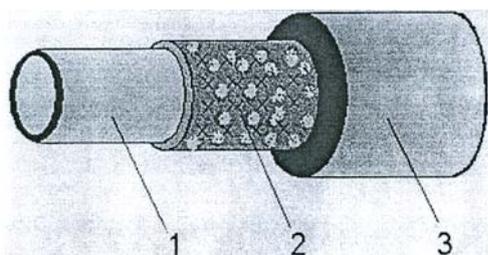


Рис. 1. Конструкция двухслойного рукавного электрода: 1 – слой электропроводного эластомера; 2 – металлическая сетка или перфорированная фольга – токоввод; 3 – слой электропроводного эластомера

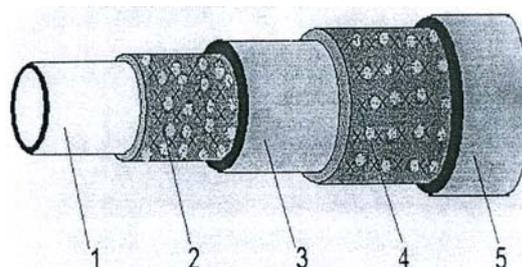


Рис. 2. Конструкция трехслойного рукавного электрода: 1 – слой диэлектрического эластомера; 2 – металлическая сетка или перфорированная фольга – первый токоввод; 3 – слой электропроводного эластомера; 4 – металлическая сетка или перфорированная фольга – второй токоввод; 5 – слой электропроводного эластомера

да за счет разделения токовой нагрузки по слоям электропроводного эластомера, но и использовать металлические токовводы как индикаторы длительности работы электрода.

На рис. 3 приведен вариант схемы подключения одного из типов рукавного электрода, работа которого осуществляется соответствующим образом.

При включении анодного заземления ток от катодного преобразователя 6 через обмотку пускового реле 7 поступает на первый токоввод 4 рукавного электрода. Ток защиты стекает с первого электропроводного эластомерного слоя 5, при этом размыкаются нормально замкнутые контакты 8 и второй токоввод 2 электрода остается без напряжения, поскольку от почвенного электролита он также изолирован диэлектрическим слоем 1.

После выработки первого электропроводного слоя 5 со скоростью анодного растворения углеродного наполнителя 1 кг/А·год начинает растворяться первый медный токоввод 4, насыщая анодное пространство ионами меди, которые, образуя соли, снижают общее сопротивление растеканию анодного тока. После анодного растворения первого токоввода 4 реле 7 отключается, замыкая контакты 8, тем самым подключая токоввод 2 и второй слой электро-

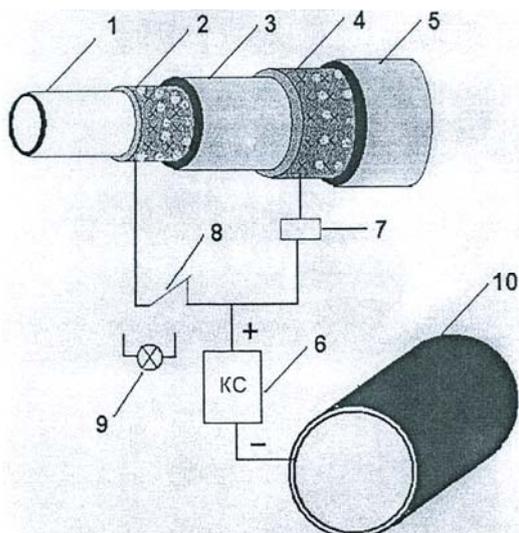


Рис. 3. Вариант схемы подключения одного из типов рукавного электрода

проводного эластомера 3. Одновременно включается индикатор 9, сообщающий оператору о выработке части рукавного электрода.

Таким образом, количеством электропроводящих эластомерных слоев и металлических тоководов определяется срок службы рукавного электрода, а несложная схема подключения (рис. 4) позволяет визуально контролировать этот срок.

Особенно эффективно использование рукавных электродов в качестве глубинных анодных заземлителей. Конструкция рукавных электродов, а именно жесткость каркаса, толщина стенок, размещение дренажного кабеля внутри рукава, возможность посекционного регулирования токовой нагрузки и т. д., позволяет быстро и качественно произвести монтаж глубинного анодного заземления, при этом отпадает необходимость использования металлических обсадных труб и приспособлений для отвода электродных газов. Глубинные анодные заземления из рукавных электродов незаменимы при защите промышленных подземных сооружений (обсадные колонны скважин, шлейфы, ингибиторопроводы, коллекторы и др.).

Многообразие различных конструкций рукавных электродов открывают широкие пер-

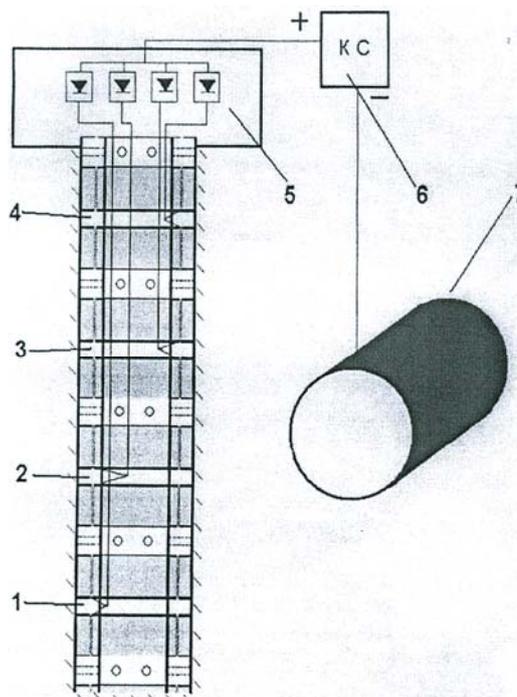


Рис. 4. Вариант схемы секционного подключения рукавных электродов:

1, 2, 3, 4 – пятиметровые секции электродов рукавных; 5 – комплектационный блок; 6 – катодный преобразователь; 7 – защищаемый трубопровод

спективы их применения при защите от коррозии металлических сооружений различного назначения [4]. Рукавные электроды успешно прошли испытания при защите подземных металлических конструкций нефтеперекачивающих станций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тоболжанов, Б. Р. Повышение эффективности электрохимической защиты стальных резервуаров / Б. Р. Тоболжанов, Е. Г. Платонова // Трубопроводный транспорт нефти. – 2009. – № 12. – С. 13–14.
2. Нормы проектирования электрохимической защиты магистральных нефтепроводов и площадок МН. – М.: АК «Транснефть», 1999. – 80 с.
3. Делекторский, А. А. Новые протяженные гибкие аноды для защиты теплосетей от коррозии и особенности их применения / А. А. Делекторский, Н. В. Стефов, М. А. Сурис, Н. П. Глазов и др. // Новости теплоснабжения. – 2005. – № 3. – С. 32–36.
4. Патент РФ № 2291226, МКИ С 23 F13/16, Глазов Н. П., Шамшетдинов К. Л., Насонов О. Н., Делекторский А. А., Стефанов Н. В. Электрод анодного заземления. Заявлено 14.07.05. Оpubл. 10.01.07. БЮЛ. № 7. Приоритет 14.07.05.

E. G. Platonova^{*}, V. F. Kornushko^{}, O. P. Otchenashev^{***}, U. P. Smirnov^{***}**
ELECTRODES OF ELASTOMERIC TYPE EARTHING
^{*}LLC «MINADAGS», Moscow

^{**}Moscow State Academy of Fine Chemical Technology, Moscow

^{***}VCRT (branch) Volgograd state technical university, Volzhsky

Abstract. The paper focuses on new anode earthing electrodes of elastomeric type which help to prevent from corrosion metal constructions designed for different purposes.

Keywords: Electrodes, elastomeric, earthing electrodes, current density spreading, dielectric elastomer, elastomeric, electroconductive, current lead.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Анищенко О. В. 27, 30
 Арестов Е. С. 86
 Аронова Е. Б. 78
 Бахтина Г. Д. 24
 Березин А. С. 5
 Брунилин Р. В. 82
 Буровик Д. А. 78
 Бутакова Н. А. 150
 Бутов Г. М. 127
 Ветютнева Ю. В. 24
 Вострикова О. В. 44
 Гайдадин А. Н. 124, 163
 Гинак А. И. 78
 Голованчиков А. Б. 112
 Гугина С. Ю. 102
 Гурба Е. В. 27, 30
 До Зыонг Фьонг Тхао 47
 Должиков Ю. С. 33
 Дочкина Т. В. 127
 Думский Ю. В. 127
 Думский С. Ю. 127
 Духанин Г. П. 163
 Ерощев С. А. 159
 Желтобрюхов В. Ф. 96
 Зотов С. Б. 36, 40, 96
 Зотов Ю. Л. 150
 Зубрева Ю. С. 140
 Каблов В. Ф. 90
 Каменова И. Ю. 57
 Кириллова Е. М. 86
 Климова И. Ю. 72
 Козловцев В. А. 72, 112, 159
 Козловцев Р. В. 112
 Корнюшко В. Ф. 167
 Кострюкова, М. Н. 36, 40
 Кочнов А. Б. 24
 Кракшин М. А. 130
 Кришталь Е. Г. 146
 Кришталь С. Г. 146
 Кудашев С. В. 49, 53
 Кузнецова Н. Н. 78
 Кулагин Р. Н. 112
 Кучин А. В. 133
 Ле Ван Конг 119
 Лебедев Н. Г. 124
 Лисицин Д. Е. 112
 Лукасик В. А. 102
 Лымарева П. Н. 102
 Малышева Ж. Н. 137
 Медведев В. П. 102, 154
 Медников Е. В. 27, 30
 Мирошниченко А. В. 47, 86
 Михайлюк А. Е. 90
 Мохов В. М. 64, 69
 Мультиановская Н. А. 124
 Навроцкий А. В. 72, 140, 146, 159
 Навроцкий В. А. 72, 136
 Нистратов А. В. 102
 Новаков И. А. 24, 82, 90, 102, 130, 133, 136, 140, 163
 Новопольцева О. М. 130, 133
 Орлинсон Б. С. 82
 Орлянский В. М. 136
 Орлянский М. А. 136
 Отченашев О. П. 167
 Петрюк И. П. 90
 Платонова Е. Г. 167
 Попов Ю. В. 27, 30, 36, 40, 64, 69, 127
 Потаёноква Е. А. 82
 Пыльнов Д. В. 102
 Радченко С. С. 119
 Рахимов А. И. 44, 47, 57, 60, 86
 Рахимова Н. А. 49, 53, 86
 Саблин А. Н. 163
 Сидоров К. В. 150
 Смирнов Ю. П. 167
 Соловьёва Ю. Д. 133
 Сычев Н. В. 96
 Титова Е. Н. 102
 Тужиков О. И. 5, 96
 Тужиков О. О. 96
 Тутанджи Ширин Мазин Абрахим 57
 Украинская С. И. 154
 Ускач Я. Л. 36, 40
 Устинова К. С. 24
 Хаймович А. М. 124
 Хохлова Т. В. 96
 Чан Тхань Вьет 64, 69
 Чапуркин В. В. 33, 60, 154
 Чапуркин С. В. 33, 60
 Чау Нят Банг 27
 Чередникова Г. Ф. 127
 Чукичева И. Ю. 133
 Шаплыгин П. А. 112
 Шаповалов В. И. 33
 Шевченко М. А. 27, 30
 Шишкин В. Е. 27, 30

Научное издание

ИЗВЕСТИЯ
Волгоградского государственного технического университета
№ 2 (62), 2010 г.

С е р и я "ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ
И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ"
(Выпуск 7)

Межвузовский сборник научных статей

Редактор *Е. В. Кравцова*
Компьютерная верстка *Е. В. Макаровой*

Темплан 2010 г. (научные издания). Поз. № 5н.
Подписано в печать 15.03.2010. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 20,46. Уч.-изд. л. 20,37.
Тираж 150 экз. Заказ

Волгоградский государственный технический университет.
400131, г. Волгоград, просп. им. В. И. Ленина, 28, корп. 1.

Отпечатано в типографии ВолгГТУ.
40013, Волгоград, просп. им. В. И. Ленина, 28, корп. 7.

В межвузовском сборнике научных статей "ИЗВЕСТИЯ ВОЛГОГРАДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА", серии "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов" публикуются обзоры и статьи, содержащие результаты теоретических и экспериментальных исследований в области химии и технологии элементоорганических и каркасных соединений, а также полимеров и композитов на их основе.

ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

Материалы статьи должны предоставляться в двух видах: печатном (А4, 1 экземпляр) и электронном. На электронном носителе название файла должно содержать первые буквы (латинские) фамилии первого автора и цифру, если автор подает более одной статьи.

1. Текст статьи набирается в редакторе Word for Windows: шрифт Times New Roman, размер – 14, интервал – 1. Распечатывается статья на белой бумаге (1 экз.). Поля: верхнее – 20 мм, нижнее – 30 мм, левое – 25 мм, правое – 25 мм.

2. Объем обзора – 25–35 страниц; объем статьи – 5–7 страниц, включая таблицы и библиографический список.

3. Схема построения статьи: индекс УДК; название статьи (прописными буквами); инициалы и фамилии авторов; наименование организации (или организаций), e-mail, текст статьи; библиографический список. При наличии авторов из нескольких организаций необходимо звездочками указать принадлежность каждого автора.

Желательно придерживаться следующего порядка изложения текста статьи: краткое введение, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, выводы, библиографический список.

Текст статьи набирается с применением автоматического переноса слов.

4. Таблицы представляются на отдельных листах и должны иметь порядковый номер (если их больше одной) и название. Сокращение слов в таблицах не допускается.

5. Рисунки выполняются на отдельных листах в графических редакторах Excel, Corel Draw и др. Размер рисунка не должен быть более стандартного листа формата А4. На обороте каждого рисунка пишется карандашом фамилия первого автора, название статьи и номер рисунка. Подписи к рисункам оформляются на отдельном листе.

6. Краткая аннотация и ключевые слова – на русском языке (печатается на отдельном листе).

7. Краткая аннотация (включая название статьи, фамилии авторов и название организации) и ключевые слова – на английском языке (печатается на отдельном листе).

8. Библиографический список представляется на отдельном листе и оформляется в соответствии со следующими правилами:

• *Однотомное издание*

одного–трех авторов

Кокотов, Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник. – Л.: Химия, 1970. – 336 с.

Салдадзе, К. М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова-Валова. – М.: Химия, 1980. – 336 с.

Ватолин, Н. А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.

четырёх авторов

Спектральный анализ пленок и тонких слоев / Н. К. Рудневский, Д. Е. Максимов, В. Т. Демарин, Н. И. Машин. – Горький: ГГУ, 1986. – 71 с.

более четырех авторов

Методы спектрального анализа металлов и сплавов / Ю. М. Буравлев [и др.]. – Киев : Техника, 1988. – 215 с.

или:

Методы спектрального анализа металлов и сплавов / Ю. М. Буравлев, И. А. Грикит, О. А. Никитина, А. И. Иванов. – Киев: Техника, 1988. – 215 с.

Книга, вышедшая повторным изданием

Онищенко, В. И. Технология металлов и конструкционных материалов / В. И. Онищенко, С. У. Мурашкин, С. А. Коваленко. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Агропромиздат, 1991. – 479 с.

Александрова, З. Е. Словарь синонимов русского языка: практический справочник / З. Е. Александрова. – 7-е изд., стер. – М.: Рус. яз., 1993. – 495 с.

Межвузовский сборник

Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – № 1. – 136 с. – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 3).

Книга, выпущенная издающей организацией

Подлеснов, В. Н. Станочное оборудование автоматизированного производства. Кинетика станков: учеб. пособие / В. Н. Подлеснов; ВПИ. – Волгоград, 1982. – 86 с.

Методические указания

Кинетика химических реакций и химическое равновесие: метод. указания / сост.: В. А. Майзель, С. Ф. Строкатова, Г. Н. Ильинова, Н. И. Литинская; ВолгГТУ. – Волгоград, 1993. – 21 с.

или:

Кинетика химических реакций и химическое равновесие: метод. указания / сост.: В. А. Майзель [и др.]; ВолгГТУ. – Волгоград, 1993. – 21 с.

• **Многотомное издание**

издание в целом

Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров: в 2 т. Т. 1-2 / С. Брунауэр. – М.: Изд-во иностр. лит., 1948.

отдельный том

Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров. В 2 т. Т. 1 / С. Брунауэр. – М.: Изд-во иностр. лит., 1948. – 315 с.

• **Описание диссертаций и авторефератов**

Луус, Р. А. Исследование оборудования с пневмовакuumным приводом для захвата строительных изделий: дис. ... канд. техн. наук: 05.05.04: защищена 09.11.82 / Р. А. Луус. – М., 1982. – 212 с.

Махтов, Б. Н. Разработка алгоритмов устройств для распознавания неоднозначных сообщений в системах автоматизированного обучения: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Б. Н. Махтов; ТАСУР. – Томск, 1994. – 24 с.

• **Статьи из журнала**

одного–трех авторов

Смагунова, А. Н. Способы оценки правильности результатов анализа / А. Н. Смагунова // Журнал аналитической химии. – 1997. – № 10. – Т. 52. – С. 1022–1029.

Тюренков, И. Н. Синтез и фармакологическая активность оксипроизводственных алкилфосфоновых кислот / И. Н. Тюренков, А. К. Брель, Г. В. Стрельцов // Химико-фармацевтический журнал. – 1988. – № 2. – С. 170–174.

более 4-х авторов

Копылова, В. Д. Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди (II) фосфорсодержащими ионитами / В. Д. Копылова [и др.] // Журнал физической химии. – 1982. – № 4. – Т. 56. – С. 899–902.

или:

Копылова, В. Д. Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди (II) фосфорсодержащими ионитами / В. Д. Копылова, А. И. Вальдман, Э. Т. Бойко, В. А. Сидоров // Журнал физической химии. – 1982. – № 4. – Т. 56. – С. 899–902.

Клюев, Н. А. Определение полиароматических углеводородов в объектах окружающей среды / Н. А. Клюев [и др.] // Аналитика и контроль. – 1999. – № 2. – С. 4–19.

или:

Клюев, Н. А. Определение полиароматических углеводородов в объектах окружающей среды / Н. А. Клюев, Т. С. Чуранова, Е. И. Соболев, С. М. Петров // Аналитика и контроль. – 1999. – № 2. – С. 4–19.

• *Статьи из сборников тезисов докладов конференций, семинаров и т. д.*
Глазунов, А. И. Методические основы курсового и дипломного проектирования / А. И. Глазунов, П. В. Семинихин // Планирование содержательной части базового высшего образования: тез. докл. Всерос. науч.-метод. конф. – Казань, 1984. – С. 149.

• *Статьи из межвузовских сборников научных трудов*
Авдонькин, Ф. Н. Активизация самостоятельной работы студентов / Ф. Н. Авдонькин // Методы совершенствования учебно-воспитательного процесса в вузе: межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1984. – С. 3–5.

Гинак, А. И. Фосфорилирование амбифункциональных тиазолидонов в твердой фазе / А. И. Гинак [и др.] // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – С. 59–61. – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 2).

или:

Гинак, А. И. Фосфорилирование амбифункциональных тиазолидонов в твердой фазе / А. И. Гинак, Д. В. Бурувик, Е. Б. Аронова, М. В. Рутго // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – С. 59–61. – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 2).

• *Статья из коллективного сборника*
Лазарев, В. Н. Византийская живопись XIV века / В. Н. Лазарев // Живопись, скульптура, графика, архитектура: сб. ст. – М., 1969. – С. 62–67.

• *Глава из сборника*
Ремизов, К. С. Нормирование труда / К. С. Ремизов, В. Х. Гурьянов, И. А. Поляков // Справочник экономиста по труду. – 5-е изд., доп. и перераб. – М., 1992. – Гл. 1. – С. 5–58.

• *Нормативно-технические и технические документы:*
стандарты
ГОСТ 7.1-84. Библиографическое описание документа: общие требования и правила составления. – Взамен ГОСТ 7.40-82. – М., 1984. – 64 с.

патентные документы
А. с. 1681805 СССР, МКИ А 01 N 1/00. Раствор для фиксации биологических объектов / А. К. Брель [и др.]. – № 4704448; заявл. 14. 06.89; опубл. 30.03.90, Бюл. № 1. – 2 с.

Пат. 2095779 РФ, МПК С 07 J 1/10. Способ определения неионогенных ПАВ / В. М. Островская. – Заявл. 15.03.2003; опубл. 20.05.2004, Бюл. № 3.

• *Депонированные научные работы*
Панов, В. Ф. Модели частиц в сильной гравитации / В. Ф. Панов; Ред. журн. "Известия вузов. Физика". – Томск, 1982. – 7 с. – Деп. в ВИНТИ 27.05. 82, № 2641.

• *Отчет о научно-исследовательской работе*
Разработка контролирующих устройств: отчет о НИР / Томский ин-т АСУ и радиоэлектроники; науч. рук. Ю. П. Шевелев. – Томск, 1989. – 280 с. – № ГР 01880062824. – Инв. № 02800062638.

Фамилии авторов, полное название книг и журналов приводятся на языке оригинала. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

9. Статья должна быть подписана всеми авторами.

10. К статье должны быть приложены:
сведения об авторах (имя, отчество, фамилия, ученая степень, звание, домашний адрес, номер телефона домашний и служебный, e-mail);
экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати.

11. Плата за публикацию статей с аспирантов не взимается.

Материалы (текст статьи, аннотация, ключевые слова, экспертное заключение, дискету) направлять ответственному секретарю сборника по адресу:

400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, кафедра «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров»

или по e-mail: phanchem@vstu.ru.

Контактный телефон: (8442) 23-81-25.