ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИЗВЕСТИЯ ВОЛГОГРАДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Серия

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Выпуск 8

№ 2(75) Межвузовский сборник научных статей Издается с января 2004 г. 2011

Волгоград
2011

УДК 547–678

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(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – 192 с. – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 8).
ISBN 978–5–9948–0724–8

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. 67. Табл. 63. Библиогр.: 446 назв.

ISBN 978–5–9948–0724–8

© Волгоградский государственный технический университет, 2011

СОДЕРЖАНИЕ

I. ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

Бутов Г. М., Мохов В. М., Паршин Г. Ю., Камнева Е. А.
Мостиковые [3.3.1]пропелланы как эффективные реагенты для построения новых углерод-углеродных связей (обзор)..... 6

II. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

Бутов Г. М., Мохов В. М., Дьяконов С. В.
О взаимодействии хлорангидридов ароматических карбоновых кислот с 1,3-дегидроадамантаном..... 27

Попов Ю. В., Мохов В. М., Танкабекян Н. А., Узаков Э. Ю.
О реакции конденсации адамантанона-2 с некоторыми метиленактивными соединениями..... 29

Попов Ю. В., Мохов В. М., Нгуен Тхи Тху Тхао
Прямое алкилирование аминов спиртами при катализе наночастицами никеля и кобальта..... 32

Мохов В. М., Попов Ю. В., Нгуен Тхи Тху Тхао
О взаимодействии некоторых алкилгалогенидов с 2,4-пентандионом при катализе наночастицами меди..... 36

Попов Ю. В., Мохов В. М., Небыков Д. Н.
Гидрирование некоторых непредельных соединений при катализе наночастицами металлов……..... 39

Должиков Ю. С., Чапуркин В. В., Чапуркин С. В., Свежинцев Е. Н.
Исследование межмолекулярного распределения колебательной энергии CF_2Cl_2 методом спектроскопии комбинационного рассеяния.....…..... 43

Чапуркин В. В., Рахимов А. И., Чапуркин С. В., Литинский А. О.
О возможности использования конденсации Кляйзена в синтезе фторсодержащих тетракетонов.....……..... 47

Зотов С. Б., Тужиков М. О., Тужиков О. И., Хохлова Т. В., Кравченко О. С.
Синтез винилфосфоновой кислоты и ее производных пиролизом..……..... 51

Младзиевская Ю. А., Москвичева Я. Б., Гинак А. И., Нынь И. В.
Ферментосодержащее ранозаживляющее средство и доклиническое изучение его аллергенной активности.....……..... 56

Рахимов А. И., Титова Е. С., Каменева И. Ю., Саклаков Р. Н.
Синтез и дифторметилирование 2-[*n*-(1-адамантил)бензил]сульфанил-6-метилпиримидин-4(3н)-она…….....……..... 60

Зауэр Е. А
Энтальпии образования алкилпроизводных адамантана в конденсированном состоянии.....……..... 64

Шишкин В. Е., Медников Е. В., Шевченко М. А., Анищенко О. В., Попов Ю. В., Гурба Е. В., Еменка Б. Д.
Исследование взаимодействия СН-кислотных С-фосфорилированных ацетамидинов с триметилхлорсиланом..……..……..... 68

Попов Ю. В., Зотов Ю. Л., Бутакова Н. А., Глинская Е. Ю., Таловеров С. Б., Захарова Е. К.
Изучение влияния материала поверхности реактора на процесс окисления хлорпарафина ХП-30 воздухом…..... 71

Зотов Ю. Л., Бутакова Н. А., Волчков В. М., Асанова Н. В., Глинская Е. Ю., Таловеров С. Б., Захарова Е. К.
Схема превращения и кинетическая модель процесса жидкофазного окисления хлорпарафина ХП-30 воздухом в присутствии кобальтсодержащего катализатора.....…..... 73

Хардина И. А., Алейникова Т. П.
Метод синтеза пероксиацеталей.…..... 77

Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Савельев Е. Н., Махаева Т. А.
Исследование алкилирования адамантансодержащих аминов циклическими спиртами.....……..…..... 81

III. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Новаков И. А., Бахтина Г. Д., Кочнов А. Б., Аникина Т. А., Устинова К. С.
Сополимеризация фосфорхлорсодержащих метакрилатов с винилэфирной смолой..... 84

Рахимова Н. А., Марышева М. А., Рахимов А. И., Марышев А. Ю., Медведев В. П., Желтобрюхов В. Ф.
Особенности формирования композиционных материалов на основе окисленного полипропилена и полиизоцианата..... 88

Рахимов А. И., Марышев А. Ю., Рахимова Н. А., Марышева М. А., Желтобрюхов В. Ф.
Окислительная деструкция полипропилена в ароматических углеводородах..... 92

Рахимов А. И., Ганицев М. П., Рахимова Н. А., Медведев В. П., Марышева М. А.
Сополимеры стирола с дициклопентадиеном и гидроксилсодержащим низкомолекулярным бутадиеновым каучуком. Синтез и свойства..... 95

Рахимова Н. А., Молдавская Е. Д., Рахимов А. И., Мирошниченко А. В.
Выделение, идентификация и полифторалкоголиз олигомеров из отходов производства поликапроамида..... 97

Полякова И. Н., Гинак А. И., Москвичев Б. В., Шитикова Г. С.
Химическая модификация ремантадина с помощью полисахаридов и свойства полученного продукта..... 99

Новаков И. А., Каблов В. Ф., Петрюк И. П., Михайлюк А. Е., Половинкина О. В.
Влияние наполнителей, модифицированных металлами переменной валентности, на высокотемпературное старение резин на основе этиленпропиленового каучука..... 102

Гайдадин А. Н., Петрюк И. П., Зарудний Я. В.
Анализ методик расчета кинетических параметров термодеструкции для термоэластопластов на основе полиолефинов..... 106

Навроцкий А. В., Кришталь С. Г., Кришталь Е. Г.
Модификация натриевого монтмориллонита поликатионными модификаторами..... 109

Новаков И. А., Рахимова Н. А., Нистратов А. В., Кудашев С. В., Гугина С. Ю.
Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных полифторированными соединениями
Сообщение 1. Влияние полифторированных добавок на процесс отверждения и структуру наполненных вулканизатов полисульфидных олигомеров..... 114

Новаков И. А., Рахимова Н. А., Нистратов А. В., Кудашев С. В., Гугина С. Ю.
Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных полифторированными соединениями
Сообщение 2. Влияние полифторированных добавок на свойства наполненных вулканизатов полисульфидных олигомеров..... 121

Новаков И. А., Рахимова Н. А., Нистратов А. В., Кудашев С. В., Гугина С. Ю.
Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных полифторированными соединениями
Сообщение 3. Модификация материалов на основе полисульфидных олигомеров полифтор- и медьсодержащим Na+-монтмориллонитом..... 127

Рахимова Н. А., Кудашев С. В.
Особенности реакции полиизоцианата с полифторированными спиртами..... 133

Новаков И. А., Рахимова Н. А., Краснов А. П., Наумкин А. В., Зубавичус Я. В., Кудашев С. В.
Рентгеновское фотоэлектронное исследование графита, модифицированного 1,1,3-тригидроперфторпропанолом-1, и его влияние на трибологические характеристики поли-ε-капроамида..... 140

Рахимова Н. А., Кудашев С. В.
Синтез N-полифторалкильных производных моно-ε-аминокапроата глицерина – новых полифункциональных модификаторов полимеров..... 145

Королёв К. А., Такахаши К., Брюзгин Е. В., Навроцкий В. А., Навроцкий А. В.
Модифицирование поверхности алюминия поли-N-изопропилакриламидом для управления лиофильными свойствами..... 151

Саркисов П. Д., Орлова Л. А., Клименко Н. Н., Дулин В. Ю.
Высококремнеземистый строительный материал, армированный углеродными нанотрубками..... 155

Попович Н. В., Орлова Л. А., Ананьева Ю. Е., Чайникова А. С.
Низкотемпературный синтез покрытий в системе Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2…..... 160

Новаков И. А., Нистратов А. В., Медведев В. П., Пыльнов Д. В., Агаева В. Б., Гугина С. Ю., Титова Е. Н.
Особенности влияния аминного отвердителя на физико-механические и динамические свойства полиуретанов на основе продукта взаимодействия полиоксипропиленгликоля и 2,4-толуилендиизоцианата – форполимера марки «Трифор-М»…….....……... 164

Потехина Л. Н., Седелкин В. М., Суркова А. Н., Пачина О. В.
Реологические, оптические и структурные свойства растворов диацетатов целлюлозы для формования полупроницаемых мембран..…..... 170

Зотов Ю. Л., Попов Ю. В., Золотарева Е. В., Куляева Е. А.
Исследование процесса синтеза стеарата свинца…..... 174

Шулевич Ю. В., Нгуен Тхуи Хыу, Червятина М. Е., Навроцкий А. В., Новаков И. А.
Применение комплексов полиэлектролит – ПАВ для очистки жиросодержащих сточных вод.....…..... 177

Шулевич Ю. В., Нгуен Тхуи Хыу, Навроцкий А. В., Новаков И. А.
Свойства полимеров, полученных матричной полимеризацией N,N,N,N-триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия.....…..... 183

Авторский указатель…..... 189

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 547.518

*Г. М. Бутов**, В. М. Мохов*, Г. Ю. Паршин**, Е. А. Камнева***

МОСТИКОВЫЕ [3.3.1]ПРОПЕЛЛАНЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ НОВЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ СВЯЗЕЙ (ОБЗОР)

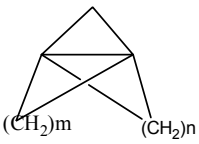
*** Волгоградский государственный технический университет**
**** Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ**
E-mail: butov@volpi.ru, tons@vstu.ru

Химия адамантана и его производных продолжает быстро развиваться, что связано с полезными свойствами ряда соединений, содержащих в своей молекуле адамантильный радикал. Однако синтез многих производных адамантана традиционными способами зачастую сложен и многостадиен. Перспективными синтонами для получения ряда классов адамантилсодержащих соединений могут стать 1,3-дегидроадамантан (тетрацикло[3.3.1.1.^{3,7}.0.^{1,3}]декан, 1,3-ДГА) и его замещенные гомологи, являющиеся представителями класса пропелланов с малыми циклами – интересного и необычного класса соединений.

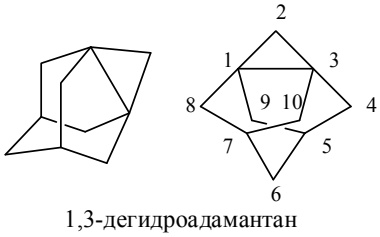
***Ключевые слова*:** пропелланы, 1,3-дегидроадамантан, СН-кислоты, углерод-углеродная связь, производные адамантана.

Введение

1,3-Дегидроадамантан (1,3-ДГА, тетрацикло [3.3.1.1.^{3,7}.0.^{1,3}] декан) является мостиковым [3.3.1]пропелланом и относится к ряду напряженных пропеллановых углеводородов, строение которых передается общей формулой [1.m.n]:



[1.m.n]пропеллан



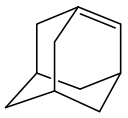
1,3-дегидроадамантан

Впервые 1,3-дегидроадамантан (1,3-ДГА) был синтезирован в 1969 году канадскими учеными Пинкоком с сотрудниками [1] по внутримолекулярной реакции Вюрца между 1,3-дибромадамантаном и натрий-калиевым сплавом. Впоследствии это соединение было получено также при взаимодействии 1,3-дигалогенадамантанов с дисперсией натрия в тетрагидрофуране [2], с н-бутиллитием [3], а также путем электрохимического восстановления дибромадамантана [4–6]. В 1988 году был открыт удобный и безопасный метод получения 1,3-ДГА взаимодействием 1,3-дигалогенадамантанов с металлическим литием в среде тетрагидрофурана в присутствии катализатора [7].

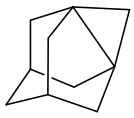
1,3-ДГА, равно как и его алкилзамещенные производные, проявляет уникальные химические свойства и позволяет получать широкий спектр моно- и 1,3-дизамещенных производных адамантана, вследствие чего он сразу стал объектом интенсивных научных исследований. К настоящему времени написан ряд работ о строении и химических свойствах 1,3-ДГА. Сведения о реакциях 1,3-ДГА и его алкилзамещеных гомологов, сопровождающихся разрывом связи С-Н второго реагента и образованием новой связи С-С, представлены в данной работе.

1. Строение 1,3-дегидроадамантана

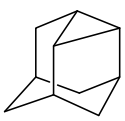
Известно три соединения, относящиеся по своему строению к дегидроадамантанам [8]:



1



2

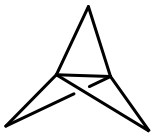


3

Первый из них (*1*), трицикло[3.3.1.1^{3,7}]децен-1 («адамантен») относится к «антибредтовским» олефинам, описан лишь по продуктам его вторичных превращений [8,9] и в свободном состоянии неизвестен. 1,3-Дегидроадамантан (1,3-ДГА тетрацикло[3.3.1.1.^{3,7}.0.^{1,3}]декан) (*2*) относится к классу пропелланов с малыми цик-

лами, чем отличается от 2,4-дегидроадамантана (*3*), который является уже достаточно стабильным соединением. Принадлежность к пропелланам во многом и обусловливает особенности строения и химических свойств 1,3-ДГА.

К пропелланам [10] относятся углеводороды с тремя конденсированными циклами, в которых все три кольца связаны общей углерод-углеродной связью, как, например, в [1,1,1]пропеллане:



Пропелланы с большими циклами по химическим свойствам не отличаются от других полициклических углеводородов [11]. Наличие трех- или четырехчленного цикла приводит к появлению ряда особенностей как в строении, так и свойствах данных соединений.

Как известно, трехчленное кольцо циклопропана является напряженной системой, поскольку перекрывание эндо-циклических орбиталей, в отличие от ненапряженных молекул, не может быть осуществлено по прямой линии, связывающей два атома углерода, так как при этом угол С-С-С был бы равен 60°, что является невозможным. Энергетически наиболее выгодным для циклопропана является межорбитальный угол С-С-С, равный 104° [12], и, таким образом, орбитали направлены не по прямой линии С-С, а под углом, вследствие чего были названы изогнутыми. Следовательно, по типу перекрывания связи углерод-углерод в циклопропане и его гомологах занимают некое промежуточное положение между σ- и π-связями. Такая модель трехчленного цикла предсказывает по сравнению с нормальными циклами меньшую прочность связи С-С (проявление «углового напряжения»), большую прочность связи С-Н, а также возможность данного цикла вступать во взаимодействие с π-заместителями (кратными связями и фенильными группами).

Би-, спиро- и полициклические системы, содержащие циклопропановый цикл, напряжены еще больше [12]. Их особенность заключается в том, что четвертичные атомы углерода, связанные центральной связью не являются тетраэдрическими. Узловой атом и три вторичных мостиковых атома углерода, связанных с ним, лежат практически в одной плоскости. Единственно возможным в данном случае является sp^2-гибридный характер узлового атома. Оставшиеся негибридизованными *p*-орбитали образуют центральную связь [13]. Интересным является также то, что узловой углеродный атом по отношению к четвертому закрепленному атому расположен на противоположной стороне относительно плоскости, проходящей через три метиленовые атома углерода. Такая конфигурация была названа обращенной, а сами атомы вывернутыми, инвертированными [14–16]. Уменьшение размеров циклов в пропелланах одновременно увеличивает *p*-характер общей центральной связи, которая приближается к σ-*p*-*p* связи [14, 15, 17].

Важной характеристикой реакционной способности соединений является величина энергии напряжения цикла. Для 1,3-ДГА величина напряжения циклопропанового кольца составляет 64 ккал/моль, в то время как для самого циклопропана всего 27 ккал/моль [18]. Из представленных данных видно, что пропелланы, в том числе и обсуждаемые мостиковые [3.3.1]пропелланы, должны обладать большей склонностью к реакциям раскрытия цикла, чем циклопропан.

Рентгеноструктурные исследования 5-циано-1,3-дегидроадамантана показали, что два четвертичных атома его циклопропильного кольца также являются инвертированными, то есть для каждого из узловых углеродных атомов все четыре заместителя находятся в одной полусфере. Причем примечательно, что узловые атомы приподняты над плоскостью трех соседних мостиковых углеродных атомов всего лишь на 0,1 Å [19].

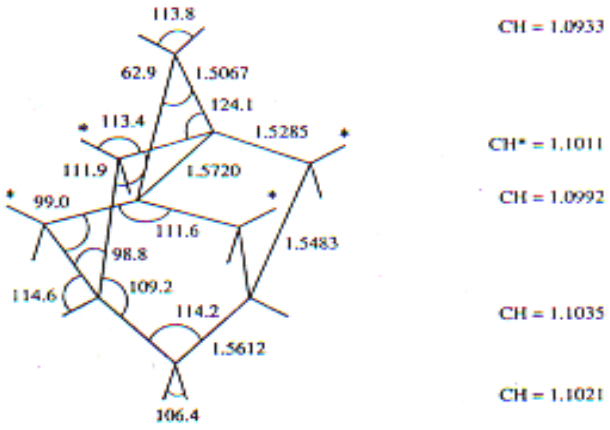
Длина пропеллановой связи С-С в 5-циано-1,3-дегидроадамантане составляет 1,64 Å по сравнению с 1,51 Å для циклопропана и 1,57 Å для [3.2.1]пропеллана [19]. Такое значение длины связи делает очевидным σ-*p*-*p*- характер связи между узловыми углеродными атомами.

sp^2-Гибридный характер четвертичных атомов подтверждает также данные о химических сдвигах в спектре ЯМР ^{13}С для 1,3-ДГА и его производных. В отличие от химического сдвига циклопропановых углеводородов, находящегося в необычно сильном поле по сравнению с соответствующими соединениями с открытой цепью [20–22], в 1,3-ДГА циклопропильные углеродные атомы дают сдвиг сигнала по сравнению с адамантаном в более слабое поле: 9,6 м. д. и 10,2–13,6 м. д. [23].

Примечательно, что область повышенной электронной плотности для 1,3-ДГА лежит с обратной стороны 1,3-узловой связи инвертированных углеродных атомов [16], то есть в части пространства, наименее защищенной от внешней атаки. Возможность протекания реакций с раскрытием цикла [3,24,25] позволило ряду авторов предположить полярный цвиттерионный характер пропелланової связи [5, 24, 25].

В работе [26] было определено электронное строение катион-радикала 1,3-ДГА – одного из основных возможных интермедиатов химических превращений данного соединения и его производных. После проведения серии квантово-химических расчетов геометрического и электронного строения 1,3-ДГА [12] была подтверждена sp^2-гибридизация атомов углерода C_1 и C_3 центральной связи, так как сумма валентных углов $\angle$CCC при этих атомах углерода 124,1º × 2 + 111,6º = 359,8º близкое к значению 360º, характерному для sp^2-гибридизованных атомов углерода [26].

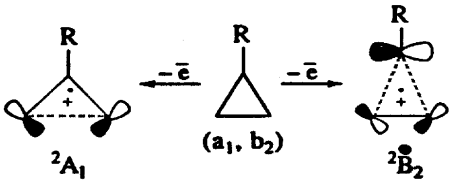
Наглядно геометрия молекулы 1,3-ДГА, оптимизированная методом функционала плотности PBE, представлена на схеме [26]:



Показано, что область повышенной электронной плотности для 1,3-ДГА лежит с обратной стороны 1,3-узловой связи инвертированных углеродных атомов [27]. В результате этого 1,3-ДГА может проявлять свойства сильного основания, что определяет необычно высокую реакционную способность этого соединения.

Считается, что такое поведение обусловлено особенностью электронного строения одного из основных возможных интермедиатов химических превращений 1,3-ДГА и его производных – катион-радикала (КР) 1,3-ДГА.

Установлено, что при однократной ионизации циклопропановое кольцо изменяет свою структуру путем сильного удлинения (и ослабления) либо одной С–С-связи, либо одновременно двух (в зависимости от заместителя) [28–32]:



При повышении температуры удлиненная С–С-связь циклопропановых КР испытывает дальнейшее удлинение, которое сопровождается разворотом одной из концевых метиленовых групп на 90º, что приводит к изомерным формам КР, в которых положительный заряд и спиновая плотность в образующихся структурах пространственно разделены. Такие формы КР называют дистоническими [33].

В 1,3-дегидроадамантане центральная тетразамещенная C_1– C_3-связь циклопропанового кольца наиболее удлинена (1,5720 $\mathring{A}$) и при однократной ионизации должна испытывать дальнейшее удлинение. Однако в 1,3-ДГА положение циклопропанового кольца жестко фиксировано норадамантановым фрагментом, поэтому для катион-радикала дальнейшее растяжение центральной циклопропановой C_1–C_3-связи с разворотом одной из ее составляющих частей на 90º невозможно.

Было вычислено [26, 28], что при ионизации молекулы 1,3-ДГА центральная пропелланова связь C_1– C_3 удлиняется от 1,5720 $\mathring{A}$ (в молекуле 1,3-ДГА) до 2,0382 $\mathring{A}$ (в КР 1,3-ДГА). Происходят также сопутствующие изменения в длинах химических С–Н и С–С-связей и валентных углах $\angle$HCH, $\angle$CCC, $\angle$CCH [26].

В катион-радикале 1,3-ДГА атомы углерода C_1 и C_3 приобретают частично тетраэдрическое строение.

При сопоставлении геометрических параметров молекулы и катион-радикала 1,3-ДГА обращает на себя внимание, что при однократной ионизации молекулы наиболее сильным изменениям подвергаются длины С–С-связей, образующие норадамантановый фрагмент. Валентные же углы этого фрагмента почти не изменяют своих значений, так как этот фрагмент обладает достаточной жесткостью, а в циклопропановом фрагменте, напротив, сильному изменению центральной C_1–C_3-связи отвечает большое изменение противолежащего валентного угла $\angle$CCC (на 22,4º), в то время как образующие его С–С-связи практически не изменились [26].

В отличие от других [1.m.n]пропелланов, в которых однократно занятая молекулярная орбиталь локализована на центральной C_1–C_3-связи, в КР 1,3-ДГА она преимущественно локализована на примыкающих к C_1–C_3-связи четырех углерод-углеродных связях. Причиной необычного электронного строения КР 1,3-ДГА является наличие дополнительной CH_2-метиленовой группы в 1,3-ДГА по сравнению с [3.3.1]пропелланом, что приводит к повышению энергии молекулярной орбитали центральной связи C_1–C_3.

Необычность электронного строения КР 1,3-ДГА также состоит в том, что при разрыве центральной связи C_1–C_3 образуются две однократно занятые несвязанные между собой p-орбитали атомов углерода, что фактически означает образование бирадикальной структуры [26].

Кроме описанных особенностей строения следует отметить, что в реакциях с электрофильными реагентами 1,3-ДГА, в отличие от других напряженных пропелланов, легко присоединяет электроположительную частицу, образуя соответствующий адамантильный катион, который является относительно стабильным благодаря делокализации заряда из-за перекрывания вакантной *p*-орбитали с тыльными сторонами sp^3-орбиталей узловых атомов углерода в положениях 3, 5, 7 [24, 25, 34]. 1,3-ДГА позволяет достаточно легко генерировать различные адамант-1-ильные катионы в разнообразных условиях, что является очень важным для дальнейшего изучения, так как они легко присоединяют подходящий нуклеофил с образованием соответствующих адамантилсодержащих продуктов [28, 29].

Таким образом, на основании строения 1,3-ДГА можно сделать вывод о его чрезвычайной реакционной способности и перспективности данного пропеллана в качестве исходного реагента для синтеза ряда адамантилсодержащих соединений.

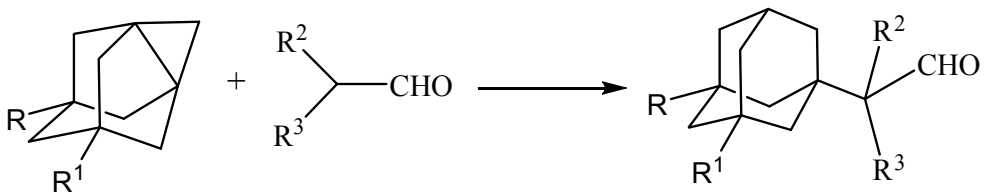
2. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантана и его гомологов с СН-кислотными соединениями

Введение адамантильного радикала в органические соединения модифицирует их биологическую активность, изменяя и часто усиливая ее. Однако синтез производных адамантана традиционными способами состоит в использовании сильнокислых сред для получения простейших производных адамантана и их дальнейшей модификации путем многостадийных превращений. В связи с этим актуальным является синтез как новых адамантилсодержащих соединений, так и изучение возможности получения известных соединений новыми, более удобными и менее стадийными методами.

2.1. Реакции с карбонильными соединениями

Адамантилсодержащие альдегиды являются ценными синтонами в синтезе ряда адамантилсодержащих аминов, а также ряда физиологически активных веществ [35–37]. Однако синтез большинства альдегидов, содержащих адамантильный радикал, является сложным и многостадийным и зачастую приводит к невысоким выходам целевых продуктов.

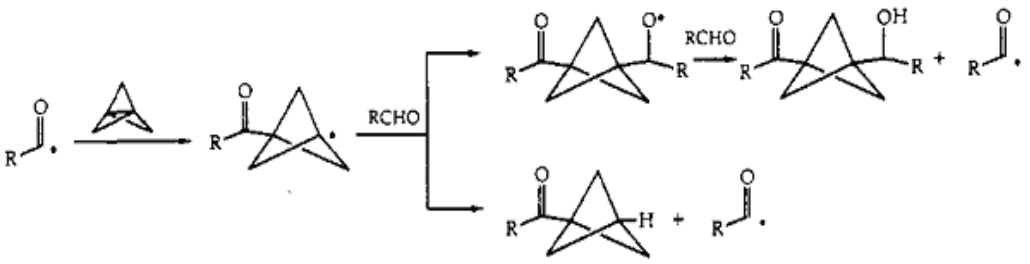
Высокая реакционная способность 1,3-ДГА [26] позволяет предположить возможность синтеза α-адамантилсодержащих альдегидов прямым взаимодействием данного пропеллана с алифатическими альдегидами. Данная реакция исследована в работах [38, 39], где в качестве исходных реагентов в реакции присоединения к 1,3-ДГА и его метилированному гомологу были использованы альдегиды алифатического и жирноароматического ряда.



$R=R^1=R^2=H$: R^3=Me, Pr, Bu, Ph;
$R=R^1=H$, $R^2=R^3$=Me; $R=R^1=R^2=R^3$=Me

Реакция протекает без заметного экзотермического эффекта в достаточно мягких условиях. Селективность реакции весьма чувствительна к температуре и полярности растворителя.

Интересно, что взаимодействие других пропелланов с альдегидами, в частности, [1.1.1]-пропеллана, приводит к сложной смеси продуктов, что объясняется в работе [12] радикальным механизмом протекания указанного взаимодействия.



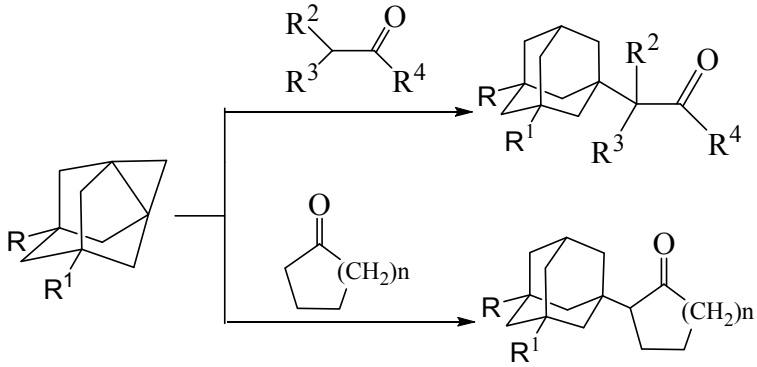
Образование адамантилсодержащих альдегидов является коренным отличием свойств [1.1.1] и [3.3.1]пропелланов. Протекание реакции α-алкилирования 1,3-дегидроадамантаном алифатических альдегидов можно объяснить ионным механизмом, при котором альдегид выступает, как донор протона, то есть СН-кислота.

На примере 2-метилпропаналя изучено влияние условий реакции на выход продукта [40]. Обнаружено, что при увеличении температуры реакции с 20 до 40 ºС выход возрастает с 35 до 74 %. Дальнейшее повышение температуры (до 65 ºС) ведет к снижению выхода целевого соединения до 42 %, что, по-видимому, связано с протеканием побочной реакции альдольной конденсации. Наличие побочных продуктов альдольной конденсации исходных и α-адамантилсодержащих альдегидов подтверждено масс-спектрометрией.

Реакция оказалась чувствительной и к полярности растворителя. Так, осуществить проведение присоединения в среде гексана не удалось [40]. Это позволяет сделать вывод о значительном влиянии поляризации связи С-Н исходного альдегида на возможность протекания реакции их присоединения к 1,3-ДГА.

Успешное проведение реакций адамантилирования алифатических альдегидов позволило осуществить взаимодействие 1,3-ДГА и с кетонами, в состав которых не входят заместители, повышающие подвижность протонов у α-углеродного атома, и являющиеся более слабыми СН-кислотами, чем β-дикарбонильные соединения и альдегиды [41].

В качестве исходных реагентов в реакции присоединения к 1,3-ДГА были использованы ацетон, ацетофенон, метилэтилкетон, диэтилкетон, метилтретбутилкетон, ацетофенон, циклопентанон и другие [42–47]:

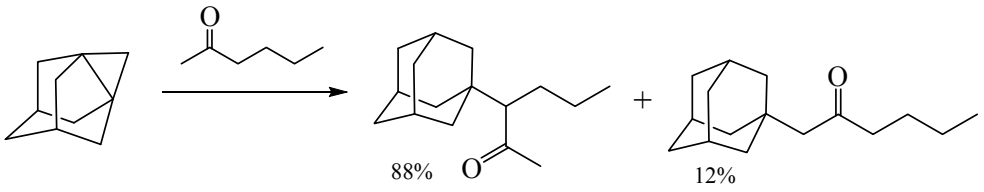


R=R^1=R^2=R^3=H: R^4=Me, t-Bu, Ph, Bz; R=R^1=R^2=H, R^3=Me: R^4=Me, Et;
R=R^1=R^2=H, R^3=Et, R^4=Pr; R=R^1=R^2=H, R^3=Pr: R^4=Me, Bu;
R=R^1=H, R^2=R^3=Me, R^4=*i*-Pr;
R=R^1=H: n=1, 2 ; R=H, R^1=Me, n=1, 2; R=R^1=Me, n=1, 2

Реакции проводились в среде исходных кетонов, в атмосфере сухого, очищенного от кислорода азота, в отсутствие катализатора, при температуре 60–120 ºС, в течение 6–14 часов и приводила к целевым продуктам с выходом 39–88 %.

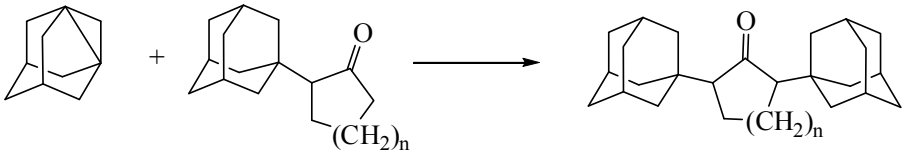
Алкилирование симметричных алифатических кетонов идет по α-углеродному атому. Для метилалкилкетонов селективность реакции зависит от температуры: при 70–75 ºС присоединение протекает по метиленовой группе, при дальнейшем повышение температуры, по данным [46], наряду с целевым образуется продукт присоединения по метильной группе. Так, в случае взаимодействия метилэтилкетона с 1,3-дегид-

роадамантаном продуктом реакции (70–75 ºС, 12 часов) является 3-адамантилбутанон-2. В случае присоединения к 1,3-ДГА метилбутилкетона при той же температуре также образуется только продукт присоединения по метиленовой группе. Однако при увеличении температуры реакции до 120 ºС кроме целевого 3-(1-адамантил)-2-гексанона в реакции образуется до 12 % 1-(1-адамантил)-2-гексанона – продукта присоединения по метильной группе:



В молекуле метилбензилкетона также присутствует два реакционных центра: метильная группа и метиленовый мостик бензильного радикала. Реакция данного соединения с 1,3-ДГА осуществлялась в среде избытка исходного кетона при температуре 55–60 °С в течение 3–4 часов и приводила к образованию только метил(адамант-1-ил)(фенил)метилкетона. Выход данного кетона составил 95 %.

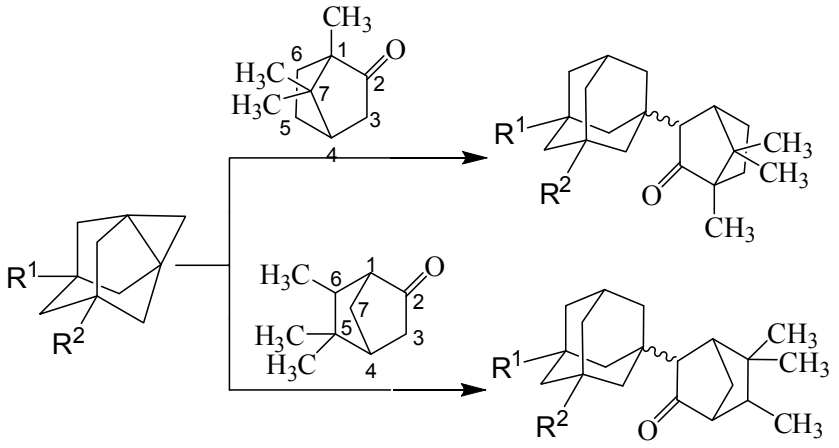
Обнаружено также, что при эквимолярном соотношении реагентов или в присутствии избытка 1,3-ДГА наряду с целевыми продуктами образуются продукты диадамантилирования. Так, было осуществлено присоединение второй молекулы 1,3-ДГА и к полученным в работе [45] 2-(адамант-1-ил)алканонам. Реакцию проводили при стехиометрическом соотношении реагентов при температуре 130–150 °С в отсутствие катализатора в течение 3 часов [43]:



n=1,2

Во всех рассмотренных случаях образования сколько нибудь заметных количеств продуктов присоединения к 1,3-ДГА енольных форм кетонов не обнаружено.

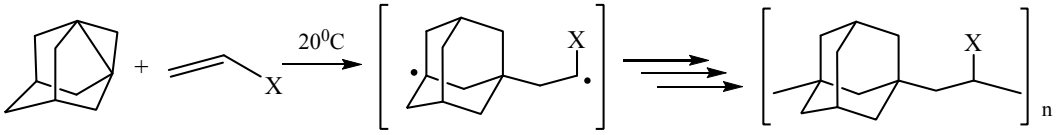
В качестве исходных реагентов в реакции присоединения к 1,3-ДГА и 5,7-диметил-1,3-ДГА были использованы также производные триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-она: 1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-он, 3-бром-1,7,7-триметил-бицикло[2.2.1]-гептан-2-он, 5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-он [48–51].



R^1=R^2=H, R^1=R^2=Me

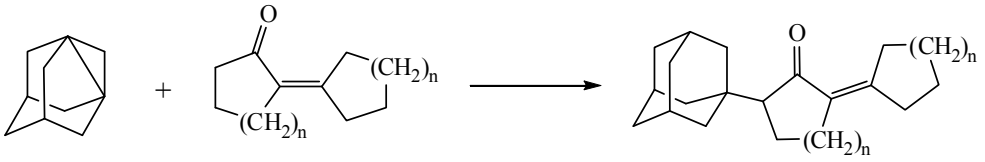
Установлено, что при данном взаимодействии образуются стереоизомерные продукты присоединения по вторичному углеродному атому. Выход α-адамантилсодержащих производных триметилбицикло[2.2.1]-гептан-2-она составляет 73–80 %.

Известно, что взаимодействие 1,3-ДГА и его гомологов с электронодефицитными алкенами, в том числе метилвинилкетоном, приводит к образованию полимеров [52,53]. Показано, что соолигомеризация протекает уже при комнатной температуре в растворе тетрагидрофурана в отсутствие инициаторов.



X = CN, $COOCH_3$

Однако в работе [54] проведено взаимодействие 1,3-ДГА с труднополимеризуемыми димерами кетонов, которое привело к образованию индивидуальных продуктов. Присоединение к 1,3-ДГА 2-(циклогексилен)циклогексанона и 2-(циклопентилен)циклопентанона проводилось при четырехкратном избытке данного кетона в течение 4 часов:

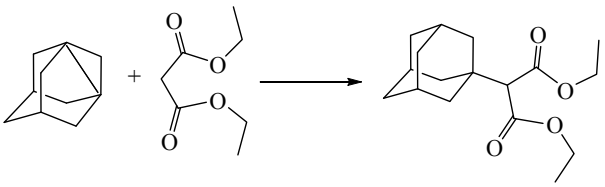


n=1,2

Целевые продукты получены с выходом 70–80 %.

Приводятся сведения и о присоединении 1,3-ДГА к α- и γ-дикетонам [55–57]. Таким образом, данная реакция является перспективным препаративным методом синтеза α-адамантилсодержащих алифатических, а также циклических и ароматических кетонов.

Поскольку 1,3-ДГА является сильным нуклеофилом и способен реагировать с соединениями, обладающими подвижным атомом водорода, исследовались его реакции и с β-дикарбонильными соединениями. В работе [58] было выявлено, что 1,3-ДГА присоединяет малоновый эфир в достаточно мягких условиях:

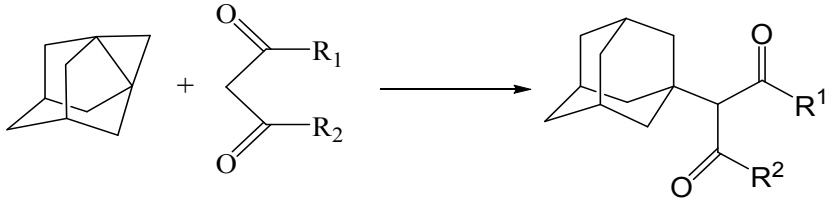


После достаточно длительного перерыва исследования в области реакций [3.3.1]пропелланов (1,3-ДГА и его производных) были продолжены, и в ряде работ [59–66] были представлены результаты исследований по присоединению к 1,3-ДГА других β-дикарбонильных соединений.

В частности, проведена реакция между данным пропелланом и рядом β-дикетонов [63]. Интерес к данным соединениям авторы обосновывают высокой склонностью β-дикетонов к енолизации, в связи с чем была неочевидна направленность протекания реакции присоединения.

Следует отметить, что ранее [12] приводились сведения об отсутствии протекания реакции [1.1.1]пропеллана с 1,3-пентандионом, что коренным образом различает химические свойства [1.1.1]- и [3.3.1]пропелланов.

Так, осуществлено взаимодействие 1,3-дегидроадаманантана с 6-метил-гептан-2,4-дионом и 1-фенил-1,3-бутандионом (pKa=12,1 в ДМСО, 99 % енола в чистой жидкости [67]), ацетилацетоном (pKa=9,0 в H_2O, 80 % енола в чистой жидкости [67]) и дибензоилметаном [60].



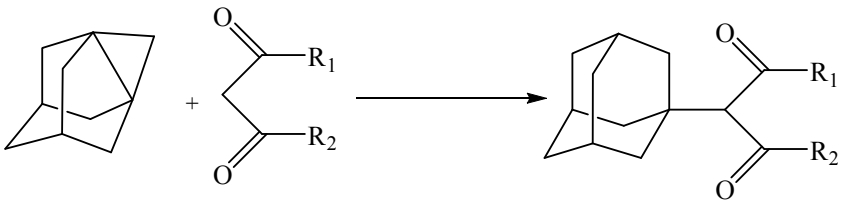
R^1= Me: R^2 = Me, Ph, i-Bu; R^1= Ph : R^2 = Ph

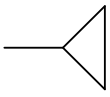
Взаимодействие данных β-дикетонов с 1,3-ДГА осуществлялось в среде исходного β-дикетона (80 ºС) или в осушенном инертном растворителе – диэтиловом эфире (35–40 ºС), в атмосфере сухого, очищенного от кислорода азота в отсутствие катализатора при мольном соотношении 1,3-ДГА: β-дикетон = 1:1,5–2 и про-должительности реакции 1,5–4 часа. Выход продуктов реакции составлял 53–91 %. Реакция протекала с заметным экзотермическим эффектом [60].

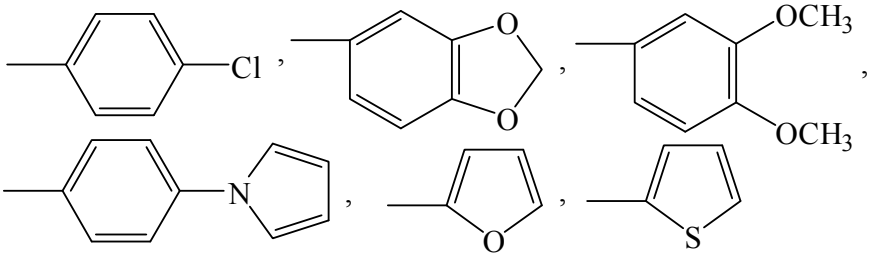
Проведенное исследование состава продуктов реакции показало, что в реакционных массах присутствуют продукты С-адамантилирования в кето- и енольной формах и отсутствуют продукты О-адамантилирования.

Обнаружено, что применение неполярных растворителей значительно снижает подвижность протона исходных СН-кислот и делает данные соединения нереакционноспособными по отношению к 1,3-ДГА. Данный факт может свидетельствовать в пользу ионного механизма протекания реакций, так как известна зависимость протоноподвижности СН-кислот от полярности растворителя.

Большой интерес представляет метод получения на основе реакций присоединения [3.3.1]пропелланов адамантилсодержащих фторированных β-дикетонов – ценного сырья для получения веществ с различными видами терапевтической активности. Значительное внимание авторами работ [59, 64–66] уделено изучению взаимодействия с 1,3-ДГА фторсодержащих β-дикетонов, которое осуществлялось в условиях, аналогичных реакции с нефторированными β-дикетонами, в среде абсолютного диэтилового эфира:

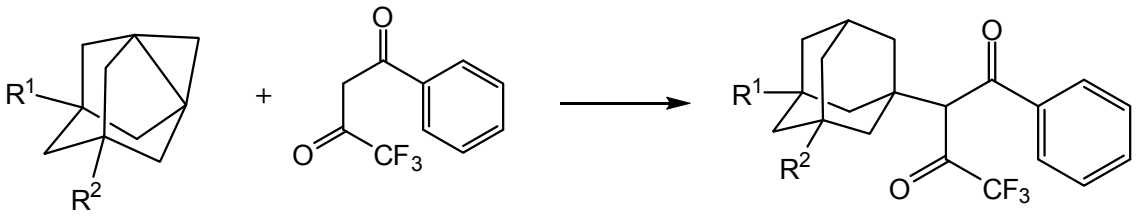


R_1= CF_2H: R_2 = Ph; R_1= CF_3 : R_2 = Me, Et, t-Bu, Ph, CF_3,  ,



Отмечено, что данная реакция протекала с экзотермическим эффектом, заметно более значительным, чем при взаимодействии с нефторированными β-дикетонами. Это авторы связывают с более высокой подвижностью атомов водорода у α-углеродного атома в данных соединениях. Так, рКа в воде трифторацетилацетона равна 4,7 [68]. Тем же фактом объясняются высокие выходы (87–98 %) целевых продуктов, несмотря на то, что реакции проводились в малополярном диэтиловом эфире.

В аналогичных условиях было осуществлено взаимодействие 5-метил-1,3-дегидроадамантана и 5,7-диметил-1,3-дегидроадамантана с 1-фенил-4,4,4-трифтор-1,3-бутандионом.

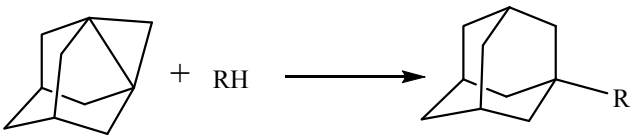


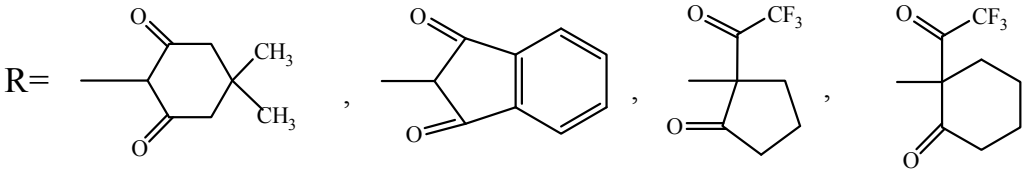
R^1= H, R^2=CH_3; R^1=CH_3, R^2=CH_3

Заметного изменения реакционной способности при введении алкильных заместителей в положения 5 и 7 данного пропеллана не обнаружено. Во всех случаях образуются продукты С-адамантилирования исходных дикетонов.

Далее был осуществлен синтез адамантилсодержащих циклических β-дикетонов [61]. В качестве исходных реагентов в реакции присоединения к 1,3-ДГА были использованы димедон, имеющий константу диссоциации (pKa(H_2O)= =5,23), а также 1,3-индандион, 2-(2,2,2-три-фторацетил)-циклопентанон и 2-(2,2,2-трифторацетил)-циклогексанон.

Использованные для реакции циклические β-дикетоны обладают значительной степенью енолизации [42], а димедон вообще является чистым енолом. Таким образом, в реакции с 1,3-ДГА участие кетоформы исходного β-дикетона практически исключалось. Реакцию осуществляли в атмосфере сухого азота, в среде диэтилового эфира, при мольном соотношении 1,3-ДГА и β-дикетона, равном 1 : 2, при 35–40 ºС, без применения катализаторов:

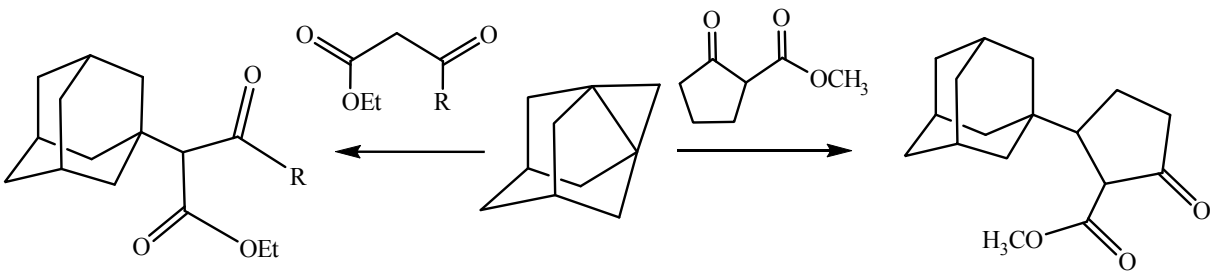




Установлено, что адамантилирование данных веществ протекает в мягких условиях и приводит к высоким выходам (86–98 %) соответствующих адамантилсодержащих циклических β-дикетонов при продолжительности взаимодействия 2–2,5 часа. Авторы [63] считают доказанным, что взаимодействие β-дикарбонильных соединений с данным пропелланом идет по типу С-адамантилирования, а не О-адамантилирования, независимо от состояния кето-енольного равновесия.

Аналогично ациклическим адамантилсодержащим β-дикетонам, в ЯМР^{1}Н-спектрах синтезированных соединений наблюдается полное отсутствие сигналов гидроксильной группы в области 13–16 м.д., характерных для енольной формы [41], что объясняется значительным электронодонорным влиянием адамантильного радикала и стерическим препятствием енолизации, создаваемым адамантильным радикалом.

Для оценки возможности присоединения кетоэфиров к 1,3-ДГА, а также синтеза новых адамантилсодержащих β-дикарбонильных соединений в работе [62] осуществлено взаимодействие 1,3-ДГА с рядом кетоэфиров. Реакция проводилась в среде диэтилового эфира при температуре кипения реакционной массы, при мольном соотношении 1,3-ДГА: кетоэфир, равном 1:2–2,5, в отсутствие катализатора:



R = CH_3, Ph

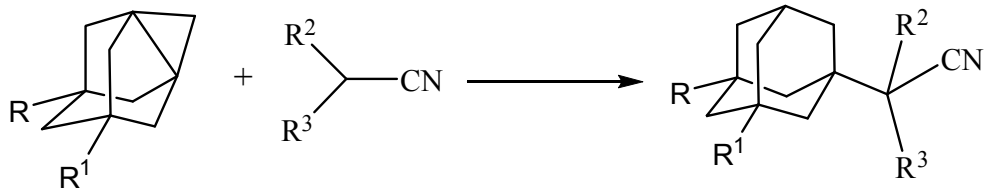
Так как кетоэфиры уступают по силе кислотности β-дикетонам, ожидалось снижение их реакционной способности по отношению к 1,3-ДГА. Действительно, присоединение ацетоуксус-

ного эфира в аналогичных условиях (35–40 ºС, 1,5–2 часа) привело к относительно невысокому (54 %) выходу продукта адамантилирования. Увеличение продолжительности реакции до 4 часов привело к увеличению выхода этилового эфира 2-(1-адамантил)-3-оксобутано-вой кислоты до 83 %.

2.2. Присоединение к производным карбоновых кислот

Нитрилы карбоновых кислот обладают значительной СН-кислотностью. Так, рКа ацетонитрила (в воде) равно 25 [41], и оказалось, что данные соединения также способны к взаимодействию с 1,3-ДГА и его гомологами. С целью изучения возможности протекания этой реакции присоединения в работе [69] впервые была проведена реакция данного углеводорода с нитрилами из ряда: ацетонитрил, пропионитрил, бутиронитрил, изобутиронитрил, валеронитрил и изовалеронитрил. Реакция проводилась в среде избытка исходных нитрилов без катализатора, при температуре кипения реакционной смеси в течение 5–8 часов. Выходы адамантилсодержащих нитрилов составили 30–85 %. Реакция присоединения к 1,3-ДГА адиподинитрила в аналогичных условиях в течение 6 часов также протекала успешно [70]. Выход адамантилсодержащего продукта с несимметричным расположением нитрильных групп составил 61 %.

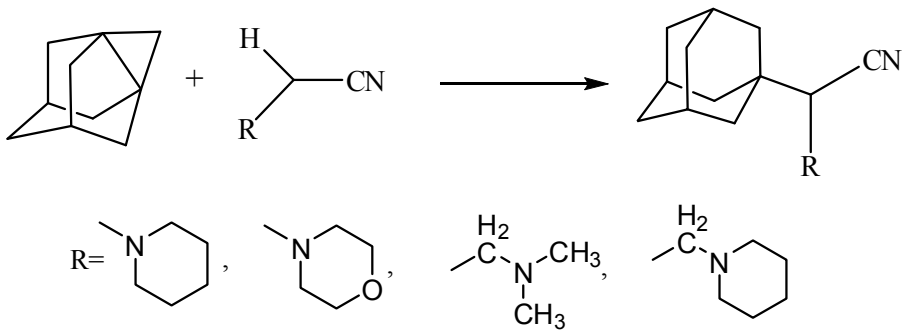
Была также проведена реакция присоединения к 1,3-дегидроадамантана фенил- и α-нафтилацетонитрила [71]:



R =R^1=R^2=H: R^3=H, Me, Et, Pr, *i*-Pr, Ph, 1-нафтил
-$(CH_2)_3$CN; R =R^1=H, R^2=R^3=Me; R =R^1=Me, R^2=H, R^3=*i*-Pr

Реакция проводилась при 3–5-кратном мольном избытке исходных нитрилов при температуре 50–60 °С без катализатора в течение 2,5–3 часов. Выходы синтезированных нитрилов составили 64–95 %. Высокие величины выходов продуктов данной реакции объясняются сильным электроноакцепторным влиянием арильных заместителей у α-углеродного атома, которое привело к повышению кислотных свойств исходных нитрилов.

Данная реакция была успешно использована как метод направленного синтеза нитрилов N,N-замещенных адамантилсодержащих аминокислот:

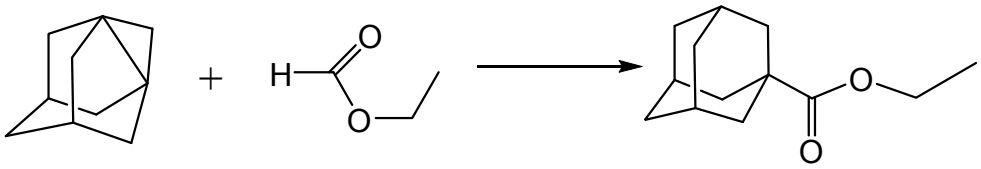


Предложенный способ получения адамантилсодержащих нитрилов [72] с использованием 1,3-ДГА в качестве исходного реагента является перспективным, так как он позволяет синтезировать в одну стадию с высоким выходом нитрилы сложного, разветвленного строения, получение которых традиционными методами затруднительно.

В литературе описан ряд реакций [1.1.1]пропеллана с эфирами карбоновых кислот, например метилформиатом, метилпропионатом, эфирами хлоруксусной, малоновой, цианоуксусной кислот [73]. При этом образуются смеси продуктов внедрения от 1 до 4 бициклопентановых групп по связям С-Н молекул эфиров. На основании состава продуктов авторы данной работы

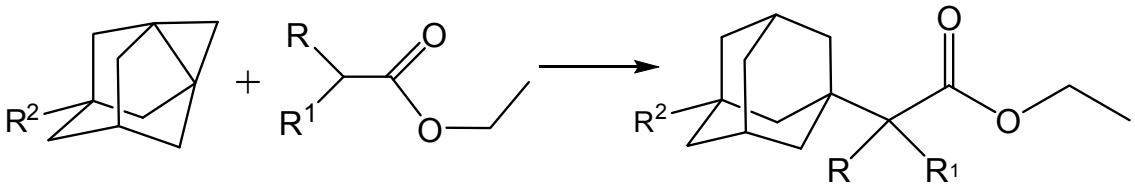
обоснованно предполагают радикальный механизм этих реакций присоединения. Исследования взаимодействий [3.3.1]пропелланов с производными карбоновых кислот значительное время носили фрагментарный характер [58].

Присоединение к 1,3-дегидроадамантану этилформиата [74] протекало в среде исходного сложного эфира, взятого с избытком по отношению к 1,3-дегидроадамантану при температуре кипения этилформиата (54–55 °С) в атмосфере сухого азота в течение 6 ч без катализатора:



Данное взаимодействие привело к получению продукта присоединения с выходом 51 %. Продуктов радикального присоединения двух и более фрагментов адамантана в молекулу эфира, характерного для [1.1.1]пропеллана, не обнаружено.

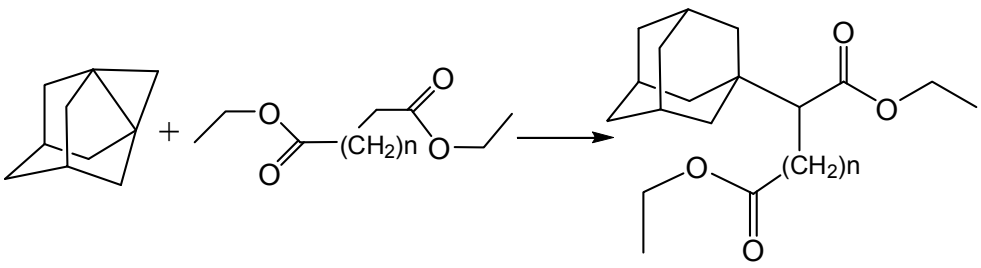
Реакции данного пропеллана с этиловыми эфирами пропионовой и других карбоновых кислот, проводимые при более высоких температурах, протекали с выходами 64–75 % [75].



R = R^2= H: R^1= Me, Et, Pr, Ph, 1-нафтил;
R =H, R=Me, R^1=Me; R^2=Et, R=H, R^1=Ph

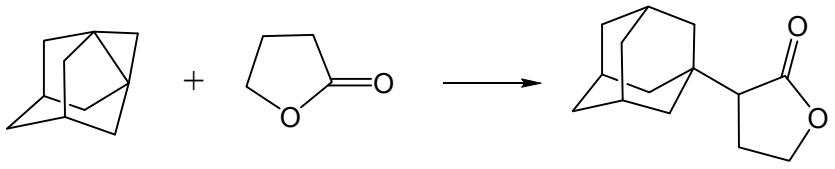
Введение электроноакцепторных групп у атома углерода, связанного со сложноэфирной группой, ожидаемо привело к увеличению кислотных свойств и подвижности атома водорода данных соединений. Реакция между 1,3-ДГА и этиловыми эфирами фенил- и α-нафтилуксусной кислот протекала в среде исходных сложных эфиров при их 10–15-кратном мольном избытке в атмосфере инертного газа и температуре реакционной смеси 60 °С [75]. В данном случае присоединение к 1,3-дегидроадамантану проходило достаточно легко и приводило к получению соответствующих сложных эфиров за 3–4 часа.

С целью поиска новых методов синтеза эфиров дикарбоновых кислот ряда адамантана было проведено взаимодействие с 1,3-дегидроадамантаном диэтиловых эфиров янтарной, глутаровой, адипиновой и себациновой кислот [76].



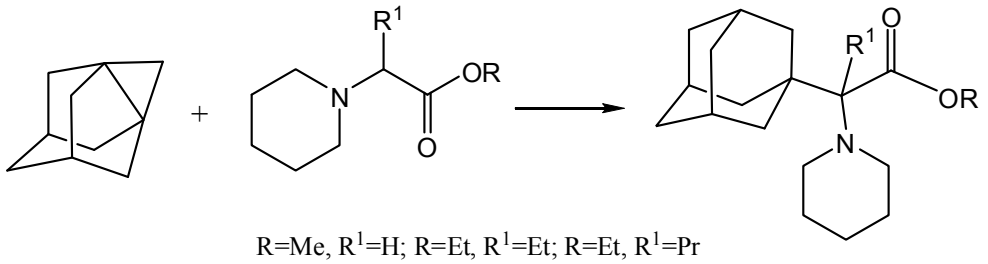
n = 1, 2, 3, 4

Взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с лактонами как представителями циклических сложных эфиров освещено в работе [74]. В качестве исходного реагента был использован γ-бутиролактон.



Аминокислоты и их производные по своей природе являются биологически активными веществами, поэтому можно ожидать, что адамантилсодержащие производные аминокислот также будут обладать рядом полезных свойств, позволяющих использовать их в качестве синтонов для дальнейших превращений.

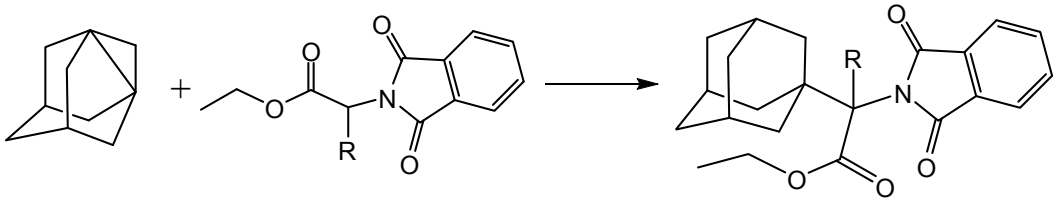
Учитывая актуальность этой проблемы, исследуемая реакция была использована для синтеза производных адамантилсодержащих аминокислот, при этом в качестве субстрата использовался 1,3-ДГА, а в качестве реагентов – соответствующие эфиры замещенных аминокислот [77].



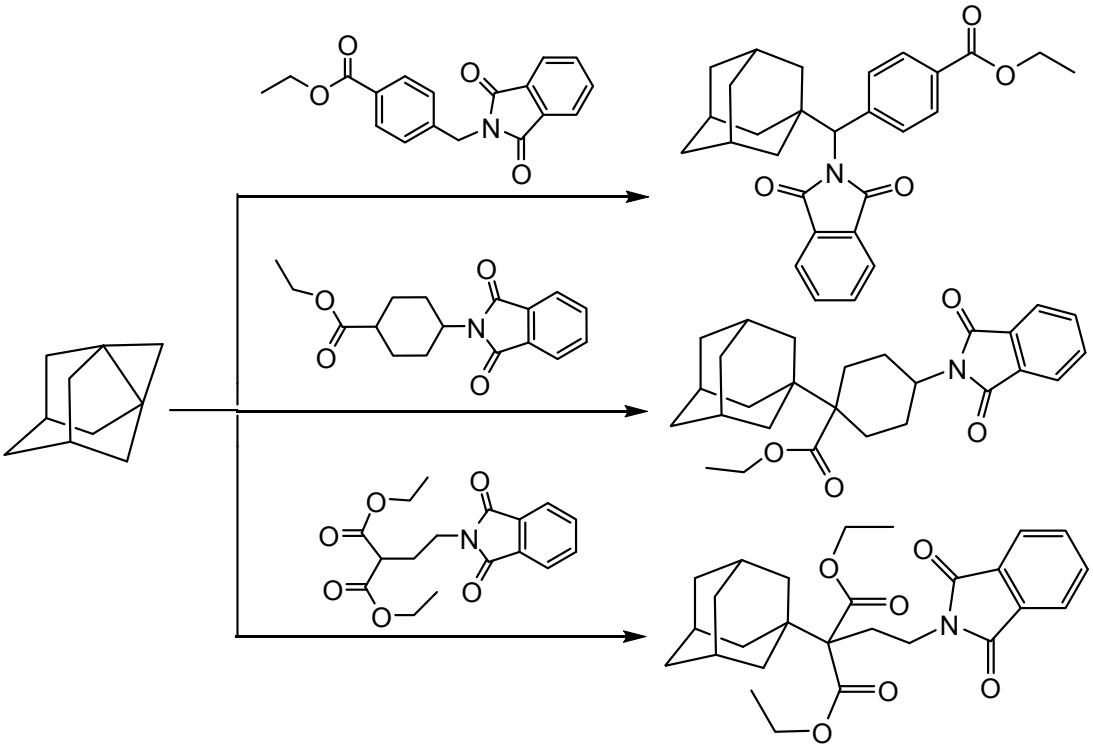
R=Me, R^1=H; R=Et, R^1=Et; R=Et, R^1=Pr

Высокая нуклеофильность 1,3-ДГА наряду с отсутствием конкурирующих реакционных центров в исходных эфирах позволила получить продукты 88–90 с выходами 59–65 %.

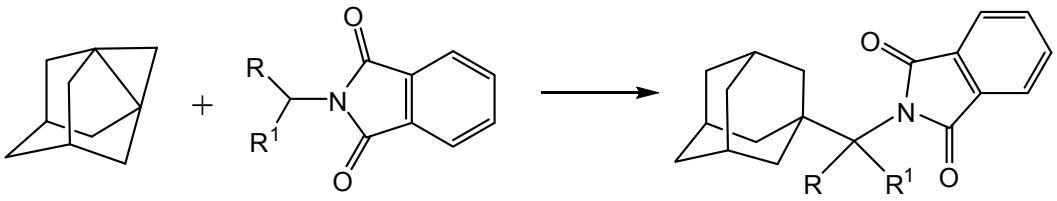
В препаративном плане разработанный метод введения адамантильной группы с использованием 1,3-ДГА был применен для одностадийного синтеза адамантилсодержащих эфиров N-фталимидоалкиламинокислот, используя в качестве вторых реагентов эфиры аминокислот с установленной фталимидной защитой [78, 79]. Интересным также является изучение влияния фталимидной группы на реакционную способность данных исходных соединений при взаимодействии с 1,3-дегидроадамантаном.



R=H, Bu, $CH_2CH_2SCH_3$



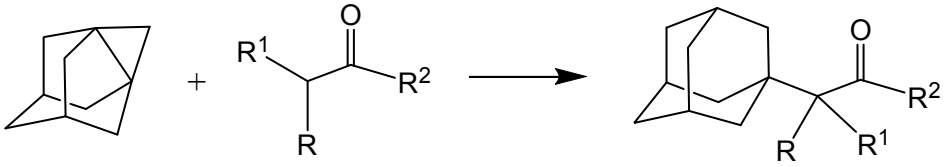
Рассматривая строение фталимидной группы, можно предположить, что она должна увеличивать протоноподвижность связи С-Н α-углеродного атома исходных соединений. Для проверки предположения об увеличении протоноподвижности указанной связи были проведены реакции между 1,3-ДГА и N-алкилфталимидами, не содержащими иных электроноакцепторных групп, кроме фталимидной [78]. В данном случае пропелановый углеводород был использован как своего рода индикатор протоноподвижности второго реагента.



R=H, R^1=Ph; R=Me, R^1=Me

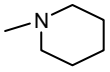
Присоединение привело к образованию (ω-адамант-1-ил бензилфталимида и 1-адамант-1-ил-1-метилэтилфталимида с выходами 67 и 74 % соответственно, что свидетельствует в пользу высказанного предположения о СН-кислотности N-алкилфталимидов.

Невысокая СН-кислотность N,N-диалкиламидов карбоновых кислот не допускает реакций, подобных реакциям карбонильных и β-дикарбонильных соединений, без применения таких сильноосновных катализаторов, как диизопропиламид лития (ЛДА), гидрид натрия и им подобных. Тем не менее, проведен синтез N,N-диалкилзамещенных амидов адамантилалкилкарбоновых кислот по реакции 1,3-дегидроадамантана с диалкиламидами карбоновых кислот [80, 81].



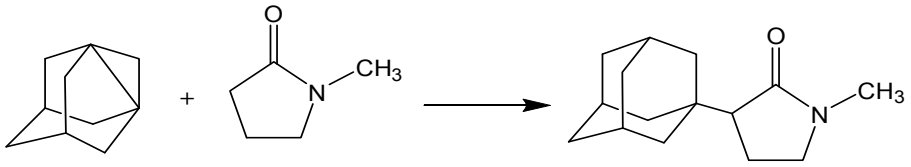
$R = R^1 = H$: $R^2 = N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$, ;

$R = H$, $R^1 = CH_3$, R^2= ;

$R = R^1 = CH_3$, R^2=  .

Выходы целевых продуктов после выделения составляли 50–60 %.

Было осуществлено взаимодействие данного мостикового [3.3.1]пропеллана с N-метилпирролидоном [82]. Найдено, что N-метилпирролидон вступает в реакцию с 1,3-ДГА по α-углеродному атому исходного лактама, находящемуся возле группы С=О.



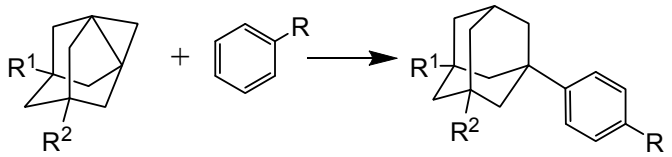
3. Реакции 1,3-дегидроадамантана с ароматическими соединениями

Адамантилсодержащие ароматические соединения представляют большой интерес с точки зрения синтетической органической химии. Указанные производные имеют широкие препаративные возможности, благодаря присутствию в их составе молекул двух фрагментов, для одного из которых характеры реакции нуклеофильного замещения, а для другого – электрофильного замещения. Некоторые ароматические соединения с фрагментом адамантана нашли применение в качестве фармацевтических препаратов.

3.1. Термическое алкилирование алкилароматических углеводородов

Изучению возможности и направленности взаимодействия 1,3-ДГА и его алкилзамещенных гомологов с ароматическими и алкилароматическими углеводородами посвящена серия исследований.

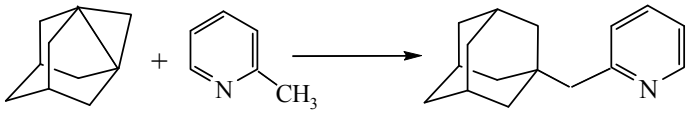
Например, при температуре 110–120 ºС осуществлена реакция трех мостиковых [3.3.1]-пропелланов с производными бензола [83] из ряда: анизол, N,N-диметиланилин, трет.-бутилбензол по схеме:



где $R^1 = R^2 = H$: R = $N(CH_3)_2$, OCH_3, $C(CH_3)_3$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$: R = $N(CH_3)_2$, $C(CH_3)_3$; $R^1 = R^2 = CH_3$: R = $N(CH_3)_2$.

Данное взаимодействие основано на свойстве 1,3-ДГА и его гомологов алкилировать ароматическое ядро производных бензола, содержащих сильные электронодонорные заместители в отсутствие катализатора, причем алкилирование ароматического ядра протекает преимущественно в *пара*- положение к данным заместителям. Показано, что реакционная масса содержит существенные количества димеров исходных пропелланов, что может говорить о радикальном механизме данного взаимодействия.

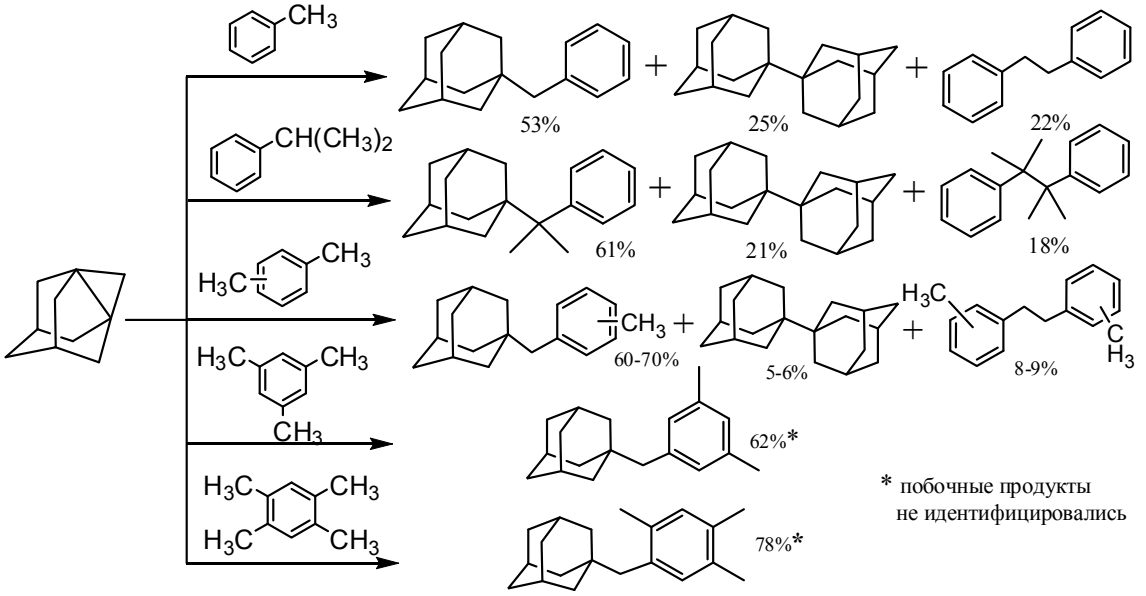
Осуществлен синтез [84] 2-(адамант-1-илметил)пиридина по реакции присоединения 1,3-дегидроадамантана к 2-метилпиридину (α-пиколину).



Возможность данной реакции обусловлена также, по-видимому высокой протоноподвижностью метильной группы α-пиколина, в результате чего образуется исключительно продукт присоединения по метильной группе.

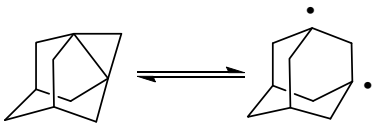
Реакция 1,3-ДГА с алкилароматическими углеводородами, содержащими метиленовую (метиновую) группы у бензольного кольца, приводит к продуктам иного строения [85, 86]. Так, при использовании в качестве исходных реагентов метилбензола, изопропилбензола, *о*-, *м*-, *п*-ксилолов, 1,3,5-триметилбензола и 1,2,4,5-тетраметилбензола в отсутствии катализатора при температуре 120–130 ºС получены продукты присоединения адамантильной группы к α-углеродному атому боковой углеводородной цепи.

Отмечается, что в качестве побочных продуктов в данной реакции образуются димеры соответствующих алкиларенов (~8–22 %) и 1,1'-диадамантил (~5–25 %). Изучение состава реакционной массы позволило сделать предположение о неионном характере данного взаимодействия [87].

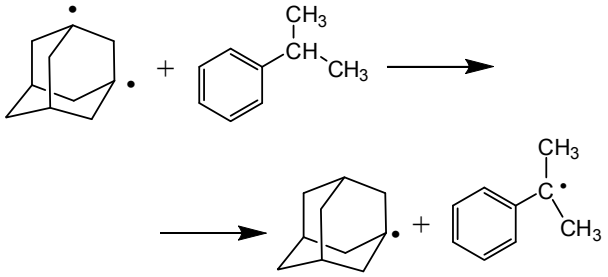


Предположен радикальный механизм, состоящий из трех основных стадий:

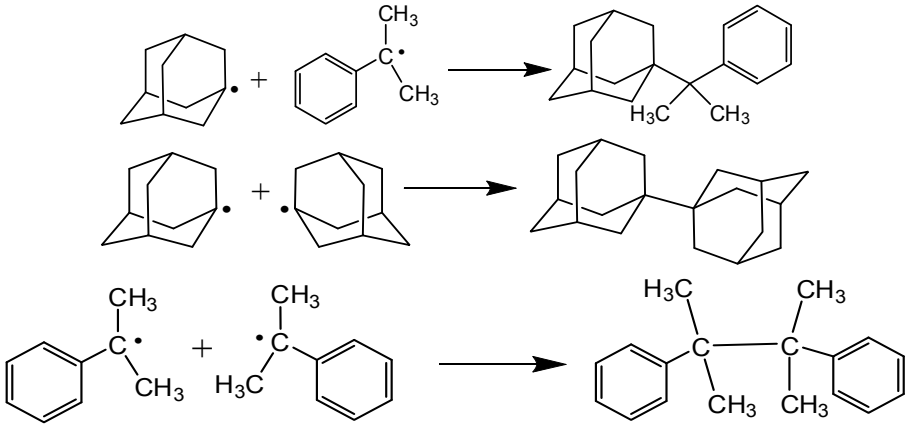
1) термическая диссоциация пропелплановой связи в молекуле 1,3-дегидроадамантана, приводящая к образованию бирадикала адамантила:



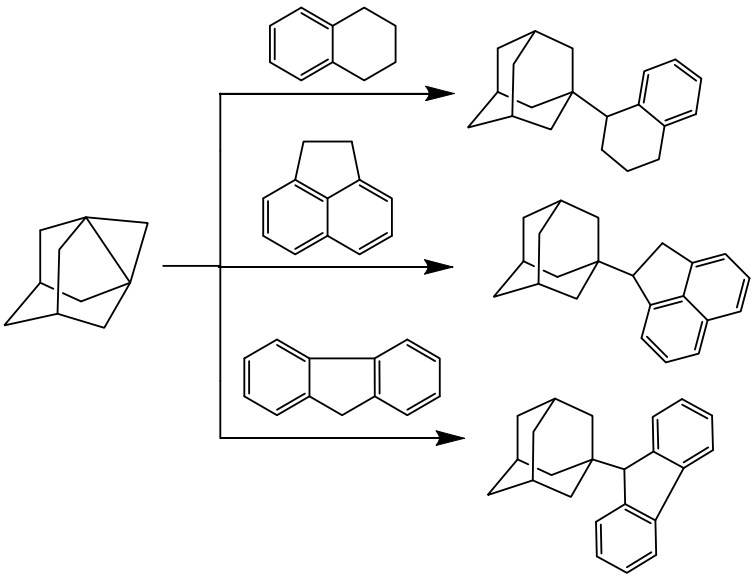
2) взаимодействие бирадикала с алкиларе-ном, приводящее к отрыву атома водорода в α-положении боковой цепи алкиларена с образованием адамант-1-ильного и арилалкильного радикалов:



3) рекомбинация образовавшихся радикалов с образованием продуктов реакции (целевого и побочных):

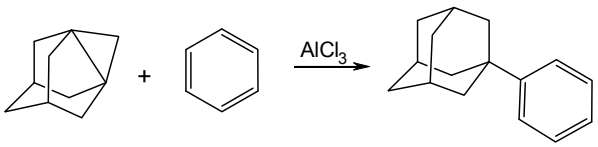


Возможность превращения [3.3.1]пропелланов в бирадикал подтверждено и авторами [26]. Выявленная способность 1,3-ДГА участвовать в реакциях с жирноароматическими соединениями по алкильной группе была распространена на ароматические системы, содержащие метиленовые группы, объединенные в циклы [88, 89].



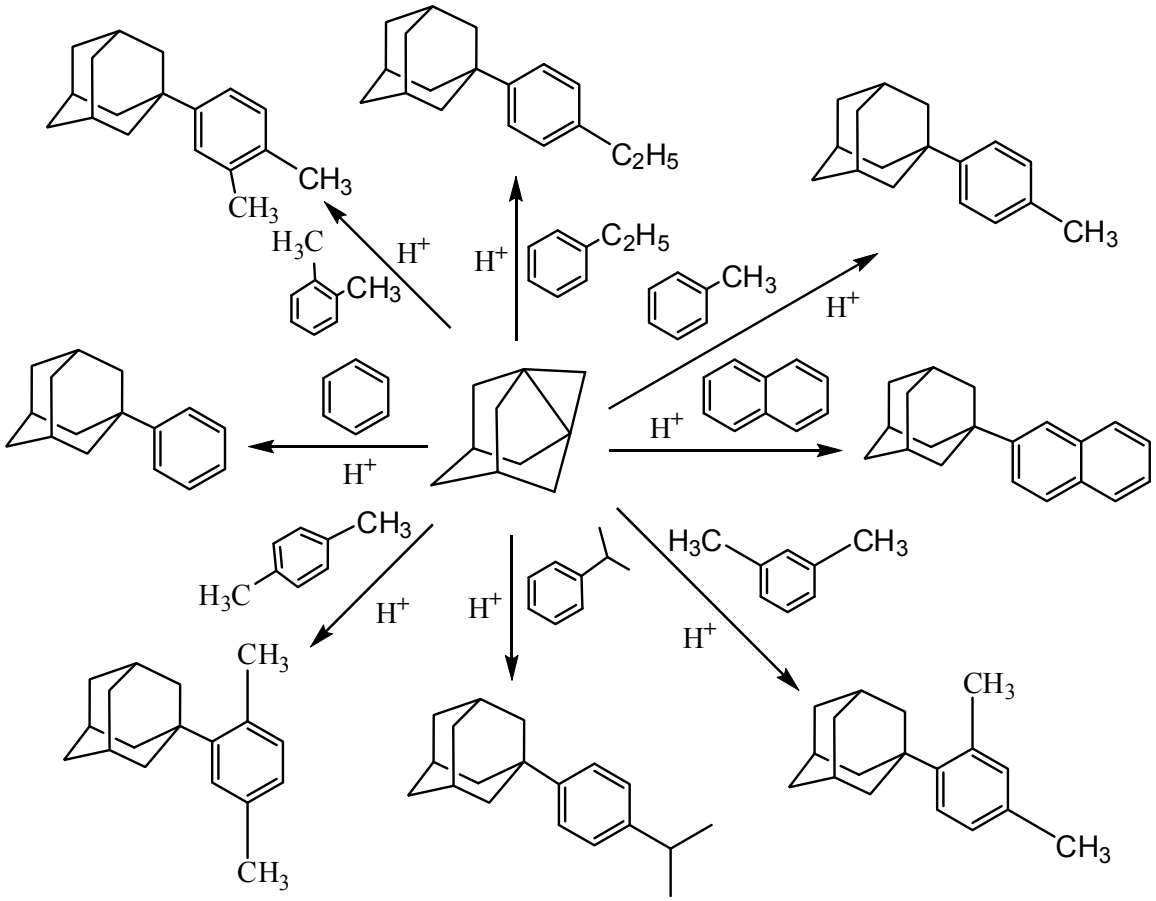
3.2. Каталитическое алкилирование алкиларенов

Известно, что 1,3-ДГА алкилирует бензол в присутствии треххлористого алюминия [16]:



В результате реакции образуется 1-адамантилбензол с невысоким выходом.

В дальнейшем исследования были продолжены с применением кислотных катализаторов протонного типа, что позволило расширить ассортимент получаемых продуктов, при этом сама реакция протекает в более мягких условиях [90, 91]. В качестве исходных реагентов в реакции присоединения к 1,3-ДГА были использованы бензол и его моно- и полиалкилпроизводные: толуол, этилбензол, изопропилбензол (кумол), *о*-, *м*-ксилолы. Взаимодействие осуществлялось в среде избытка исходного ароматического соединения при температуре 80–110 °С или в осушенном инертном растворителе в присутствии каталитических количеств серной кислоты:



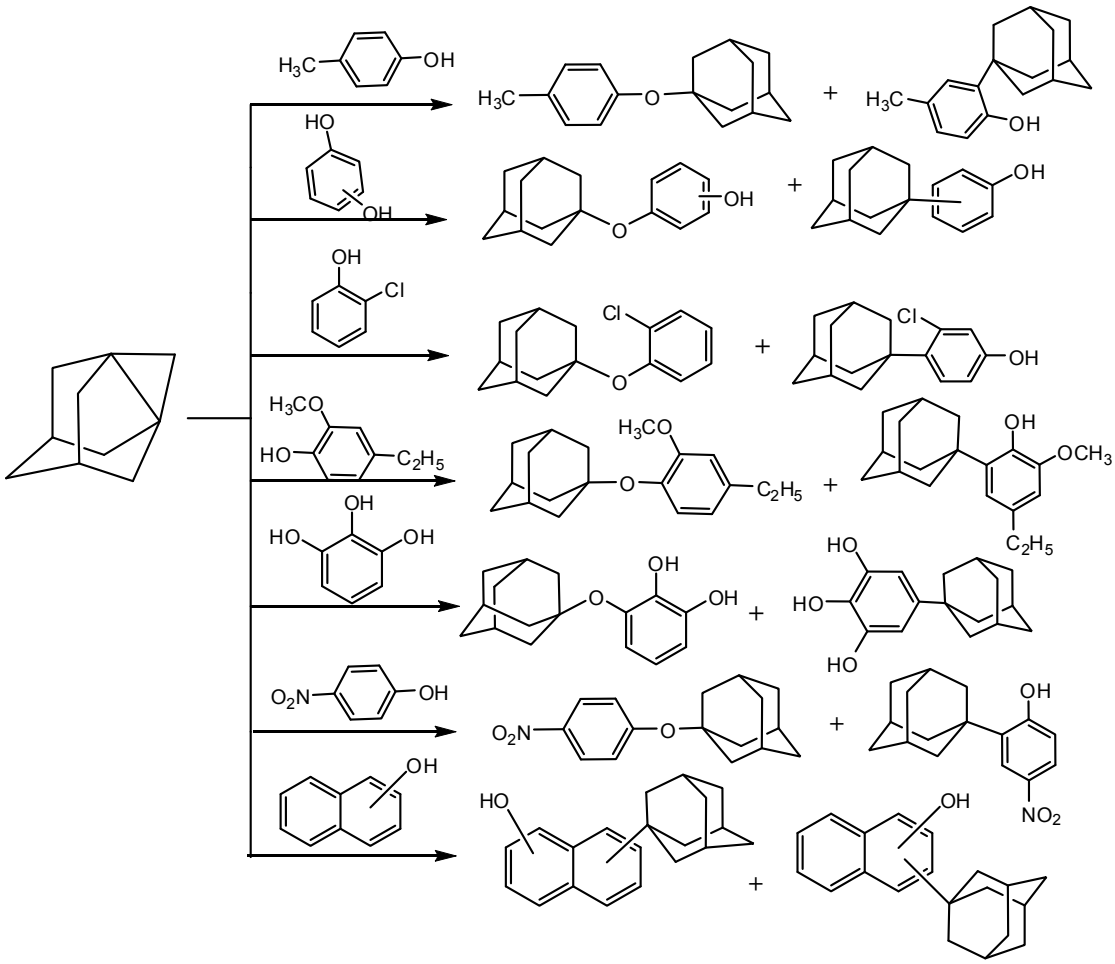
Отмечается, что каталитическая реакция про-текает достаточно быстро и с сильным экзотермическим эффектом. Авторы связывают механизм кислотно-каталитической реакции с образованием адамантилсульфата, который впоследствии образует адамантил-катион. Адамантил-катион может образоваться и непосредственно из 1,3-ДГА при присоединении протона. Далее взаимодействие алкилбензола с 1,3-ДГА следует по маршруту общей схемы реакции S_EAr.

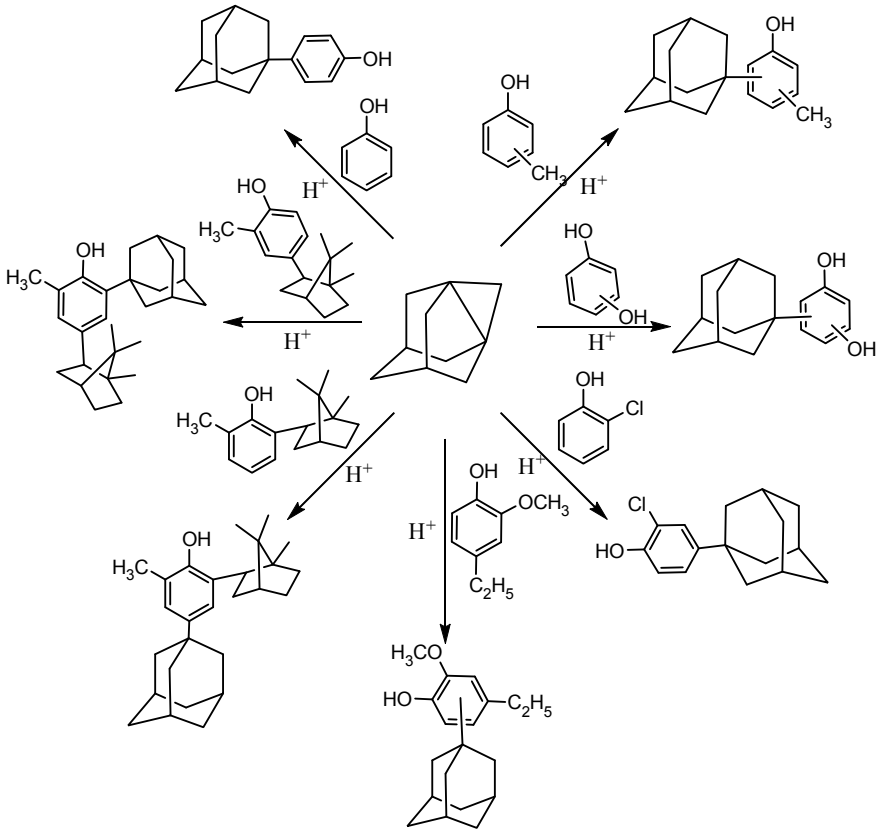
3.3. Взаимодействие с замещенными фенолами

Исследовались также направленность реакций 1,3-ДГА с производными фенола в зависимости от условий проведения взаимодействия. В качестве исходных реагентов в некаталитической реакции с 1,3-ДГА были использованы пирокатехин, резорцин, гидрохинон, *о*-, *м*-, *п*-крезолы, *о*-хлорфенол, *п*-нитрофенол, 1-,2-нафтол и пирогаллол [93].

Показано, что основным направлением реакции является О-алкилирование фенолов с образованием адамант-1-иловых эфиров с выходами 81–95 %. Однако наряду с продуктами О-адамантилирования образуются продукты адамантилирования в ароматическое кольцо с выходом 5–19 % .

С другой стороны, проведение данной реакции в условиях кислого катализа меняет направление реакции, и протекает присоединение адамантильной группы исключительно в ароматическое ядро [94, 95]. Таким образом, [3.3.1]пропелланы по химическому поведению выступают в данной реакции подобно олефинам.





Из представленных сведений можно сделать вывод о том, что, благодаря своим уникальным свойствам, высокой реакционной способности, 1,3-ДГА является ценным адамантилирующим реагентом и полупродуктом для получения широкого ряда производных адамантана, в том числе и обладающих практически полезными свойствами. В ряде случаев применение данного соединения в качестве синтона позволяет получать конечные продукты с меньшей стадийностью и большим выходом, чем традиционные методы синтеза. Один из факторов, ограничивающих применение широкого ряда производных адамантана в качестве лекарственных препаратов, состоит в неразработанности доступных и малостадийных способов их получения. Возможность введения адамантильной группы на последней стадии синтеза, относительная доступность (выход ≈70 % по адамантану [7]) делает 1,3-дегидроадамантан и его гомологи ценными синтонами тонкого органического синтеза.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Pincock, R. E.* Tetracyclo[3.3.1.1$^{3.7}$.0$^{1.3}$]decane a highly reactive 1,3-dehydroderivative of adamantine / R. E. Pincock, E. J. Torupka // J. Am. Chem. Soc. – 1969. – V. 91. – № 16. – P. 4593–4599.

2. *Соколенко, В. А.* Реакции 1,3-дегидроадамантана с фенолом / В. А. Соколенко, Н. М. Свирская // Перспективы развития химии каркасных соединений и их применение в отраслях промышленности: тез. докл. науч. конф. – Киев, 1986. – С. 59.

3. *Scott, W. B.* Compaunds Containing inverted Carbon Atom. Syntesis and Reactions of Some 5-Substituted 1,3-dehydroadamantane / W. B. Scott, R. E. Pincock // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – V. 95. – № 6. – P. 2040–2041.

4. *Rifi, M. R.* Mechanism of carbon-halogen bond cleavage. III. Electrochemical preparation of highly strained hydrocarbons / M. R. Rifi // Coll. Czech. Chem. Commun. – 1971. – V. 36. – № 2. – P. 932–935.

5. *Лейбзон, В. Н.* Электрохимическая циклизация 1,3-дибромадамантана / В. Н. Лейбзон, С. Г. Майрановский, М. М. Краюшкин и др. // Новости электрохимии органических соединений. VIII Всесоюзное совещание по электрохимии органических соединений. – Рига: Знатне, 1973. – С. 11–12.

6. *Лейбзон, В. Н.* Образование 1,3-дегидроадамантана при электрохимическом восстановлении 1,3-дибромадамантана / В. Н. Лейбзон, А. С. Мендкович, Т. А. Климова и др. // Научная конференция по химии органических полиэдранов. – Волгоград, 1981. – С. 81.

7. *Сон, Т. В.* Синтез 1,3-дегидроадамантана и кремнийорганических производных адамантана на его основе : автореф. дисс. ... канд. хим. наук / Т. В. Сон. – Волгоград, 1988. – 22 с.

8. *Багрий, Е. И.* Адамантаны / Е. И. Багрий. – М.: Наука, 1989. – 290 с.

9. *Хардин, А. П.* Мономеры на основе производных адамантана и родственных ему углеводородов / А. П. Хардин, С. С. Радченко. – Волгоград, 1982. – 116 с.

10. *Ginsburg, D.* Small Ring Propellanes / D. Ginsburg // Acc. Chem. Res. – 1972. – V. 5. – № 7. – P. 249–256.

11. *Костиков, Р. Р.* Малые циклы / Р. Р. Костиков // Соросовский образователььный журнал. –1997. – № 8. – С. 52–59.

12. *Wiberg, K. B.* Small-Ring Propellanes / K. B. Wiberg // Chem. Rev. – 1989. – Vol. 89. – № 5. – P. 975–983.

13. *Wieberg, K. B.* Tricyclo[3.2.1.0$^{1.5}$]octane and 8-oxatricyclo[3.2.1.0$^{1.5}$]octane. Heat of formation, strain energy and reactivity / K. B. Wieberg, E. C. Lupton, G. J. Burgmaier // J. Am. Chem.Soc. – 1969. – V. 91. – № 12. – P. 3372–3373.

14. *Wieberg, K. B.* Tricyclo[3.2.1.0$^{1.5}$]octane / K. B. Wieberg, G. J. Burgmaier // Tetrahedron Lett. –1969. – № 5. – P. 317–319.

15. *Wieberg, K. B.* Distorted Geometries about bridgehead carbons / K. B. Wieberg, J. E. Hiatt, G. J. Burgmaier // Tetrahedron Lett. – 1968. – № 56. – P. 5855–5857.

16. *Pincock, R. E.* Synthesis and reaktions of strained hydrocarbons posessing inverted carbon atoms. Tetracyclo[3.3.1.1$^{3.7}$.0$^{1.3}$]decanes / R. E. Pincock, J. Schmidt, W. B. Scott, E. J. Torupka // Can. J. Chem. – 1972. – V. 50. – № 24. – P. 3958–3964.

17. *Herr, M. L.* Hibridization in propellanes / M. L. Herr // Tetrahedron. – 1977. – V. 33. – № 15. – P. 1897–1903.

18. *Liebman, I. E.* A survey of strained organic molecules / I. E. Liebman, A. Greenberg // Chem. Revs. – 1976. – V. 76. – № 3. – P. 311–365.

19. *Gibbons, C. S.* Crystal structure of 1-cyano-tetracyclo[3.3.1.1$^{3.7}$.0$^{1.3}$]decane / C. S. Gibbons, J. Trotter // Can. J. Chem. – 1973. – V. 51. – № 1. – P. 87–91.

20. *Levy, G. C.* Carbon-13 nuclear magnetic resonance for organic chemistry / G. C. Levy, G. L. Nelson // Willuy// Interscience. – New York. – 1972. – 222 c.

21. *Grutznen, J. B.* Nuclear magnetic resonance spectroscopy carbon-13 chemical shifts in norbornyl derivatives / J. B. Grutznen, M. Jantelat, J. B. Dence at al. // J. Am. Chem. Soc. – 1970. – V. 92. – № 24. – P. 7107–7120.

22. *Duddek, H.* Carbon-13 NMR spectrum of a new hydrocarbons containing carbon atoms with «inverted» tetrahedral geometry / H. Duddek, H. Klein // Tetrahedron Lett. – 1976. – № 22. – P. 1917–1920.

23. *Pincock, R. E.* Low field chemical shifts in ^{13}carbon NMR spectra of 1,3-dehydroadamantane compounds posessing «inverted» carbon atoms / R. E. Pincock, Fung Fu-Ning // Tetrahedron Lett. – 1980. – V. 21. – № 1. – P. 19–22.

24. *Fort, R. C.* Adamantane consequences of diamondoid structure / R. C. Fort, P. von R. Schleyer // Chem. Revs. – 1964. – V. 64. – P. 277–300.

25. *Olah, G. A.* Stable Carbonium ions. LIY. Protonation of an hydrid ion absnraction of cycloalkanes in fluorosulfonic acid - antimony pentafluorid / G. A. Olah, J. Lucai // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V. 90. – № 3. – P. 933–938.

26. *Щапин, И. Ю.* Пропелланновые катион-радикалы. Необычное электронное строение катион-радикалов тетрацикло[3.3.1.1.$^{3.7}$.0.$^{1.3.}$декана] (1,3-дегидроадамантана)/ И. Ю. Щапин, С. И. Белопушкин, Д. А. Тюрин, Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов // Доклады Академии Наук. – 2000. – Т. 372. – № 1. – С. 60–65.

27. *Ginsburg, D.* Propellanes-Structure and Reactions / D. Ginsburg. – Weinheim: VCH, 1975.

28. *Shchapin, I. Yu.* The unusual structure of the Radical Cation of the Propellane Hydrocarbon Tetracyclo[3.3.1.1.$^{3.7.}$0.$^{1.3.}$]Decane / I. Yu. Shchapin, S. I. Belopushkin, D. A. Tyurin, B. I. No, G. M. Butov, V. M. Mokhov // Russian Journal of Phisical Chemistry. – 2000. – V. 74 (2). – P. S292–S302.

29. *Grutznen, J. B*. Nuclear magnetic resonance spectroscopy carbon-13 chemical shifts in norbornyl derivatives / J. B. Grutznen, M. Jantelat, J. B. Dence at al. // J. Am. Chem. Soc. – 1970. – V. 92. – № 24. – P. 7107–7120.

30. *Duddek, H.* Carbon-13 NMR spectrum of a new hydrocarbons containing carbon atoms with «inverted» tetrahedral geometry / H. Duddek, H. Klein // Tetrahedron Lett. – 1976. – № 22. – P. 1917–1920.

31. *Pincock, R. E*. Low field chemical shifts in ^{13}carbon NMR spectra of 1,3-dehydroadamantane compounds posessing «inverted» carbon atoms / R. E. Pincock, Fung Fu-Ning // Tetrahedron Lett. – 1980. – V. 21. – № 1. – P. 19–22.

32. *Jug, K.* Polymerization Mechanisms of Propellanes / K. Jug, A. Poredda // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – V. 113. – P. 761–764.

33. *Olah, G. A*. Stable Carbonium ions. LIY. Protonation of an hydrid ion absnraction of cycloalkanes in fluorosulfonic acid - antimony pentafluorid / G. A. Olah, J. Lucai // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V. 90. – № 3. – P. 933–938.

34. *Schlezer, R. von R*. Stable Carbonium Ions, 8. The 1-Adamantyl-cation / R. von R. Schlezer, R. C. Fort, Jr. Watts, M. B. Comisarov, G. A. Olah // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – V. 86. – № 19. – P. 4195–4197.

35. *Степанов, Ф. Н*. Альдегиды ряда адамантана / Ф. Н. Степанов, Н. Л. Довгань // ЖОрХ. – 1968. – Т. 4. – Вып. 2. – С. 277–280.

36. А. с. 1793313 СССР, МКИ^3 СО7С 47/44. Способ получения адамантил-1-альдегида / Я. Ю. Полис, Б. П. Раугель, Э. Э. Лиепиньш. – Опубл. в Б.И., 1977, № 5.

37. *Волобуев, С. Н*. Особенности восстановления нитрилов ряда адамантана по методу Стефана / С. Н. Волобуев, Л. Н. Бутенко, И. А. Новаков // Тез. докл. IX Межд. конф. «Химия и технология каркасных соединений», Волгоград, 5–7 июня, 2001. – Волгоград, 2001. – С. 69–70.

38. *Бутов, Г. М*. Реакция α-адамантилирования алифатических альдегидов/ Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин // Тез. докл. международной науч.-тех. конф. «Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений». – Самара, 2004. – С. 87.

39. *Бутов, Г. М*. Способ получения адамантилсодержащих альдегидов / Г. М. Бутов, Б. И Но, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин. – Патент РФ № 2240303. Опубл. 2005.

40. *Бутов, Г. М*. Синтез 2-(1-адамантил)-2-метилпропаналя и гидразона на его основе / Г. М. Бутов, Г. Ю. Паршин, В. М. Мохов // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. научн. ст. № 1 (10) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – С. 69–72. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 2.).

41. *Реутов, О. А*. СН-Кислоты / О. А. Реутов, И. П. Бе-лецкая, К. П. Бутин. – М.: Наука, – 1980. – 247 с.

42. *Но, Б. И*. α-Адамантилсодержащие алифатические и жирноароматические кетоны / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин // Тез. докл. XIII Международной науч.-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». – Тула, 2000. – С. 14.

43. *Но, Б. И*. Синтез 2-(адамант-1-ил)циклоалканонов / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин // Тез. докл. VII Международной конференции «Наукоемкие химические технологии-2001 – 2-я школа молодых ученых». – Ярославль, 2001. – С. 108.

44. *Но, Б. И.* Способ получения α-адамантилсодержащих алифатических и жирноароматических кетонов / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин. Патент РФ № 2186760. Выдан 10.08.2002.

45. *Но, Б. И*. Получение α-адамантилзамещенных кетонов / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин // ЖОрХ. – 2002. – Т. 32. – Вып. 2. – С. 316–317.

46. *No, B. I.* Preparation of a-Adamantyl-substituted Aliphatic Ketones / B.I. No, G.M. Butov, V.M. Mokhov, G.Yu. Parshin // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2002. – Vol. 38. – № 2. – C. 295–296.- Англ.

47. *Но, Б. И*. Новые α-адамантилсодержащие алифатические кетоны / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин // Тез. докл. IX Международной науч. конф. «Химия и технология каркасных соединений». – Волгоград, 2001. – С. 96–97.

48. *Бутов, Г. М*. Способ получения α-адамантилсодержащих производных триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-она / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Р. У. Кунаев. Патент РФ № 2311401. Опубл. 2007.

49. *Бутов, Г. М*. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с камфорой и изокамфаноном / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, Р. У. Кунаев // ЖОрХ. – 2009. – Вып. 45. – № 12. – С. 1865–1866.

50. *Butov, G. M*. Reaction of 1,3-Dehydroadamantane with Camphor and Isocamphanone / G.M. Butov, V.M. Mokhov, G.Yu. Parshin, R.U. Kunaev // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2009. – Vol. 45. – № 12. – P. 1864–1865.

51. *Бутов, Г. М*. Взаимодействие 5,7-диметил-1,3-дегидроадамантана с камфорой и бромкамфорой / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, Р. У. Кунаев // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 5 (4) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – С. 22–24. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 3).

52. *Смирнов, А. Г.* Сополимеризация 1,3-дегидроадамантана с алкенами и алкинами / А. Г. Смирнов, Т. И. Кочмарева, Б. Е. Когай // Химия полиэдранов: тез. докл. науч. конф. – Волгоград, 1976. – С. 53.

53. *Matsuoka, S*. Formation of Alternating Copolymers via Spontaneous Copolymerization of 1,3-Dehydroadamantane with Electron-Deficient Vinyl Monomers / S. Matsuoka, N. Ogiwara, T. Ishizone // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – № 128. – P. 8708–8709.

54. *Мохов, В. М.* Взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с непредельными циклическими кетонами / В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, И. Ю. Товт, Г. М. Бутов // Тез. докл. международной науч.-тех. конф. «Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений». – Волгоград, 2008. – С. 201.

55. *Бутов, Г. М*. Исследование реакции взаимодействия 1,3-дегидроадамантана с 2,3-пентандионом / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, Р. У. Кунаев // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 1(16) // ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – С. 28–31. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 3).

56. *Макарова, Н. В*. Кетоны ряда адамантана. Синтез и химические свойства / Н. В. Макарова, М. Н. Земцова, И. К. Моисеев, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин // Тез. докл. международной науч.-тех. конф. «Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений». – Волгоград, 2008. – С. 30.

57. *Бутов, Г. М.* Способ получения адамантилсодержащих производных симметричных 1,4-дикетонов / Г. М. Бутов, Р. У. Кунаев, Г. Ю. Паршин, В. М. Мохов. Патент РФ № 2330013. Опубл. 2008.

58. *Когай, Б. Е*. Реакции 1,3-дегидроадамантана ([3.3.1.]-пропеллана) с С-Н- и N-Н- кислотами / Б. Е. Когай, В. А. Соколенко // Известия АН СССР. – Сер. хим. – 1982. – № 1. – С. 222.

59. *Бутов, Г. М.* 2-(Адамант-1-ил)-4,4,4-трифтор-1,3-бутандионы и 1-(адамант-1-ил)-1-(трифторацето)циклоке-

тоны / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, Б. И. Но, И. Л. Далингер, С. А. Шевелев // Тез. докл. IX Международной науч. конф. «Химия и технология каркасных соединений». – Волгоград, 2001. – С. 88.

60. *Но, Б. И.* Способ получения адамантилсодержащих β-дикетонов и кетоэфиров / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин. – Патент РФ № 2188743. Выдан 20.08.2002.

61. *Но, Б. И.* Синтез адамантилсодержащих циклических β-дикетонов / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин // ЖОрХ. – 2002. – Т. 38. – Вып. 9. – С. 1428.

62. *Но, Б. И.* Синтез адамантилзамещенных кетоэфиров / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин // ЖОрХ. – 2003. – Т. 39. – Вып. 11. – С. 1737–1738.

63. *Бутов, Г. М.* Синтез адамант-1-илсодержащих карбонильных соединений на основе 1,3-дегидроадамантана / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, Р. У. Кунаев // Панорама современной химии России. Успехи химии адамантана: сб. обзорных статей. – М.: Химия, 2007. – С. 114–138.

64. *Бутов, Г. М.* Исследование взаимодействия 1,3-дегидроадамантана с алифатическими фторированными β-дикетонами / Г. М. Бутов, Г. Ю. Паршин, Р. У. Кунаев, В. М. Мохов // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 5 (31) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – С. 25–27. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 4).

65. *Бутов, Г. М.* Адамантилсодержащие фторированные 1,3-дикетоны / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, Р. У. Кунаев, С. А. Шевелев, И. Л. Далингер, И. А. Вацадзе // ЖОрХ. – 2008. – Т. 44. – Вып. 8. – С. 1171–1174.

66. *Butov, G. M.* Adamantyl-Containing Fluorinated 1,3-Diketones / G.M. Butov, V.M. Mokhov, G.Yu. Parshin, R.U. Kunaev, S.A. Shevelev, I.L. Dalinger, I.A. Vatsadze// Russian Journal of Organic Chemistry. – 2008. – Vol. 44. – №. 8. – P. 1157–1160.

67. *Физер, Л.* Органическая химия. Углубленный курс. Т. 1 / Л. Физер, М. Физер. – М.: Мир. – 1969. – С. 479.

68. *Пашкевич, К. И.* Фторсодержащие β-дикетоны / К. И. Пашкевич, В. И. Салоутин, И. Я. Постовский // Успехи химии. – 1981. – Вып. 2. – С. 325–354.

69. *Бутов, Г. М.* Прямое α-адамантилирование нитрилов карбоновых кислот 1,3-дегидроадамантаном / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Б. И. Но // Тез. докл. международной науч.-тех. конф. «Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений». – Самара, 2004. – С. 84.

70. *Но, Б. И.* Синтез α-адамантилсодержащих нитрилов / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, В. Ю. Латыгин // Тез. докл. XIII Международной науч.-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». – Тула, 2000. – С. 13.

71. *Бутов, Г. М.* Способ получения адамантилсодержащих нитрилов / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. Н. Вишневецкий. – Патент РФ № 2240310. Опубл. 2005.

72. *Бутов, Г. М.* Новый метод синтеза адамантилсодержащих нитрилов/ Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. Н. Вишневецкий // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2 // ВолгГТУ. – Волгоград, 2004. – С. 51–54. (Сер. Химия и технология элементорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 1.).

73. *Wiberg, K. B.* Reactions of [1.1.1]Propellane / K. B. Wiberg, S. T. Waddell // *J.* Am. Chem. Soc. – 1990. – Vol. 112. – № 6. – P. 2194–2216.

74. *Но, Б. И.* Реакции 1,3-дегидроадамантана со сложными эфирами и γ-бутиролактоном / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов // Тез. докл. IX Международной науч. конф. «Химия и технология каркасных соединений». – Волгоград, 2001. – С. 93–94.

75. *Мохов, В. М.* Взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с эфирами карбоновых кислот / В. М. Мохов, Г. М. Бутов // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 1 (39) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – С. 28–32. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 4).

76. *Мохов, В. М.* Реакция 1,3-дегидроадамантана с эфирами двухосновных карбоновых кислот / В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, Г. М. Бутов // Тез. докл. международной науч.-тех. конф. «Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений». – Волгоград, 2008. – С. 202.

77. *Попов, Ю. В.* Синтез сложных эфиров N,N-дизамещенных аминокислот, содержащих адамантильный радикал / Ю. В. Попов, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. Н. Вишневецкий // Тез. докл. международной науч.-тех. конф. «Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений». – Самара, 2004. – С. 99.

78. *Бутов, Г. М.* Способ получения N-фталимидоалкиладамантана или его производных / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. Н. Вишневецкий. – Патент РФ № 2247114. Опубл. 2005.

79. *Попов, Ю. В.* Синтез эфиров адамантилзамещенных N-фталилзамещенных аминокислот / Ю. В. Попов, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. Н. Вишневецкий // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. научн. ст. № 1 (16) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – С. 31–35. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 3.).

80. *Бутов, Г. М.* Способ получения N,N-диалкиламидов адамантилалкилкарбоновых кислот / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин // Тез. докл. международной науч.-тех. конф. «Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений». – Волгоград, 2008. – С. 203.

81. *Мохов, В. М.* Способ получения N,N- диалкилзамещенных амидов адамантилкарбоновых кислот / В. М. Мохов, Г. М. Бутов // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 1 (39) / ВолгГТУ.– Волгоград, 2008. – С. 44–45. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 4).

82. *Но, Б. И.* Получение адамантилзамещенных лактамов аминокислот / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. Н. Вишневецкий // ЖОрХ. – 2003. – Т. 39. – Вып. 8. – С. 1264–1265.

83. *Бутов, Г. М.* Взаимодействие 1,3-ДГА и его гомологов с производными бензола / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. А. Камнева // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 5 (4) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – С. 34–36. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 3).

84. *Бутов, Г. М.* Взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с 2-метилпиридином / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Б. И. Но // Тез. докл. IX Международной науч. конф. «Химия и технология каркасных соединений». – Волгоград, 2001. – С. 91–92.

85. *Бутов, Г. М.* Радикальное алкилирование 1,3-дегидроадамантаном жирноароматических углеводородов / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, М. Н. Зрянина, Б. И. Но // Тез. докл. IX Международной науч. конф. «Химия и технология каркасных соединений». – Волгоград, 2001. – С. 90–91.

86. *Бутов, Г. М.* 1,3-Дегидроадамантан в синтезе адамантиларилалканов / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. А. Кам-

нева, К. Р. Саад // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 1 (39) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – С. 36–39. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 4).

87. *Бутов, Г. М.* Исследование реакционной способности 1,3-дегидроадамантана в реакциях с алкилбензолами / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. А. Камнева, К. Р. Саад // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2 (50) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – С. 47–59. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 6).

88. *Бутов, Г. М.* Необычное алкилирование 1,3-дегидроадамантаном полициклических углеводородов / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. А. Камнева, К. Р. Саад // ЖОрХ. – 2009. – Вып. 45. – № 11. – С. 1727−1728.

89. *Butov, G. M.* Uncommon Alkylation by 1,3-Dehydroadamantane of Polycyclic Hydrocarbons / G.M. Butov, V.M. Mokhov, E.A. Kamneva, K.R. Saad//Russian Journal of Organic Chemistry. – 2009. – Vol. 45. – № 11. – P. 1721−1722.- Англ.

90. *Бутов, Г. М.* Кислотно-каталитическое взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с алкилбензолами / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. А. Камнева // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 5 (4) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – С. 27–29. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 3).

91. *Бутов, Г. М.* Способ получения адамантилсодержащих ароматических соединений / Г. М. Бутов, Е. А. Камнева, В. М. Мохов. – Патент РФ № 2309932. Опубл. 2007.

92. *Бутов, Г. М.* 1,3-Дегидроадамантан в некаталитических реакциях с производными фенола / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. А. Камнева, К. Р. Саад, Д. Л. Досов // Тез. докл. международной науч.-тех. конф. «Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений». – Волгоград, 2008. – С. 177.

93. *Бутов, Г. М.* Метод синтеза адамантилзамещенных фенолов на основе 1,3-дегидроадамантана / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, К. Р. Саад, Е. А. Камнева // ЖПХ. – 2009. – Т. 82. – Вып. 4. – С. 694–695.

94. *Бутов, Г. М.* Изучение взаимодействия 1,3-дегидроадамантана с 1- и 2-нафтолами / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. А. Камнева, К. Р. Саад // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 1 (39) / ВолгГТУ. - Волгоград, 2008. – С. 40–41. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 4).

G. M. Butov**, V. M. Mokhov*, G. Yu. Parshin**, E. A. Kamneva**

BRIDGED [3.3.1]PROPELLANES, AS EFFECTIVE REAGENTS FOR NEW CARBON-CARBON BONDS FOUNDATION (REVIEW)

***Volgograd State Technical University**
****Volzshsky Polytechnical Institute (filial) VSTU**

Abstract. The chemistry of adamantane and it's derivatives is developing due to useful properties of number of compounds, possessing adamantyl group. But synthesis of these substances by traditional methods often is hard and proceeds in number of stages. That is why 1,3-dehydroadamantane (tetracyclo[3.3.1.1.^{3,7}.0.^{1,3}]decane, 1,3-DHA] and it's substituted derivatives, called propellanes with small rings – an interesting and unusual type of hydrocarbons – may become a perspective reagents for obtaining of many derivatives of adamantane.

Keywords: propellanes, 1,3-dehydroadamantane, CH-acids, carbon-carbon bond, adamantane derivatives.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 547.518+547.446

Г. М. Бутов, В. М. Мохов**, С. В. Дьяконов**

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХЛОРАНГИДРИДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНОМ

***Волжский политехнический институт (филиал ВолгГТУ)**
****Волгоградский государственный технический университет**
E-mail: butov@volpi.ru

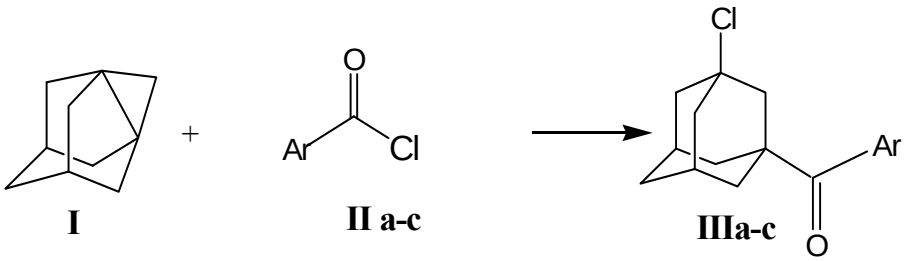
В работе описан способ получения труднодоступных 3-хлорадамант-1-иларилкетонов, заключающийся во взаимодействии 1,3–дегидроадамантана с хлорангидридами ароматических карбоновых кислот. Реакция проводилась при 1,5–2-кратном мольном избытке хлорангидрида в течение 5 часов при температуре 60 °С. Состав и строение синтезированных соединений подтверждены ЯМР^{1}Н- и масс-спектрометрией.

Ключевые слова: 3-Хлорадамант-1-иларилкетоны, 1,3–дегидроадамантан, алкилирование.

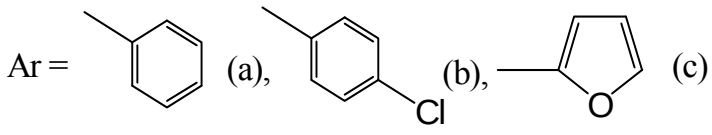
Ранее исследовано взаимодействие 1,3-дегидроадамантана (**I**) с рядом хлорангидридов алифатических карбоновых кислот [1, 2]. Было обнаружено протекание параллельных реакций: основной реакции присоединения с разрывом связи С-С1 и побочной реакции с разрывом связи С-Н у α-углеродного атома хлорангидрида.

В качестве исходных реагентов для дальнейших исследований авторами были взяты хлорангидриды ароматических кислот (**II a-c**), не содержащих активных α-метиленовых групп.

Реакция 1,3-дегидроадамантана с хлорангидридами ароматических кислот осуществлялась в относительно мягких условиях (в массе исходного хлорангидрида в течение 5 часов при температуре 60 ºС, предварительно отогнав диэтиловый эфир) и характеризовалась высокими выходами (86–91 %) целевых 3-хлорадамант-1-иларилкетонов:



I **II a-c** **IIIa-c**



Продукты взаимодействия после отгонки избытка соответствующего исходного хлорангидрида очищались перегонкой в вакууме.

Изучение состава и строения продуктов реакции методом хромато-масс-спектрометрии показало достаточно высокую селективность взаимодействия. Состав и строение **III** (**a-c**) подтверждено также методом спектроскопии ЯМР^{1}Н. В частности, присутствуют сигналы 14 протонов адамантана, резонирующих в области 1,50–2,20 м.д., и сигналы протонов ароматического или гетероциклического ядра в области 6,70–8,00 м.д.

Продукты присоединения (**I**) по ароматическому ядру хлорангидридов не обнаружены.

Получение соединений данного строения в литературе не описано. Известно, что для синтеза адамантиларилкетонов, не содержащих атомов галогена, мало пригоден метод ацилирования по Фриделю-Крафтсу вследствие значительного декарбонилирования хлорангидрида 1-адамантанкарбоновой кислоты, и данные кетоны удобнее получать взаимодействием адамантилкарбонитрила с реактивами Гриньяра и последующим гидролизом соответствующего N-магнийгалогенкетимина [3]. Однако описание метода селективного галогенирования адамантильной группы данных адамантиларилкетонов в литературе также отсутствует, вследствие чего предлагаемый метод представляется перспективным для получения ряда новых 3-галогено-1-адамантиларилкетонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*3-Хлорадамант-1-илфенилкетон (**IIIa**).* К раствору 10 г (71,2 ммоль) **IIa** в 20 мл абсолютного диэтилового эфира в атмосфере сухого азота прибавляют раствор 4 г (29 ммоль) **I** в 15 мл абсолютного эфира и смесь кипятят 5 часов, постепенно удаляя эфир и повышая температуру реакции до 60 ºС. Затем остатки растворителя и избыток **IIa** удаляют в вакууме водоструйного насоса, остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию т. кип 201–202 ºС/1 мм рт. ст. Выход 7,27 г (26,4 ммоль, 91 %). Белое кристаллическое вещество, т. пл. 129–131 ºС. Спектр ЯМР^1 Н, δ, м. д.: 1,52–2,18 м (14H, Ad), 7,50–7,90 м (5H, Ph). Масс-спектр, m/z (I, %): 274 (18,1) $[M]^+$, 239 (0,4) $[M\text{-}Cl]^+$, 197 (0,1) $[ClAdCO]^+$, 169 (40) $[ClAd]^+$, 134 (82,8) $[Ad]^{\cdot +}$, 105 (100) $[PhCO]^+$, 77 (70.3) $[Ph]^+$.

*3-Хлорадамант-1-ил-(4-хлор)фенилкетон (**IIIb**).* Аналогично **IIIa**, из 10 г (57 ммоль) **IIb** и 4 г (29 ммоль) **I** получают 7,88 г (25,5 ммоль, 88 %). Т. кип. 208–209 ºС/1 мм рт ст . Белое кристаллическое вещество, т. пл. 106–108 ºС. Спектр ЯМР^1 Н, δ, м. д.: 1,58–2,25 м (14H, Ad), 7,45 с (2H, 1,4-Ph), 7,65 с (2H, 1,4-Ph). Масс-спектр, m/z (I, %): 310 (5,5) $[M]^+$, 273,5 (3,5) $[M\text{-}Cl]^+$, 197 (0,07) $[ClAdCO]^+$, 169 (100) $[ClAd]^+$, 139,5 (21,1) $[ClPhCO]^+$, 133 (5,2) $[Ad]^{\cdot +}$.

*3-Хлорадамант-1-ил-2-фурилкетон (**IIIc**).* Аналогично **IIIa**, из 10 г (76,6 ммоль) **IIc** и 4 г (29 ммоль) **I** получают 6,6 г (25,0 ммоль, 86 %). Т. кип. 204–205 ºС/3 мм рт ст . Белое кристаллическое вещество, т. пл. 102–103 ºС. Спектр ЯМР1 Н, δ, м. д.: 1,65–2,28 м (14H, Ad), 6,70 с (1H, 2-Fu), 7,45 с (1H, 2-Fu), 7,95 с (1H, 2-Fu). Масс-спектр, m/z (I,%): 264,5 (11,8) $[M]^+$, 229 (2,3) $[M\text{-}Cl]^+$, 169 (100) $[ClAd]^+$, 133 (51) $[Ad]^{\cdot +}$, 95 (60,5) $[FuCO]^+$, 67 (8,4) $[Fu]^+$.

Спектры ЯМР^{1}Н полученных соединений записаны на приборе «Varian Mercury-300» (рабочая частота – 300МГц) и «Bruker DAX-500» (рабочая частота – 500 МГц). В качестве растворителя использовался четырехлористый углерод, в качестве внутреннего стандарта – ГМДС или ТМС. Хроматомасс-спектры записывались на хроматомасс-спектрометре «HEWLETT-PACKARD GC 5890 SERIES II/MSD 5972 SERIES», ионизирующее напряжение – 70 эВ.

Разработан новый одностадийный способ получения труднодоступных 3-хлорадамант-1-иларилкетонов, позволяющий получать соединения заявляемой структурной формулы с высокими выходами. Структура полученных соединений подтверждена ЯМР^{1}Н-спектроскопией и масс-спектрометрией.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Петров, К.А.* Тетрацикло[3.3.1.13,7.01,3]декан в реакциях с некоторыми ацил- и цианосодержащими реагентами / К. А. Петров, В. Н. Репин, В. Д. Сорокин // Журнал органической химии. – 1992. – Т. 28. – Вып. 1. – С. 129–132.

2. *Бутов, Г. М.* Способ получения 3-хлорадамант-1-илалкилкетонов / Г. М. Бутов, С. В. Дьяконов, Г. Ю. Паршин, В. М. Мохов // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2 (50) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – С. 40–42. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 6).

3. *Новаков, И. А.* Исследование взаимодействия нитрилов адамантанкарбоновых кислот с реактивами Гриньяра / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Е. Н.Савельев, Г. А. Новикова // Химия и технология каркасных соединений: тез. докл. IX Международной науч. конф. – Волгоград, 2001. – С. 76-77.

G. M. Butov*, V. M. Mokhov**, S. V. Dyakonov*

REACTION OF ACYL CHLORIDES OF AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS WITH 1,3–DEHYDROADAMANTANE

****Volzshsky Polytechnical Institute (filial) VSTU***
*****Volgograd State Technical University***

Abstract. The present paper relates to a method for synthesizing of 3-chloroadamant-1-ylarylketones which are difficult to acquire by common methods. In particular, such methods include interaction of 1,3–dehydroadamantane with acyl chlorides of aromatic carboxylic acids. The reaction proceeds at 60°C, with 1,5–2-times by mol excess of chloroanhydride, relative to the amount of 1,3–dehydroadamantane. The reaction time is 5 hour. The structure of synthesized compounds are proved by the HNMR- and mass-spectrometry.

Keywords: 3-Chloroadamant-1-ylarylketones, 1,3–dehydroadamantane, alkylation.

УДК 547.599.6+547.304.7

Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Н. А. Танкабекян, Э. Ю. Узаков

О РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ АДАМАНТАНОНА-2 С НЕКОТОРЫМИ МЕТИЛЕНАКТИВНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Представлены результаты работ по поиску новых способов функционализации адамантана с образованием новой углерод-углеродной связи в положении 2 адамантильной группы. Изучены реакции конденсации адамантанона-2 с ацетонитрилом, 3-метил-N-фенилпиразолидин-5-оном и 2-метилхинолином, изучено влияние условий реакций на выход некоторых продуктов.

Ключевые слова: адамантан, адамантанон-2, реакция конденсации.

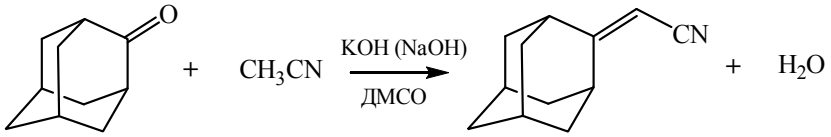
Как известно, широкий ряд производных адамантана показал положительный результат на различные виды биологической активности [1], некоторые включены в реестр Минздрава РФ и производятся под различными торговыми названиями. При этом производные адамантана, замещенные в положение 2, зачастую являются более перспективными соединениями в отношении биологической активности, чем производные, замещенные в положение 1 [2]. В связи с этим представляется перспективным поиск способов функционализации адамантана с образованием новой углерод-углеродной связи в положении 2 адамантильной группы. Наиболее удобным синтоном для получения данных соединений является адамантанон-2.

Ранее приводились сведения о реакциях конденсации адамантанона-2 с некоторыми кетонами в присутствии кислых катализаторов [3]. В продолжение работ по синтезу новых производных адамантана авторами осуществлены реакции кротоновой конденсации адамантанона-2 с нитрилами алифатических карбоновых кислот в присутствии сильных оснований, а также N-фенилпиразолидоном, как представителем гетероциклических СН-кислот.

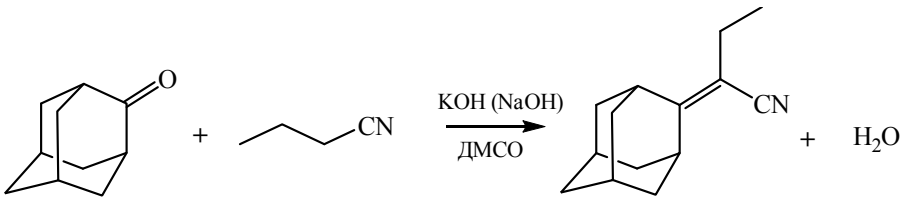
Известно, что удобным методом введения боковой углеродной цепи в положение 2 адамантильной группы являются реакции конденсации адамантанона-2 с СН-кислотными соединениями. В частности, приводятся данные о взаимодействии адамантанона-2 с ацетонитрилом в присутствии мелко раздробленного КОН и 18-краун-6 в качестве катализатора (с получением непредельного нитрила) или в присутствии гидрида натрия в диметилсульфоксиде (с получением гидроксинитрила) [4].

Однако осуществление данного способа синтеза непредельных нитрилов ряда адамантана связано с дороговизной и относительной труднодоступностью некоторых реагентов. Авторами проведена попытка оптимизации данного синтеза с целью упростить и удешевить получение целевого продукта. В частности, в качестве сорастворителя для КОН вместо 18-краун-6 был использован диметилсульфоксид. Несмотря на отсутствие краун-эфира, за 4 часа был достигнут выход 2-адамантиленацетонитрила, близкий к количественному. Попытка провести реакцию гетерофазно в отсутствие ДМСО также оказалась успешной, однако выход продукта за время реакции 6 часов составил около 70 % (остальное – непрореагировавший адамантанон-2).

Замена КОН на более доступный гидроксид натрия в присутствии ДМСО также показала свою применимость, однако в этом случае не удалось добиться количественных выходов целевого нитрила. Наконец, проведение конденсации в присутствии NaOH и отсутствии диметилсульфоксида показало худший результат по сравнению с предшествующими, выходы целевого нитрила не превышали 30–40 %. Однако следует отметить, что низкий выход в данном синтезе не несет существенного характера вследствие возможности полной регенерации непрореагировавшего адамантанона-2 и относительной дешевизны остальных реагентов.



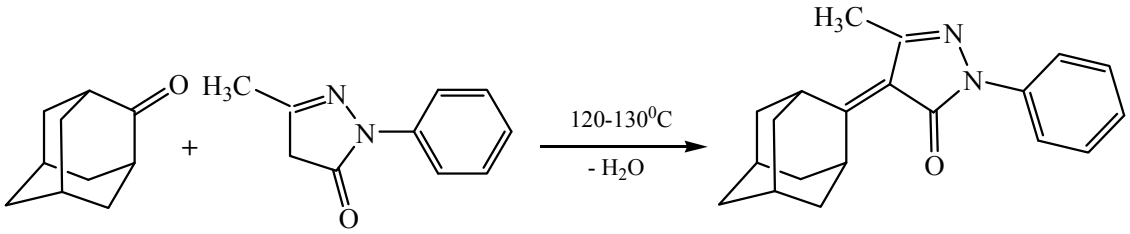
Усовершенствованный метод оказался пригоден и для синтеза других адамантилсодержащих непредельных кетонов аналогичного строения. В частности, получен продукт конденсации адамантанона-2 и бутиронитрила с выходом 65 %:



Очистка 2-(2-адамантилиден)бутиронитрила осуществлялась перегонкой в вакууме. Несмотря на то, что данное вещество является структурным аналогом легко полимеризуемого акрилонитрила, благодаря объемному фактору адамантильной группы оно оказалось термостабильным и перегонялось без протекания побочного процесса полимеризации.

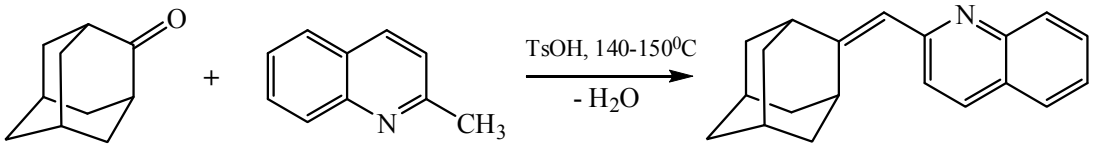
Состав и строение синтезированных нитрилов подтверждены методом спектроскопии ЯМР^{1}H. Так, характерным свойством спектров является наличие сигналов протонов двух групп CH адамантана в виде двух синглетов в области 1,75 и 2,00 м.д., сигнал протона =CH-CN (в случае 2-адамантиленацетонитрила) – в области 4,89 м.д. (синглет).

Помимо производных карбоновых кислот и карбонильных соединений существует ряд соединений, обладающих подвижными протонами у атома углерода. В качестве одного из таких веществ был взят 3-метил-N-фенилпиразолидин-5-он, конденсация с адамантаноном-2 которого осуществлялась сначала в присутствии толуолсульфокислоты в среде толуола с азеотропной отгонкой реакционной воды. Таким способом удалось получить требуемый продукт конденсации с выходом около 60 %. Однако далее показано, что данные соединения способны вступать во взаимодействие без растворителя и катализатора, при температуре выше 120 ºС, причем выход целевого продукта при этом повышается до 90 %.



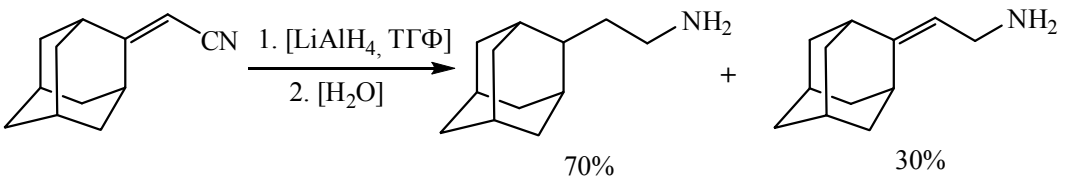
Строение полученного продукта подтверждено ЯМР^{1}H-спектроскопией. Так, в спектре данного соединения отсутствует сигнал протонов группы CH_2 исходного гетероцикла, присутствуют сигналы адамантильной и фенильной групп.

В качестве метиленактивного соединения был также использован 2-метилхинолин. Конденсация данного гетероцикла протекала в достаточно жестких условиях в присутствии катализатора, и выход продукта не превышал 50 %.



Очистка продукта конденсации проводилась методом перегонки в вакууме.

Известно [1], что амины ряда адамантана являются перспективными веществами с точки зрения исследования их противовирусной и антипаркинсонической активности. Относительно слабо изучены в этом отношении аминоалкиладамантаны, в которых алкильная группа связана с мостиковым атомом углерода адамантана. Это связано не в последнюю очередь с неразработанностью удобных методов их синтеза. Таким образом, с целью разработки метода получения 2-(2-амино)этиладамантана на основе полученного продукта конденсации адамантанона-2 с ацетонитрилом была проведена реакция восстановления данного соединения алюмогидридом лития. Известно [4], что при восстановлении 2-адамантилиденацетонитрила в среде диэтилового эфира происходит только восстановление нитрильной группы, а гидрирования двойной связи не протекает. В связи с этим в качестве растворителя был взят тетрагидрофуран, и восстановление проводилось при температуре его кипения в течение 6 часов.



Продукт реакции очищался перегонкой в вакууме и представлял собой бесцветную прозрачную жидкость с характерным запахом. Однако спектр ЯМР^{1}Н показал, что образовалась смесь предельного и непредельного аминов с преобладанием целевого продукта (соотношение 7:3, общий выход 68 %). Сохранение негидрированного амина может объясняться стерическим влиянием адамантильной группы, препятствующей 1,4-присоединению гидридов металлов к α,β-ненасыщенному нитрилу. Полное восстановление гомологов акрилонитрила примененным авторами способом описано в литературе [5].

Тем не менее, оба синтезированных соединения представляют интерес для дальнейшего изучения их вероятной фармакологической активности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Адамантиленацетонитрил.

Пример 1. В плоскодонную колбу с магнитной мешалкой загружают 5 г (0,03 моль) адамантанона-2, 16 мл (0,45 моль) ацетонитрила и 5,04 г (0,09 моль) гранулированного KOH в присутствии 10 мл ДМСО. Смесь нагревают при перемешивании с обратным холодильником в течение 10 часов. По окончании реакции прибавляют 50 мл воды, охлаждают, отфильтровывают твердую фазу, сушат и перекристаллизируют продукт из гексана. Получают 5,14 г (0,03 моль, 100 %) 2-адамантиленацетонитрила, белое кристаллическое вещество с характерным запахом, т. пл. 74–75 ºС (лит. т. пл. 74–75 ºС [4]). Спектр ЯМР^{1}Н, δ, м.д.: 1,75–2,00 м (12Н, $_{2,2}$-Ad); 2,52 с (1Н, CH, Ad); 3,07 с (1Н, CH, Ad); 4,89 с (1Н, CHCN).

Пример 2. Аналогично, из 5 г (0,03 моль) адамантанона-2, 16 мл (0,45 моль) ацетонитрила и 5,04 г (0,09 моль) гранулированного KOH в течение 10 часов в отсутствие ДМСО получают 3,6 г (0,02 моль, 70 %) 2-адамантиленацетонитрила.

Пример 3. Аналогично, из 5 г (0,03 моль) адамантанона-2, 16 мл (0,45 моль) ацетонитрила и 3,6 г (0,09 моль) гранулированного NaOH в присутствии 10 мл ДМСО получают 4,5 г (0,026 моль, 90 %) 2-адамантиленацетонитрила.

Пример 4. Аналогично, из 5 г (0,03 моль) адамантанона-2, 16 мл (0,45 моль) ацетонитрила и 3,6 г NaOH (0,09 моль) в отсутствии ДМСО получают 1,54 г (0,0089 моль, 30 %) *2*-адамантиленацетонитрила.

2-(2-Адамантилен)бутиронитрил. Аналогично, из 3 г (0,02 моль) адамантанона-2, 10 г (0,15 моль) бутиронитрила и 3 г (0,05 моль) NaOH после вакуумной перегонки получают 2,6 г (0,013 моль, 65 %) целевого продукта. Спектр ЯМР^{1}Н, δ, м.д.: 1,05 т (3Н, CH_3); 1,64–1,74 м (12Н, Ad); 2,03 кв (2Н, CH_2); 2,87 с (1Н, Ad); 3,03 с (1Н, Ad).

Восстановление 2-адамантиленацетонитрила. В плоскодонную колбу с магнитной мешалкой загружают 4 г (0,105 моль) алюмогидрида лития, 30 мл абсолютного тетрагидрофурана и 5 г (0,03 моль) 2-адамантиленацетонитрила. Смесь нагревают при перемешивании с обратным холодильником в течение 8 часов. По окончании реакции добавляют 6 мл воды, отфильтровывают осадок, из фильтрата отгоняют тетрагидрофуран, остаток перегоняют в вакууме. Смесь продуктов представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с характерным запахом амина, т. кип. 140–150 ^{o}С (20 мм рт.ст.).

3-Метил-4-адамантилен-1-фенилпиразолидин-5-он.

Пример 1. В колбу загружают 3 г (0,02 моль) адамантанона-2 и 3,3 г (0,02 моль) 3-метил-N-фенилпиразолидин-5-она. Смесь нагревают с обратным холодильником в течение 4 часов при 120–130 ^{o}С. После перекристаллизации из *н*-гексана получают 5,3 г (0,02 моль, 90 %) продукта, желтые кристаллы, т. пл. 121–123 ºС. Спектр ЯМР^{1}Н, δ, м.д.: 1,19–2,07 м (14Н, Ad); 2,26 с (3Н,CH_3); 7,01–7,88 м (5Н, Ph). Масс-спектр, (ЭУ, 70 эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 306 [M^+] (90,6), 265 [M–MeCN] (25,8), 229 [M-C_6H_5] (6,6), 77 [C_6H_5] (100).

Пример 2. В колбу загружают 3 г (0,02 моль) адамантанона-2 и 3,3 г (0,02 моль) 3-метил-N-фенилпиразолидин-5-она и 0,1 г толуолсульфокислоты и смесь кипятят в среде толуола с азеотропной отгонкой реакционной воды. После нейтрализации катализатора, отгонки растворителя и перекристаллизации из гексана получают 3,9 г (0,015 моль, 60 %) 3-метил-4-адамантилен-1-фенилпиразолидин-5-она.

2-(2-Адамантилен)метилхинолин. В колбу загружают 2 г (0,013 моль) адамантанона-2, 3 г (0,02 моль) 2-метилхинолина и каталитическое количество толуолсульфокислоты. Смесь выдерживается при температуре 150 ºС в течение 7–10 часов. Реакция идет с выделением 0,24 г (0,013 моль) воды. По окончании реакции избыток 2-метилхинолина отгоняется при пониженном давлении. Продукт перегоняется в вакууме, получают 1,8 г (0,0065 моль, 50 %) 2-(2-адамантилен)метилхинолина, т. кип. 265 ^{o}С/20 мм.рт.ст., т. пл. 67–70 ºС. Спектр ЯМР^{1}Н, δ, м.д.: 0,81–2,37 м (12H,Ad); 2,44 с (1H,CH); 4,09 с (1H,CH); 6,2 с (1H,CH); 6,3–7,97м (6H, C_7H_6N).

Спектры ЯМР^{1}Н полученных соединений записаны на приборе «Varian Mercury-300» (рабочая частота – 300МГц). В качестве растворителя использовался четырехлористый углерод, в качестве внутреннего стандарта – ГМДС или ТМС.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Морозов, И. С.* Фармакология адамантанов / И. С. Морозов, В. И. Петров, С. А. Сергеева. – Волгоград: Волгоградская мед. академия, 2001. – 320 с.

2. *Зайцева, Н. М.* Замещенные N-адамантиланилины, проявляющие психостимулирующую и антикаталептическую активность / Н. М. Зайцева, Н. В. Климова, Л. Н. Лаврова, И. С. Морозов // А.с. СССР № 1018361. Опубл.1994.

3. *Попов, Ю. В.* Реакции адамантан-2-она и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, А. И. Дистель // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – С. 42–45. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 2).

4. *Скоморохов, М. Ю.* Реакции адамантанона с ацетонитрилом в основных средах / М. Ю. Скоморохов, М. В. Леонова, А. К. Ширяев, Ю. Н. Климочкин // ЖОрХ. – 2003. – № 9 (39). – С. 1432–1433.

5. *Вейганд, К.* Методы эксперимента в органической химии / К. Вейганд, Г. Хильгетаг. – М.: Химия, 1968. – 944 с.

Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, N. A. Tankabekyan, E. Yu. Uzakov

ON THE REACTION OF CONDENSATION OF ADAMANTANONE-2 WITH SOME METHYLENE-ACTIVE SUBSTANCES

Volgograd State Technical University

Abstract. Results of investigations of novel methods for functionalization of adamantane with foundation of new carbon-carbon bond in 2 position of adamantyl group are presented. Reactions of condensation of adamantanone-2 with acetonitrile, 3-methyl-N-phenylpyrazolidine-5-one, 2-methylquinoline, and influence of reaction conditions on yield of several products are investigated.

Keywords: adamantane, adamantanone-2, reaction of condensation.

УДК 547.551.2

Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Нгуен Тхи Тху Тхао

ПРЯМОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ АМИНОВ СПИРТАМИ ПРИ КАТАЛИЗЕ НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Обнаружена возможность проведения процесса прямого алкилирования спиртами некоторых аминов при использовании в качестве катализатора наночастиц кобальта или никеля. Найдено, что в ходе реакции образуются как вторичные, так и третичные амины.

Ключевые слова: наночастицы металлов, алкилирование, спирты, амины.

Алкилирование аминов обычно проводится с использованием алкилгалогенидов при повышенных температурах [1]. Однако этот процесс имеет некоторые недостатки, связанные с малой доступностью и токсичностью многих алкилгалогенидов и необходимостью утилизации образующихся галогеноводородов.

Из литературных данных известны способы N-алкилирования аминов спиртами с использованием рутениевых комплексов [2] или палладия на носителе [3]. Эти способы ограничены сложностью приготовления данных катализаторов и их высокой стоимостью. Применение доступного порошкового никеля или никеля Ренея для данного процесса [4] требует значительных количеств катализатора.

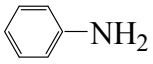
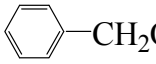
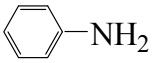
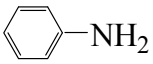
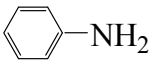
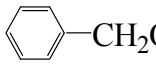
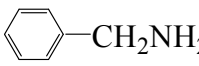
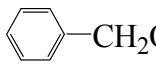
Авторами проведен процесс прямого алкилирования спиртами некоторых аминов при использовании в качестве катализатора наночастиц кобальта и никеля с размером менее 20 нм

[5, 6], способных образовывать гомогенный коллоидный раствор в реакционной массе. Найдено, что в ходе реакции образуются как вторичные, так и третичные амины:

$$RNH_2 + R'OH \xrightarrow[-\ H_2O]{Kat} \underset{(I)}{RNHR'} + \underset{(II)}{RN(R')_2}$$

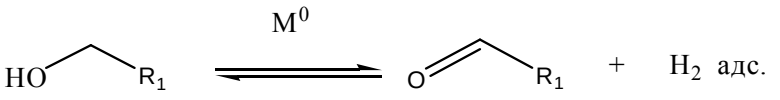
Результаты экспериментов показали, что реакции протекают при температурах не менее 150 °С, и поэтому разработанный способ в лабораторных условиях подходит для высококипящих спиртов и аминов. Полученные экспериментальные данные приведены в таблице.

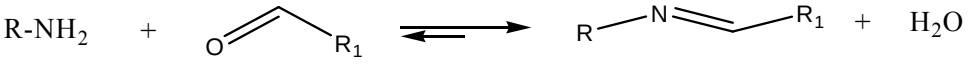
Используемые реагенты и выходы продуктов реакции алкилирования

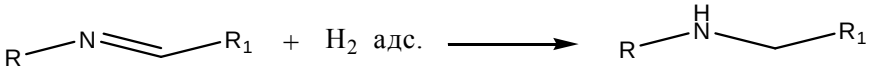
№	Амины	Спирты	Катали-затор	Т, °С	Конверсия, амина,%	Выход, %	
						I	II
1			Ni	183	92	46,6	44
2		н-$C_8H_{17}OH$	Ni	183	63,5	38,5	15,5
3		н-$C_6H_{13}OH$	Ni	160	94	87	3,5
4			Co	183	54	36	15
5			Co	184	90	60,9	23,7

Состав и строение полученных соединений подтверждены методами ЯМР^{1}Н-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. Так, в спектрах ЯМР^{1}Н-продуктов реакции (рис. 1) помимо сигналов протонов фенильных и алкильных групп присутствуют сигналы протонов групп CH_2-N-, резонирующих в области 2,8–3,0 м.д. В масс-спектре N-октиланилина (рис. 2) присутствует пик молекулярного иона (m/e 205) максимальной интенсивности, а также пик фрагмента [C_6H_5N=CH] (m/e 106).

На основании литературных данных [2] вероятный механизм реакции описывается следующей схемой:







На поверхности катализатора из спирта in-situ образуется альдегид, который реагирует с амином с образованием имина, который далее восстанавливается адсорбированным на поверхности катализатора водородом до вторичного амина. Для катализа комплексами рутения этот механизм носит название «механизм заимствования водорода» [2]. Протекание реакции в соответствие с вышеописанными стадиями подтверждается наличием в спектрах ЯМР^{1}Н некоторых продуктов слабых сигналов в области 6 м.д., соответствующих протону ненасыщенной связи С-Н промежуточного имина.

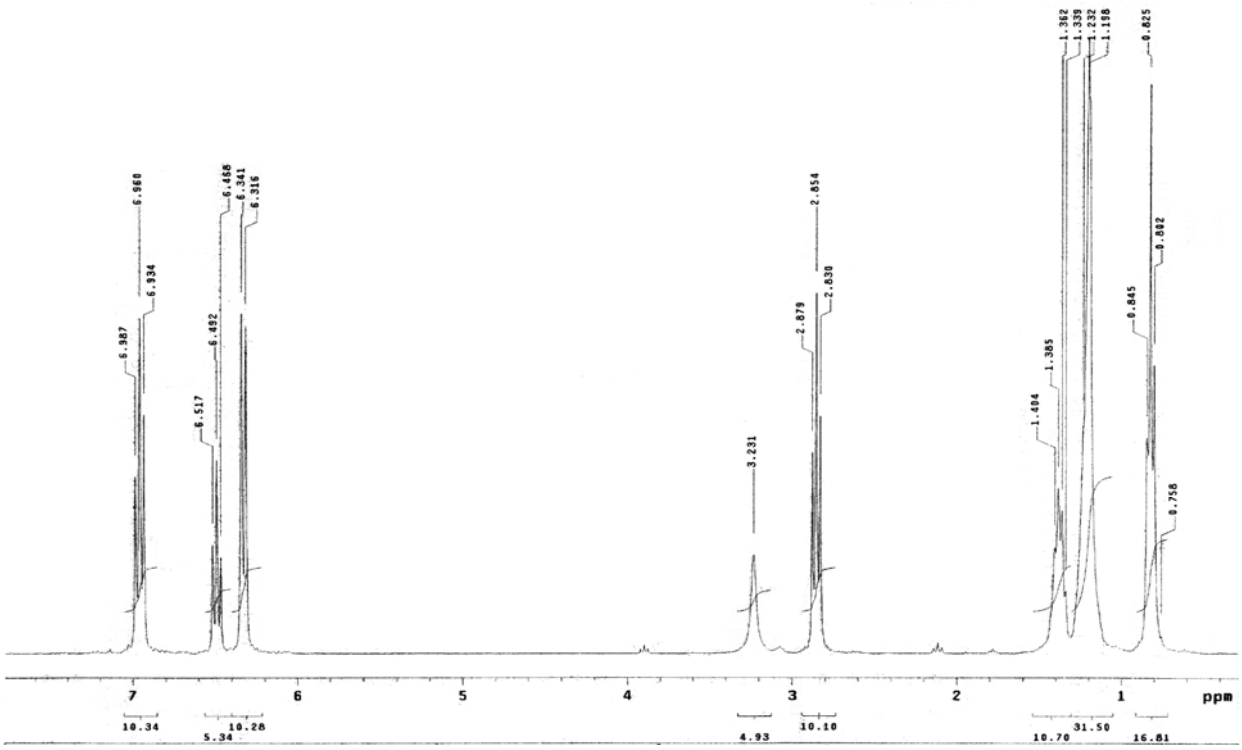


Рис. 1. Спектр ЯМР^{1}H N-гексиланилина

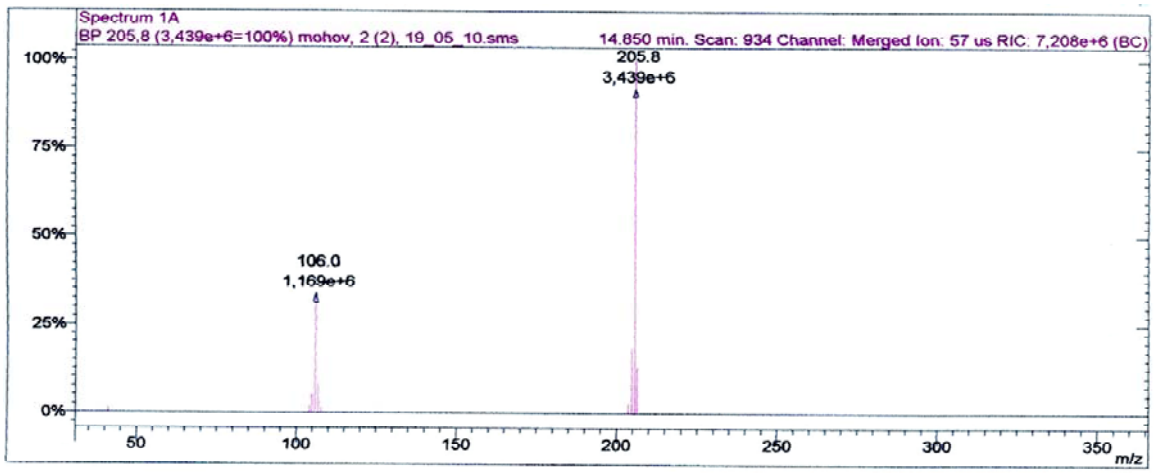
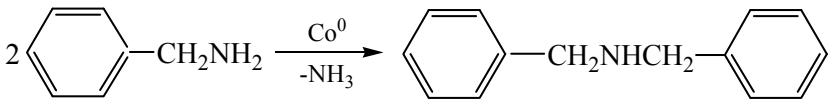


Рис. 2. Масс-спектр N-октиланилина

На основании данных хромато-масс спектрометрии показано, что при применении наночастиц кобальта наряду с целевой реакцией алкилирования протекает диспропорционирование аминов. С целью подтверждения протекания указанного взаимодействия успешно проведена реакция диспропорционирования бензиламина в отсутствие второго реагента.



Разработанный способ получения вторичных аминов перспективен, так как значительная удельная поверхность используемых катализаторов допускает возможность использования их меньших количеств, а сами наночастицы металлов легко могут быть получены восстановлением их водорастворимых солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы никеля и кобальта синтезированы согласно методикам [5,6], исходные амины и спирты марки «ч» и «хч» перед использованием перегонялись.

N-Бензиланилин (способ 1). 10,8 г (0,1 моль) бензилового спирта, 15 г (0,1611 моль) анилина и 0,4 г наночастиц никеля нагревают при температуре кипения анилина (183–184 °С) в течение 24 ч. По окончании реакции реакционную массу фильтруют от частиц никеля. Продукт выделяют перегонкой в вакууме. Выход 46,6 %, т. пл. 306–307 °С. Лит. т. кип. 306–307 °С [7]. Перегонкой при температуре 239–241 °С (20 мм. рт. ст.) получают также N,N – дибензиланилин с выходом 44 %.

N-Бензиланилин (способ 2). 6 мл (0,0580 моль) бензилового спирта, 5 мл (0,0549 моль) анилина и 0,8 г наночастиц кобальта нагревают при температуре кипения анилина (183–184 °С) в течение 8 ч. По окончании реакции реакционную массу фильтруют от частиц кобальта. Продукт выделяют перегонкой в вакууме. Выход 36 %, т. кип. 307–308 °С. Лит. т. кип 306–307 °С [7].

Перегонкой при температуре 239–242 °С (20 мм. рт. ст.) получают также N,N – дибензиланилин с выходом 15 %.

N-Октиланилин. 15,7 мл (0,1 моль) 1-октанола, 13,2 мл (0,145 моль) анилина, и 2 г наночастиц никеля нагревают при температуре кипения реакционной смеси (185–195 °С) в течение 18 ч. По окончании реакции осевшие частицы никеля отфильтровывают. Продукт выделяют перегонкой в вакууме, получают 7,8 г (0,0385 моль) N-октиланилина. Выход 38,5 %, т. пл. 180 °С (20 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0,830 т (3H, CH_3), 1,202 с (10H, $5CH_2$), 1,523 к (2H, CH_2), 2,983 т (CH_2N), 3,393 с (1H, NH), 6,380–7,022 м (5H, C_6H_5). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 205 [M^+] (100), 106 [M - C_7H_{15}] (34).

Перегонкой при температуре 234–236 °С (20 мм. рт. ст.) получают 5,95 г (0,019 моль) N,N – диоктиланилина (выход 19 %).

N-Гексиланилин. 30,6 г (0,3 моль) 1-гексанола, 14 г (0,15 моль) анилина и 4 г наночастиц никеля нагревают при температуре кипения реакционной смеси в течение 6 ч. По окончании реакции реакционную массу фильтруют от частиц никеля. Продукт выделяют перегонкой в вакууме. Выход 87 %, т. кип. 169–171 °С (20 мм. рт. ст.). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0,812 т (3H, CH_3), 1,167 с (6H, $3CH_2$), 1,430 к (2H, CH_2), 2,854 т (2H, CH_2N), 3,321 с (1H, NH), 6,316–6,987 м (5H, C_6H_5). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 177 [M^+] (100), 106 [M – C_5H_{11}] (61).

Дибензиламин. 6 г (0,0556 моль) бензилового спирта, 5,4 г (0,0505 моль) бензиламина и 0,8 г наночастиц кобальта нагревают при температуре кипения реакционной массы (185–190 °С) в течение 8 ч. По окончании реакции реакционную массу фильтруют от частиц кобальта. Продукт выделяют перегонкой в вакууме. Выход 61 %, т. кип. 159–162 °С (10 мм. рт. ст.), n_D^{20} 1,5742. Лит. т. кип. 160–163 °С (10 мм. рт. ст.), n_D^{20} 1,5745 [7].

Перегонкой при температуре 240–242 °С (10 мм. рт. ст.) получают также трибензиламин с выходом 23,7 %.

Дибензиламин. 5 мл (0,0458 моль) бензиламина и 0,4 г наночастиц кобальта нагревают при температуре кипения бензиламина (184–185 °С) в течение 8 ч. По окончании реакции реакционную массу фильтруют от частиц кобальта. Продукт выделяют перегонкой в вакууме. Выход 67 %, т. кип. 160–163 °С (10 мм. рт. ст.), n_D^{20} 1,5745. Температура кипения и показатель преломления продукта совпадают с литературными данными [7].

Спектры ЯМР^{1}H 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. Т. 2: пер. с нем. – М.: Мир, 1992. – 474 с., ил.

2. *Haniti S. A. Hamid, M.* Ruthenium-Catalyzed N-Alkylation of Amines and Sulfonamides Using Borrowing Hydrogen Methodology / M. Haniti S. A. Hamid, C. L. Allen, G. W. Lamb, A. C. Maxwell, H. C. Maytum, Andrew J. A. Watson, J. M. J. Williams // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – V. 131. – №. 5. – P. 1766–1774.

3. *Min Serk Kwon*. One-Pot Synthesis of Imines and Secondary Amines by Pd-Catalyzed Coupling of Benzyl Alcohols and Primary Amines / Min Serk Kwon, S. Kim, S. Park, W. Bosco, R. K. Chidrala, J. Park // J. Org. Chem. – 2009. – Vol. 74. – №. 7. – P. 2877–2879.

4. *Pratt, E. F.* Disproportionative Condensations. II. The N-Alkylation of Anilines with Primary Alcohols / E. F. Pratt, E. J. Frazza // J. Am. Chem. Soc. – 1954. – Vol. 76. – № 23. – P. 6174–6179.

5. *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. – № 1, 20. – P. 208–213.

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

7. *Aesar, A*. Research Chemicals, Metals and Materials / A. Aesar. – 2006–2007. – 2766 p.

Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, Nguyen Thi Thu Thao

DIRECT ALKYLATION OF AMINES BY ALCOHOLS WITH CATALYSIS BY NICKEL AND COBALT NANOPARTICLES

Volgograd State Technical University

Abstract. Discovered an ability of direct alkylation of amines by alcohols using nickel or cobalt nanoparticles as catalysts. It is found, that by this reaction secondary and tertiary amines may be delivered.

Keywords: metal nanoparticles, alkylation, amines, alcohols.

УДК 547.284.5

В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Нгуен Тхи Тху Тхао

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ С 2,4-ПЕНТАНДИОНОМ ПРИ КАТАЛИЗЕ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ

Волгоградский государственный технический университет

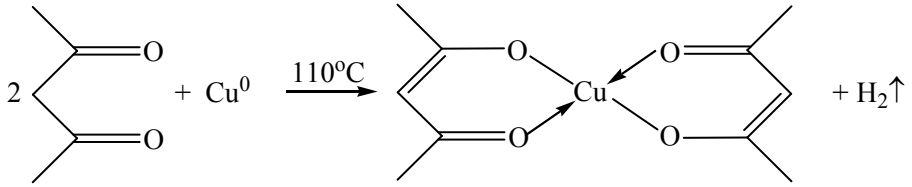
E-mail: tons@vstu.ru

Обнаружено, что при взаимодействии алкилгалогенидов и 2,4-пентандиона в присутствии эквимолярного количества наночастиц меди образуются соответствующие 3-алкил-2,4-пентандионы. Найдено, что реакция протекает через промежуточное образование β-дикетоната меди.

Ключевые слова: наночастицы меди, β-дикетонат меди, алкилирование, алкилгалогениды.

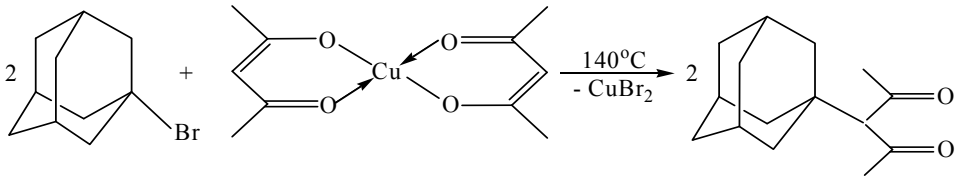
β-Дикетоны широко используются для получения лекарственных средств, красителей, как ценный реагент для синтеза ряда гетероциклических соединений. В связи с этим разработка новых и усовершенствование старых методов получения β-дикетонов имеет большое значение.

Известно [1], что дикетонаты металлов переменной валентности взаимодействуют с некоторыми алкилгалогенидами, образуя соответствующие алкилированные β-дикетоны. Авторами впервые обнаружено, что при взаимодействии 1-бромадамантана и 2,4-пентандиона (ацетилацетона) в присутствии эквимолярного количества наночастиц меди образуется 3-(адамант-1-ил)пентан-2,4-дион, строение которого подтверждено ЯМР^{1}Н-спектроскопией. По предположению авторов, реакция протекает через промежуточное образование β-дикетоната меди. Для проверки высказанной гипотезы проведена реакция нанодисперсной меди с 2,4-пентадионом.



В литературе приводятся сведения о том, что наночастицы меди растворяются в ацетилацетоне, но нет никаких данных о том, что медь способна реагировать с ацетилацетоном напрямую. Однако образование β-дикетоната меди из нанодисперсной меди и ацетилацетона с выходом, близким к количественному, является доказательством данного взаимодействия.

Выделенный индивидуально ацетилацетонат меди II был введен в реакцию с 1-бромадамантаном.



Реакция протекала в течение 12 часов с выходом продукта 64 %. Свойства продукта соответствовали литературным данным [2], его строение подтверждено ЯМР^{1}Н-спектроскопией. Хромато-масс-спектрометрия продуктов взаимодействия показала наличие наряду с целевым 3-адамант-1-илпентан-2,4-дионом (45 % масс.) побочного 1-адамантилацетона (47 % масс.) (рис. 1, 2).

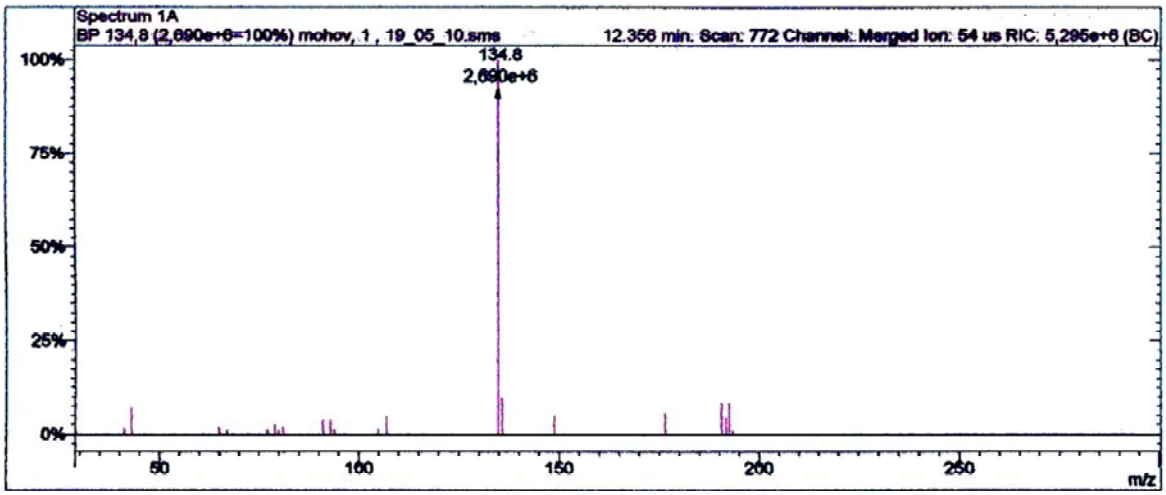


Рис. 1. Масс-спектр 1-адамантилацетона

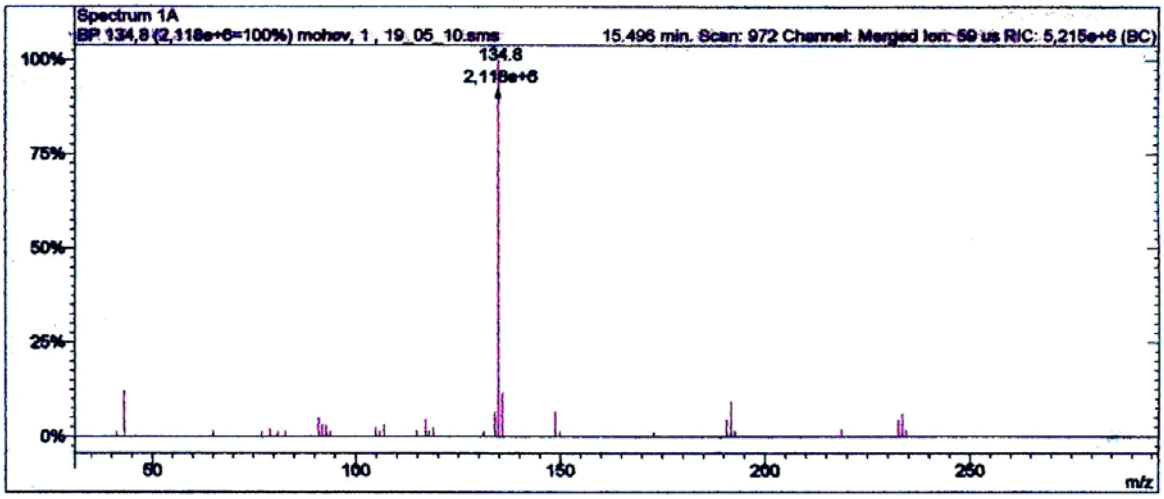
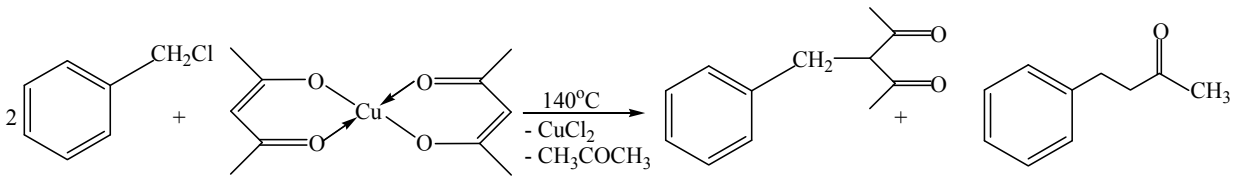


Рис. 2. Масс-спектр 3-(адамант-1-ил)пентан-2,4-диона

При использовании бензилхлорида кроме ожидаемого β-дикетона также происходит образование монокетона. Строение данного кетона подтверждено спектром ЯМР^{1}Н.



Очевидно, образование 4-фенилбутан-2-она и 1-адамантилацетона происходит вследствие деструкции целевого дикетона в условиях реакции.

Продолжение исследований в области поиска оптимальных условий синтеза и причин образования побочного кетона представляется актуальным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3-(Адамантан-1-ил)пентан-2,4-дион (способ 1). 3,7 г (0,0578 моль) наночастиц меди и 24 мл (0,234 моль) ацетилацетона нагревают при 110 °С в течение 1 ч. Затем добавляют 10 г (0,0465 моль) 1-бромадамантана и смесь нагревают при температуре 130–150 °С в течение 12 ч. По окончании реакции в охлажденную реакционную массу добавляют разбавленный (10 %) водный раствор серной кислоты, перемешивают и фильтруют от механических примесей. Фильтрат экстрагируют диэтиловым эфиром и промывают водой. Из органической части отгоняют эфир и избыток ацетилацетона, продукт выделяют перегонкой в вакууме Получают 7 г (0,0297 моль) 3-(адамантан-1-ил)пентан-2,4-диона.

Выход 64 %, т. кип. 189–191 °С (10 мм. рт. ст.). Спектр ЯМР ^{1}Н, δ, м.д.: 1,632 м (12Н, 6 CH_2 (Ad)), 1,916 с (3Н, 3СН (Ad)), 2,067 с (6Н, $2CH_3CO$), 3,297 с (1Н, $CH(CO)_2$).

Ацетилацетонат меди (II). 3,4 г (0,053 моль) наночастиц меди и 25 мл (0,244 моль) ацетилацетона нагревают при температуре 110 °С в течение 1 ч. По окончании реакции реакционную массу фильтруют, отгоняют избыток ацетилацетона, твердый продукт сушат и получают 13,8 г (0,0527 моль) ацетилацетоната меди (II), свойства соответствуют лит. данным [3]. Выход 99,3 %.

3-(Адамантан-1-ил)пентан-2,4-дион (способ 2). 10 г (0,0382 моль) предварительно полученного из ацетилацетона и наночастиц меди ацетилацетоната меди (II), 15 г (0,0698 моль) 1-бромадамантана и 10 мл (0,0975 моль) ацетилацетона в качестве растворителя нагревают при температуре 130–150 °С в течение 10 ч. Выделение проводят аналогично **способу 1**. Получают 8,2 г (0,035 моль, 45 %) 3-(адамантан-1-ил)пентан-2,4-диона, т. кип. 221–224 °С (20 мм рт.ст.). Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 235 [M^+] (2), 192 [M – CH_3CO] (9), 149 [Ad-CH_2] (6), 135 [Ad-1] (100).

Из предгона выделяют 6,3 г (0,0328 моль, 47 %) 1-адамантилацетона, т. кип. 150–153 °С (20 мм рт.ст.). Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 192 [M^+] (8), 149 [Ad-CH_2] (5), 136 [Ad] (10), 135 [Ad-1] (100).

3-Бензилпентан-2,4-дион. 3,5 г (0,0547 моль) наночастиц меди и 17 мл (0,1658 моль) ацетилацетона нагревают при 110 °С в течение 1 ч. Добавляют 6,3 мл (0,0547 моль) бензилхлорида и смесь нагревают при температуре 130–150 °С в течение 8 ч. По окончании реакции в охлажденную реакционную массу добавляют разбавленный (10 %) водный раствор серной кислоты, смешивают в течение 20 мин. и отфильтровывают от механических примесей. Фильтрат экстрагируют диэтиловым эфиром. После отгонки эфира и избытка ацетилацетона продукт выделяют перегонкой в вакууме. Выход 55 %, т. кип. 175–178 °С (10 мм. рт. ст.). Спектр ЯМР ^{1}Н, δ, м.д.: 2,02 с (6Н, $2CH_3CO$), 2,785 д (2Н, CH_2), 3,57 с (0,2 Н, СН*(кето-форма)*), 7,064–7,504 м (5Н, C_6H_5), 9,758 уш.с.(0,8Н, ОН (*енол*)).

Перегонкой при температуре 140–142 °С (25 мм рт. ст.) получают также 8,1 г (0,0547 моль) 4-фенилбутан-2-она (выход 43 %). Спектр ЯМР ^{1}Н, δ, м.д.: 1,90 с (3Н, CH_3), 2,53 д (2Н, CH_2), 2,73 т (2Н, CH_2), 7,035 м (5Н, C_6H_5).

3-Октилпентан-2,4-дион. 7 г (0,1094 моль) наночастиц меди и 40 мл (0,39 моль) ацетилацетона нагревают при 110 °С в течение 1 ч, затем добавляют 47,6 г (0,1983 моль) октилиодида и нагревают при температуре 130–150 °С в течение 8 ч. По окончании реакции охлажденную реакционную массу встряхивают со слабым водным раствором серной кислоты и отфильтровывают. Жидкую часть экстрагируют водой и этиловым эфиром. Фильтрат экстрагируют диэтиловым эфиром. После отгонки эфира и избытка ацетилацетона продукт выделяют перегонкой в вакууме. Выход 68 %, т. кип. 114–116 °С (10 мм. рт. ст.). Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 197 [M – CH_3] (1), 183 [M – C_2H_5] (2), 169 [M – C_3H_4] (2), 155 [M – C_4H_9] (2), 127 [M – C_6H_{13}] (1), 113 [M – C_7H_{15}] (2), 71 [$CH_3COCH_2CH_2$] (100), 57 [CH_3COCH_2] (70), 43 [CH_3CO] (26).

Из предгона выделяют 5 г (0,0294 моль, 14,8 %) ундекан-2-она, т. кип. 221–223 °С. Спектр ЯМР ^{1}Н, δ, м.д.: 0,83 т (3Н, CH_3), 1,22–1,35 м (12 Н, $6CH_2$), 1,71–1,80 м (5Н, CH_2COCH_3).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Морено-Маньяс, М.* α-Алкилирование и α-арилирование β-дикарбонильных соединений с использованием их комплексов с переходными металлами / М. Морено-Маньяс, Х. Марке, А. Вальрибера // Изв. РАН. Сер. хим. – 1997. – № 3. – С. 418–427.

2. *Но, Б. И.* Способ получения адамантилсодержащих β-дикетонов и кетоэфиров / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин. – Патент РФ № 2188743. Выдан 20.08.2002.

3. *Aesar, A.* Research Chemicals, Metals and Materials 2006–2007 // A. Aesar. – 2766 p.

V. M. Mokhov, Yu. V. Popov, Nguyen Thi Thu Thao

ON THE REACTION OF SOME ALKYLHALOGENIDS WITH 2,4-PENTANEDIONE BY CATALYSIS WITH COPPER NANOPARTICLES

Volgograd State Technical University

Abstract. Discovered, that reaction of halogenoalkanes and 2,4-pentanedione in presence of equal quantity of copper nanoparticles leads to obtaining of corresponding 3-alkyl-2,4-pentanediones. It is found, that reaction proceeds over copper β-diketonate, as intermediate.

Keywords: copper nanoparticles, copper β-diketonate, alkylation, halogenoalkanes.

УДК 547.599.1/4

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

ГИДРИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ КАТАЛИЗЕ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Представлены результаты работ по разработке удобных методов гидрирования ненасыщенных углерод-углеродных связей без применения газообразного водорода. Обнаружена способность наночастиц металлов катализировать гидрирование стирола, дициклопентадиена и некоторых производных норборнена в присутствии гидразингидрата или комплексных гидридов металлов. Найдены условия исчерпывающего или частичного гидрирования этих веществ.

Ключевые слова: наночастицы металлов, гидрирование, ненасыщенные связи углерод-углерод.

Гидрирование кратных углерод-углеродных связей широко применяется как в химической промышленности, так и в лабораторной практике. Классическим способом восстановления является каталитическое гидрирование [1]. В качестве катализаторов наиболее широко применяются никель, платина, палладий, радий и рутений. Восстановление успешно осуществляется также при использовании комплекса боргидрида натрия – трехфтористого бора [2].

Из катализаторов гидрирования наиболее распространен никель, который обычно используют при повышенных температурах и давлении. Применяются также различные формы никеля Ренея. Платина дает удовлетворительные результаты при гидрировании большинства функциональных групп в сравнительно мягких условиях. Все более широкое применение находит палладий, нанесенный на активированный уголь, сульфат бария или карбонат стронция. Радий и рутений, проявляющие высокую селективность при восстановлении непредельных спиртов, галогенидов и сложных эфиров без их гидрогенолиза, также находят применение в органическом синтезе [3]. При гидрировании алкенов водород присоединяется в *цис*-положение с той стороны, где пространственные затруднения наименьшие [4]. Чем выше давление водорода, тем больше образуется продукта *цис*-присоединения [5].

Алкены с изолированными двойными связями обычно не взаимодействуют с гидридами металлов, например, алюмогидридом лития [6], но наличие других функциональных групп, сопряженных с двойной связью, может привести к их гидрированию [7].

Применение каталитического гидрирования в лабораторных условиях обусловлено некоторыми трудностями, в частности, дороговизной катализаторов, использованием газообразного водорода и сложностью аппаратурного оформления. Поэтому поиск удобных способов гидрирования непредельных связей в условиях лаборатории является актуальным и представляет практический интерес.

Ранее наночастицы металлов переменной валентности были использованы при восстановлении гомологов нитробензола [8]. Целью данной работы являлось изучение реакции гидрирования непредельных соединений в присутствии металлических нанокатализаторов.

Гидрирование дициклопентадиена проводилось двумя способами. Известно, что данное соединение алюмогидридом лития в обычных условиях не гидрируется [9]. Было предположено, что применение одного из способов получения наночастиц металлов переменной валентности с использованием данного восстановителя [10] может быть использовано и для гидрирования алкенов. При этом протекает реакция:

$$NiHal_2 + 2LiAlH_4 \rightarrow Ni^0 + 2\ LiHal + 2\ AlH_3 + H_2.$$

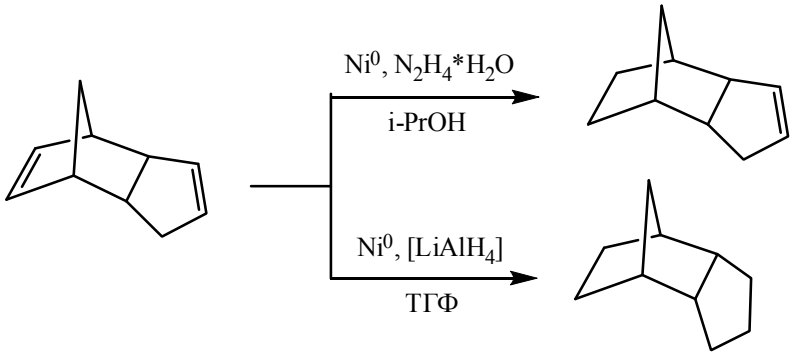
По мнению авторов, данная система может оказаться очень удобной для гидрирования непредельных углеводородов, так как все ее компоненты вносят свой вклад в протекание реакции. Гидрирующим агентом выступает AlH_3 за счет своей высокой реакционной способности в реакциях гидроалюминирования. Хлорид лития, хорошо растворимый в реакционной массе, повышает полярность среды. Известно также, что комплексы никеля катализируют реакции гидрирования, в том числе гидроалюминирования [10], и предполагалось, что наночастицы никеля также должны способствовать катализу данной реакции.

Гидрирование дициклопентадиена проводилось в растворе тетрагидрофурана, при темпе-

ратуре кипения реакционной массы в течение 6 часов и интенсивном перемешивании, при этом гидрирующий агент и наночастицы никеля получались in situ. После выделения был получен продукт исчерпывающего гидрирования – тетрагидродициклопентадиен. Так, в спектре ЯМР^{1}Н продукта отсутствовали сигналы протонов ненасыщенных связей в области 6–7 м.д. Согласно физическим свойствам полученного продукта (т. пл. 73–75 ºС), процесс гидрирования протекает стереоселективно с образованием *эндо*-изомера, что объясняется механизмом реакции гидроалюминирования.

Известно, что гидразин в определенных условиях может образовывать диимин как промежуточное соединение, который может гидрировать изолированные двойные и тройные связи [9]. Также известно, что гидразин при разложении образует и водород, который на поверхности катализатора также гидрирует двойные связи.

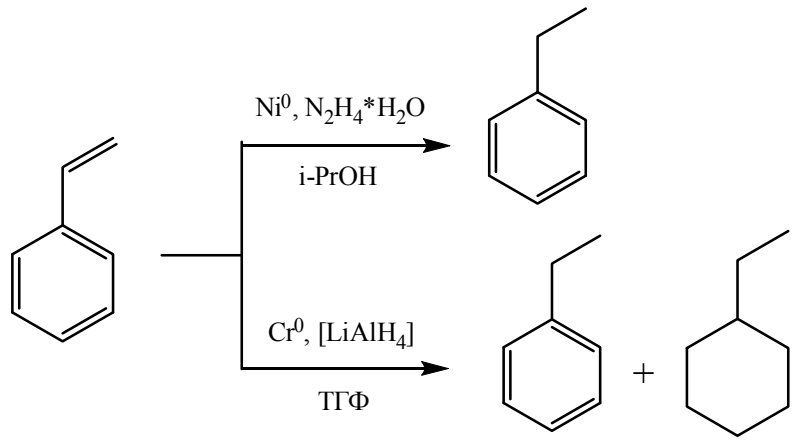
С целью изучения возможности гидрирования непредельных углеводородов гидразингидратом авторами осуществлено гидрирование дициклопентадиена с использованием в качестве восстановителя данного реагента.



Реакция осуществлялась в присутствии наночастиц никеля в растворе изопропанола, при температуре кипения реакционной массы в течение 8 часов и интенсивном перемешивании, при этом наночастицы никеля также получались in situ в самой реакционной массе. После выделения, согласно данным спектроскопии ЯМР^{1}Н, был получен продукт моногидрирования – 5,6-дигидродициклопентадиен.

Таким образом, найдено, что изменяя способ гидрирования можно селективно получать частично или полностью гидрированный димер циклопентадиена.

Аналогично было проведено каталитическое гидрирование стирола. При использовании гидразингидрата в качестве восстановителя также были использованы наночастицы никеля. В результате был получен этилбензол с выходом 62 %, невысокое значение выхода объясняется потерями при разделении этилбензола, изопропанола и воды.



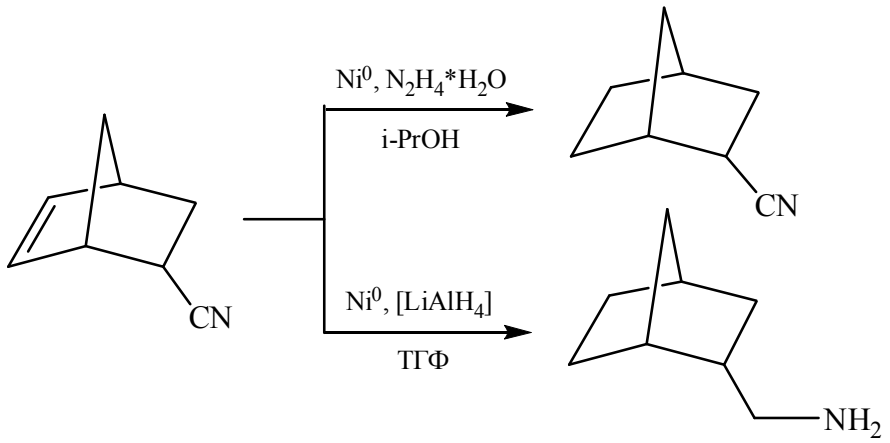
С другой стороны, гидрирование стирола при использовании наночастиц хрома, синтезированных восстановлением $CrCl_3$ алюмогидридом лития в самой реакционной массе, по данным хромато-масс-спектрометрии, дало наряду с ожидаемым этилбензолом (содержание в продуктах реакции 97,5 % масс.) некоторое количество продукта исчерпывающего гидриро-

вания ароматического кольца – этилциклогексана (содержание 1,86 % масс).

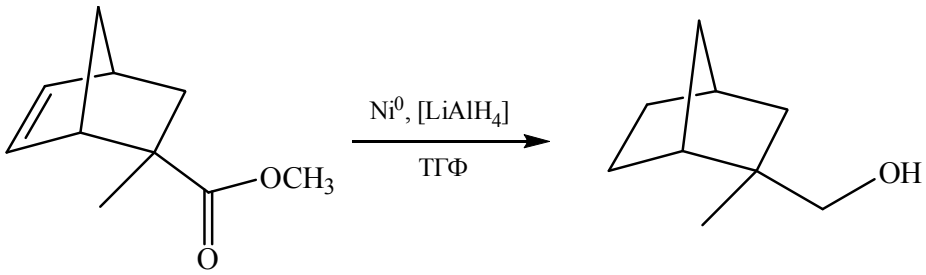
Успешное восстановление напряженной двойной связи гидразингидратом в дициклопентадиене позволило использовать этот метод и для гидрирования легко доступных производных норборнена. В качестве исходного реагента был выбран 2-цианонорборнен-5. Гидрирование проводилось на наночастицах никеля как гидразингидратом, так и с использованием алана (AlH_3).

Обнаружено, что гидрирование аланом проводит к восстановлению как непредельной связи, так и нитрильной группы. С другой стороны, гидразингидрат в растворе изопропанола гидрирует только двойную связь, не затрагивая нитрильную группу.

Найдено, что относительно невысокий (45 %) выход продукта обусловлен частичным гидролизом нитрильной группы водой, присутствующей в реакционной смеси, а также потерями при выделении.



Восстановление аланом в присутствии наночастиц никеля аддукта циклопентадиена и метилметакрилата также привело к образованию полностью гидрированного продукта – 2-метил-2-гидроксиметилнорборнана.



Строение синтезированных веществ доказано методом спектроскопии ЯМР^{1}H, а также в некоторых случаях ИК- и хромато-масс-спектрометрией.

Проведенные исследования показали перспективность дальнейших исследований в области разработки удобных методов гидрирования кратных связей в условиях лаборатории без применения газообразного водорода, дорогостоящих катализаторов и оборудования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5,6-Дигидродициклопентадиен (трицикло [5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ен). Смесь 3 г (0,075 моль) гидроксида натрия, 20 мл изопропанола и 5 мл (0,1 моль) гидразингидрата нагревают до 60 ºС и при интенсивном перемешивании добавляют раствор 9 г (0,03 моль) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 20 мл изопропанола. После образования черной суспензии наночастиц никеля прибавляют 10 г (0,076 моль) дициклопентадиена и 15 г (0,3 моль) гидразингидрата и реакционную массу кипятят при интенсивном перемешивании 8 часов. По окончании реакции осевший осадок никеля отфильтровывают, отделяют органический слой фильтрата и с использованием дефлегматора отгоняют изопропанол. Остаток перегоняют при атмосферном давлении, получают 7 г (0,051 моль, 70 %) 5,6-дигидроциклопентадиена, бесцв. жидкость, т. к. 179–181 ºС. Спектр ЯМР^{1}H, : δ, м.д.: 1,11–1,23 м (4H, 2 CH_2); 1,35 кв (2H, CH_2); 2,03–2,18 м (4H, CH_2, 2CH); 2,42 м (1H, CH); 2,89 м (1H, CH); 5,41 м (1H, CH=); 5,51 м (1H, CH=).

эндо-Тетрагидродициклопентадиен (эндо-трицикло[5.2.1.$0^{2,6}$] декан). В плоскодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, заливают раствор 2,9 г (0,076 моль) алюмогидрида лития в 30 мл осушенного тетрагидрофурана. Затем добавляют 10 г (0,076 моль) дициклопентадиена, и постепенно присыпают 4,3 г (0,034 моль) безводного хлористого никеля, при этом наблюдается образование черной суспензии. Реакционную смесь кипятят при интенсивном перемешивании в течение 6 часов. По окончании реакции смесь охлаждают, добавляют 6 мл воды и перемешивают 1 час. Осевший осадок никеля отфильтровывают, отделяют органический слой фильтрата и с использованием дефлегматора отгоняют тетрагидрофуран. Остаток перегоняют при атмосферном давлении, получают 6,5 г (0,047 моль, 65 %) тетрагидроциклопентадиена, бесцветное кристаллическое вещество, т. к. 192–193 ºС. Спектр ЯМР^{1}Н, δ, м.д.: 1,20 т (2Н, CH_2); 1,25–1,58 м (10Н, 5 CH_2); 2,02 с (2Н, 2 СН); 2,27 с (2Н, 2 СН).

Этилбензол (способ 1). Смесь 10 мл (0,2 моль) гидразингидрата, 1,89 г (0,047 моль) NaOH и 20 мл изопропанола нагревают до 60 ºС и при интенсивном перемешивании добавляют 3 г (0,013 моль) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в водном растворе изопропанола. Затем добавляют 17 г (0,163 моль) стирола с 10 мл (0,2 моль) гидразингидрата. Реакционную смесь кипятят при интенсивном перемешивании в течение 6 часов. По окончании реакции осевший осадок никеля отфильтровывают, отделяют органический слой фильтрата и с использованием дефлегматора отгоняют изопропанол. Остаток перегоняют при атмосферном давлении с использованием дефлегматора, получают 10,7 г (0,101 моль, 62 %) этилбензола, бесцветная жидкость с характерным запахом, т. к. 132–134 ºС. Спектр ЯМР^{1}Н, δ, м.д.: 1,18 т (3Н, CH_3); 2,56 кв (2Н, CH_2); 7,02–7,21 м (5Н, C_6H_5).

Этилбензол (способ 2). В плоскодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружают суспензию 9 г (0,237 моль) алюмогидрида лития в 40 мл осушенного тетрагидрофурана. Затем добавляют 12 г (0,125 моль) стирола, после чего постепенно присыпают 12 г (0,047 моль) безводного хлорида хрома (III), при этом наблюдают образование черного раствора. Реакционную смесь кипятят при интенсивном перемешивании в течение 6 часов. По окончании реакции смесь охлаждают, добавляют 15 мл воды и перемешивают 1 час. Осевший осадок хрома и гидроксида алюминия отфильтровывают, отделяют органический слой фильтрата и отгоняют тетрагидрофуран. Остаток перегоняют при атмосферном давлении с использованием дефлегматора, получают 7 г (0,065 моль, 58 %) этилбензола, бесцветная жидкость с характерным запахом, т. к. 132–133 ºС. Спектр ЯМР^{1}Н, δ, м.д.: 1,18 т (3Н, CH_3); 2,56 кв (2Н, CH_2); 7,02–7,21 м (5Н, C_6H_5).

2-Аминометилнорборнан. В плоскодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, заливают суспензию 4,5 г (0,117 моль) алюмогидрида лития в 30 мл осушенного тетрагидрофурана. Затем добавляют 9,3 г (0,078 моль) 2-цианонорборнена-5, далее постепенно присыпают 4 г (0,031 моль) безводного хлористого никеля. Реакционную смесь кипятят при интенсивном перемешивании в течение 8 часов. По окончании реакции смесь охлаждают и добавляют при перемешивании 10 мл воды. Осевший осадок никеля и гидроксида алюминия отфильтровывают, отделяют органический слой фильтрата и отгоняют тетрагидрофуран. Остаток перегоняют под вакуумом, получают 4,5 г (0,036 моль, 48 %) 2-аминометилнорборнана, бесцветная жидкость с характерным запахом амина, т. к. 160–161 ºС. Спектр ЯМР^{1}Н, δ, м.д.: 0,93–1,09 м (2Н, CH_2); 1,10–1,47 м (6Н, 3CH_2); 1,77 м (1Н, СН); 2,13 с (2Н, 2СН); 2,23–2,58 м (2Н, CH_2N).

2-Цианонорборнан. Смесь 3 г (0,075 моль) гидроксида натрия, 20 мл изопропанола и 5 мл (0,1 моль) гидразингидрата нагревают до 60 ºС и при интенсивном перемешивании добавляют раствор 9 г (0,03 моль) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 20 мл изопропанола. После образования черной суспензии наночастиц никеля прибавляют 6 г (0,05 моль) 2-цианонорборнен-5 и 15 мл (0,3 моль) гидразингидрата и реакционную массу кипятят при интенсивном перемешивании 8 часов. По окончании реакции осевший осадок никеля отфильтровывают, отделяют органический слой фильтрата и с использованием дефлегматора отгоняют изопропанол. Остаток перегоняют при атмосферном давлении, получают 3,6 г (0,03 моль, 62 %) 2-цианонорборнана, бесцв. жидкость с характерным запахом нитрила, т. к. 191–193 ºС. Спектр ЯМР^{1}Н, δ, м.д.: 0,93–1,04 м (2Н, CH_2); 1,17–1,53 м (6Н, 3CH_2); 2,24–2,37 м (2Н, 2СН); 2,52–2,68 м (1Н, CHCN).

2-Метил-2-гидроксиметилнорборнан. В плоскодонную колбу, снабженную магнитной ме-

шалкой и обратным холодильником, заливают суспензию 1 г (0,026 моль) алюмогидрида лития в 20 мл тетрагидрофурана. Затем добавляют 4 г (0,024 моль) 2-метилнорборн-5-ен-2-метилкарбоксилата, далее постепенно присыпают 1,7 г (0,014 моль) безводного хлористого никеля, при этом наблюдают образование черной суспензии. Реакционную смесь кипятят при интенсивном перемешивании в течение 6 часов. По окончании реакции смесь охлаждают. Осевший осадок никеля и гидроксида алюминия отфильтровывают, отделяют органический слой фильтрата и отгоняют тетрагидрофуран. Остаток перегоняют под вакуумом, получают 2 г (0,014 моль, 59 %) 2-метил-2-гидроксиметилнорборнана, бесцветная жидкость с характерным запахом, т. к. 113–114 ºС /20 мм рт. ст. Спектр ЯМР^{1}Н, δ, м.д.: 0,94 с (3Н, CH_3); 1,05–1,62 м (6Н, 3 CH_2); 2,01–2,15 м (2Н, CH_2, CH); 2,27 уш.с (1Н, CH); 3,55 д (2Н, CH_2O); 3,99 уш.с (1Н, OH). Спектр ИК, см$^{-1}$: 3370 (OH).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Augustine, R. L.* Catalytic Hydrogenation / R. L. Augustine. – New York.: Marcel Dekker, 1965. – Chapt. 4.

2. *Brown, H. C.* A Convenient Non-catalytic Conversion Of Olefinic Derivatives into Saturated Compounds Through Hydroboration And Protonolysis / H. C. Brown , K. Murray // J. Am. Chem. Soc. – 1959. – Vol. 81. – № 15. – P. 4108.

3. *Rylander, P. N.* Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals / P. N. Rylander. - New York.: Academic Press, 1967. – Chapt. 84.

4. *Wessely, F.* Uber synthetische Ostrogene. 11. Mitteil. Zur Konfiguration der synthetischen Ostrogene / F., v. Wessely, H. Welleba // Chem. Ber. – 1941. – Vol. 74. – P. 777–785.

5. *Siegel, S.* Stereochemistry and the Mechanism of Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons / S. Siegel // Advan. Catalysis. – 1966. – Vol. 16. – P. 123–127.

6. *Реутов, О. А.* Органическая химия: в 4 т. Т. 4 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 726 с.

7. *Franzus, B.* The Mechanism of Lithium Aluminum Hydride Double-Bond Reductions in the 7-Substituted Norbornadienes and syn-7-Substituted Norbornenes / B. Franzus, E. I. Snyder // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – Vol. 87. – P. 3423–3429.

8. *Мохов, В. М.* О восстановлении нитроароматических соединений гидразингидратом при катализе наночастицами металлов переменной валентности / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Чан Тхань Вьет // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2 (62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – С. 69–72. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 7).

9. *Вейганд, К.* Методы эксперимента в органической химии / К. Вейганд, Г. Хильгетаг. – М.: Химия, 1968. – 944 с.

10. *Groschel, L.* Characterization of palladium nanoparticles adsorpt on polyacrylic acid particles as hydrogenation catalyst / L. Groschel, R. Haidar, A. Beyer, K.-H. Reichert, R. Schomacker // Catalysis Letters. – 2004. – Vol. 95. – № 1–2. – P. 67–75.

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

HYDROGENATION OF SOME UNSATURATED SUBSTANCES WITH CATALYSIS BY METAL NANOPARTICLES

Volgograd State Technical University

Abstract. Results of investigations of easy methods for hydrogenation of unsaturated carbon-carbon bonds without use of gaseous hydrogen are reported. Discovered an ability of metal nanoparticles to catalyze hydrogenation of styrene, dicyclopentadiene and some derivatives of norbornene in presence of hydrazine hydrate or complex metal hydrides. Found reaction conditions for full or partial hydrogenation of substances.

Keywords: metal nanoparticles, hydrogenation, unsaturated carbon-carbon bonds.

УДК 541(64 + 14):539.2

Ю. С. Должиков, В. В. Чапуркин, С. В. Чапуркин, Е. Н. Свежинцев

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ CF_2Cl_2 МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: Chapurkin@vstu.ru

Проведено исследование многофотонно-возбужденных молекул CF_2Cl_2 методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показано, что в процессе возбуждения формируется существенно неравновесное энергетическое распределение молекул. Определены физические параметры, характеризующие это распределение, такие, как доля возбужденных молекул и их средний уровень возбуждения. Полученные данные используются для изучения механизмов процессов, протекающих в различных материалах под действием лазерного излучения.

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

1. Введение

Для осуществления целенаправленного лазерного химического синтеза, интенсификации технологических процессов и методов поверхностной обработки необходимо применение мощных концентрированных потоков энергии, в частности лазерного излучения. Изучение механизмов процессов, протекающих в различных материалах под действием лазерного излучения, является важнейшей задачей, так как ее решение позволит не только управлять этим процессом, но и осуществлять выбор материалов, которые в результате лазерной обработки приобретают необходимые свойства.

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. Один из часто используемых параметров такого рода – среднее число поглощенных молекулой ИК фотонов $n = \bar{E}/h\Omega$[1], где $\bar{E}$ – средняя поглощенная молекулой энергия, $h\Omega$ – энергия поглощенных квантов. Такая характеристика полезна в том случае, когда все молекулы в исследуемом объеме провзаимодействовали с ИК-излучением. В действительности это реализуется не всегда. Экспериментально показано, что при умеренных плотностях энергии возбуждающего излучения [1–7] 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 параметр, характеризующий средний уровень возбуждения молекул $\bar{E}_q$, который можно определить как $\bar{E}_q = \bar{E}/q$.

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 (КР), можно идентифицировать первичные продукты диссоциации, исследовать кинетику распада молекул. Знание колебательного энергетического распределения важны для таких практических применений, как лазерное разделение изотопов, лазерный химический синтез, инициирование процессов полимеризации[8].

Настоящая работа посвящена определению параметров колебательного энергетического распределения ИК МФ возбужденных молекул на основе метода (КР). Впервые этот метод был использован для исследования высоковозбужденных колебательных состояний молекул в работах [2–3].

2. Метод спектроскопии спонтанного КР и экспериментальная установка

Для изучения процесса ИК МФ возбуждения энергии в молекулу вводится через одну из ИК-активных мод (рис. 1). При этом в результате релаксационных процессов энергия ИК-активной моды (это может быть как внутримолекулярная бесстолкновительная, так и вызванная столкновениями энергия) будет перераспределяться в другие моды молекулы. Антистоксов сигнал КР в зондируемой моде появится только при возбуждении этой моды. Изменяя задержку τ между возбуждающим и зондирующим излучениями, можно исследовать динамику релаксации поглощенной энергии.

Большие возможности, которые дает этот метод, связаны с простой интерпретацией измеряемых в эксперименте величин. Интегральный сигнал, зарегистрированный на частотах фундаментальных переходов, имеет простой фи-

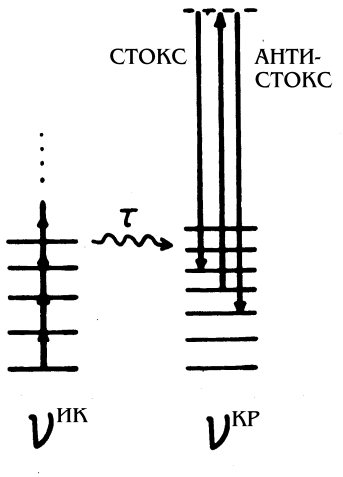


Рис. 1. Схема КР-зондирования колебательно возбужденных молекул

зический смысл. Так, интегральная интенсивность антистоксова и стоксового сигнала от *i*-й моды пропорциональна соответственно

$$I_i^{AS} = A \cdot \bar{n}_i, \quad (1)$$

$$I_i^{S} = B(1 + \bar{n}_i), \quad (2)$$

где $\bar{n}_i = \bar{E}_i / h\nu_i$.

Константы A и B зависят от сечения КР, интенсивности зондирующего излучения и других параметров. Величины A и B могут быть определены и, следовательно, метод КР-зондирования на частотах фундаментальных переходов позволяет проводить измерения абсолютного значения энергии, запасенной в моде. Существенным является то, что выражения (1) и (2) выполняются для произвольной функции распределения.

Экспериментальная установка подробно описана в работах [9, 10]. Возбуждение молекул осуществлялось излучением импульсного ТЕА CO_2-лазера. Длительность импульса по полувысоте была τ_{CO2}=25÷30 нс. Импульс имел крутой задний фронт длительностью t~2 нс. Для КР-зондирования использовалась вторая гармоника N_d: YAG-лазера и длительность импульса составляла τ = 8 нс, энергия в импульсе достигала 40 мДж. Задержку между импульсами двух лазеров можно было плавно менять.

Излучение КР с помощью оптики собиралось и фокусировалось на входную щель тройного спектрографа.

В процессе измерений использовались два типа регистрации КР-сигнала. Для регистрации интегрального по спектру сигнала применялась система счета фотонов на ФЭУ. Для регистрации спектра КР использовалась многоканальная система.

Полная чувствительность установки была достаточно высокой, что обеспечивало уверенную регистрацию сигнала КР при низких давлениях газа. Все эксперименты выполнялись при комнатной температуре исследуемого газа.

3. Экспериментальное определение доли возбужденных молекул и их среднего уровня возбуждения

Молекула CF_2Cl_2 имеет два колебания ν_1 (1100 см$^{-1}$) и ν_3 (922 см$^{-1}$), частоты которых попадают в область генерации CO_2-лазера. Основные параметры колебательного энергетического распределения определялись при возбуждении моды ν_1 излучением CO_2-лазера, настроенного на линию 9R(30) (Ω = 1084,6 см$^{-1}$).

Было проведено антистоксова зондирование 8 мод. Происходило возбуждение всех мод, о чем свидетельствует наблюдение сигнала КР во всех зондируемых колебаниях, даже при минимальных задержках между возбуждающим и зондирующим импульсами в условиях, когда столкновениями можно пренебречь. Столкновения между молекулами после возбуждения приводят к изменению энергии в модах.

Ответ на вопрос, чем обусловлено наблюдаемое перераспределение энергии при переходе к равновесию в молекуле CF_2Cl_2, дает сравнение экспериментальных результатов по зондированию мод ν_1 и ν_8.

Как и в работах [9, 11] авторы считают, что сразу после окончания действия возбуждающего излучения существуют два ансамбля молекул. Один из них состоит из колебательно сильно возбужденных молекул – их доля q и средняя энергия $\bar{E}_q$. Поскольку сигнал КР наблюдается от всех мод молекулы, следует считать, что в этом ансамбле имеет место равновесное возбуждение всех колебательных мод молекулы. Другой ансамбль состоит из молекул, не провзаимодействовавших с излучением, их доля $1 - q$ и температура T_0, равная комнатной. Тогда можно записать для мгновенного значения средней энергии молекул:

$$\bar{E} = q\bar{E}_q + (1 - q)\bar{E}_0, \quad (3)$$

где $\bar{E}_0$ – средняя энергия молекул при температуре T_0. Величина $\bar{E}$ определялась экспериментально из значений конечной равновесной температуры, которая в свою очередь рассчитывалась из значений средних энергий в модах, измеренных в условиях колебательного равновесия ($P\tau_d$ = 3,0 мкс·торр, τ_d = 4 мкс). Для определения из (3) среднего уровня возбуждения $\bar{E}_q$, необходимо знать величину q, которая определялась из спектров КР, зарегистрированных в стоксовой области. Непосредственно измерялась доля невозбужденных (1-q) молекул, для этого спектральный интервал интегрирования при измерении стоксова сигнала КР выбирался таким образом, чтобы в него не попадал сигнал от возбужденных молекул, спектр которых из-за ангармонизма смещается в красную область. Зависимость доли возбужденных молекул q от плотности энергии возбуждающего импульса Φ_{CO2} представлена на рис. 2. На этом рисунке также представлена зависимость среднего уровня возбуждения $\bar{E}_q$ от Φ_{CO2}, вычисленная в соответствии (3). Как видно, при уменьшении плотности энергии возбуждающего излучения

падает доля возбужденных молекул, а также их средний уровень возбуждения. Значение достигает минимального значения 7800 см$^{-1}$ при Φ_{CO2} = 0,075 Дж/см^2.

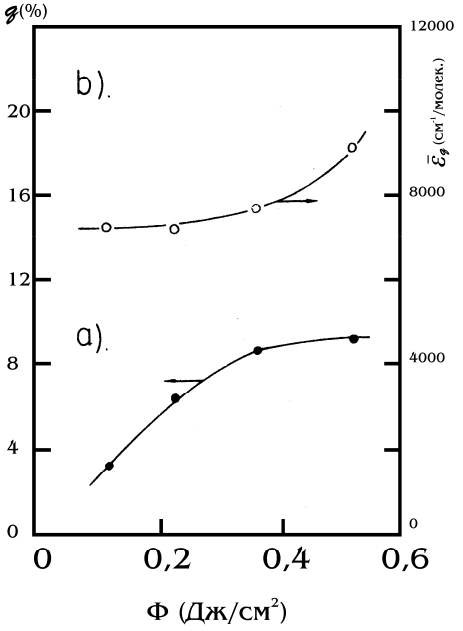


Рис. 2. Зависимость доли возбужденных молекул *q* и их средней энергии $\bar{E}_q$ от плотности энергии Ф импульса CO_2-лазера. Молекула CF_2Cl_2

4. Выводы

Исследовано межмолекулярное распределение колебательной энергии при ИК МФ возбуждений молекул CF_2Cl_2. Показано, что формируется существенно неравновесное распределение молекул, функция колебательного энергетического распределения, в предположении двугорбой структуры, состоит из сильно возбужденного и нижнего ансамблей.

Исследовано внутримолекулярное распределение молекул. Показано, что для верхнего ансамбля молекул энергия равновесно распределена по всем нормальным колебаниям. Показано наличие энергетической границы перемешивания мод и определено ее значение.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Баграташвили, В.Н.* Многофотонные процессы в молекулах в инфракрасном лазерном поле / В. Н Баграташвили, В. С. Летохов, А. А. Макаров, Е. А. Рябов. – М.: ВИНИТИ, 1980. – 276 с.

2. *Bagratashvili, V.N.* Observation of Nonequalibrium Vibrational Distribution in Infrared Multiphoton Excitation of Molecules by Raman Spectroscopy / V. N. Bagratashvili, V. S. Doljikov, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, L. P. Malyavkin, E. A. Ryabov, E. G. Silkis, Yu. G. Vainer // Opt. Lett. – 1981. – Vol. 6. – P. 148–150.

3. *Bagratashvili, V.N.* Stochastization Limit of Vibrational Energy in SF_6 and CF_3I Molecules IR Multiple Photon Excitation / V. N. Bagratashvili, V. S. Doljikov, V. S. Letokhov, L. P. Malyavkin, E. A. Ryabov, E. G. Silkis, Yu. G. Vainer // Opt. Commun. – 1981. – Vol. 38. – P. 31–34.

4. *Ambartzumian, R. V.* Characteristics of Multiple Photon Dissociation of O_6O_4 Molecules by Two Frequency Tunable CO_2-laser Pulses / R. V. Ambartzumian, V. S. Letokhov, G. N. Makarov, A. A. Puretzky // Optics Comm. – 1978. – Vol. 25. – P. 69–75.

5. *Malinovsky, A. L.* Dynamics of intramolecular vibrational redistribution in propargylchloride molecule studied by time-resolved Raman spectroscopy / A. L. Malinovsky, Yu. S. Doljikov, A. A. Makarov [et al] // Chem. Lett. – 2006. – P. 419.

6. *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 ЖЭТФ. – 2004. – Т. 80. – Вып. 8. – С. 605–608.

7. *Mazur, E.* Collisionless Vibrational Energy Redistribution Between Infrared and Raman Active Modes SF_6. / E. Mazur, I. Burak, N. Bloembergen // Chem. Phys. Lett. – 1984. – Vol. 105. – P. 258–262.

8. *Чапуркин, В. В.* Особенности сшивки фторкаучука СКФ-32 под воздействием излучения лазера / В. В. Чапуркин, С. Е. Тескер, Е. И. Тескер, С. В. Кокорина // Высокомолекулярные соединения. Сер. А и Б. – 2003. – Т. 45. – № 2. – С. 253–257.

9. *Doljikov, V. S.* Intra-Molecular and Intra-Molecular Redistribution of Vibrational Energy in IR MP Excitation: CF_2HCl Molecule / V. S. Doljikov, Yu. S. Doljikov, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, A. L. Malinovsky, E. A Raybov // Chem. Phys. – 1986. – Vol. 102. – P. 155–163.

10. *Должиков, Ю. С.* Динамика перераспределения колебательной энергии внутри изолированной многоатомной молекулы методом спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния / Ю. С. Должиков, В. В. Чапуркин, С. В. Чапуркин, В. И. Шаповалов // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2 (62) /ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – С. 33–35. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 7).

11. *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 // ЖЭТФ. – 1986. – Т. 90. – С. 1980–1994.

Yu. S. Dolzhikov, V. V.Chapurkin, S. V. Chapurkin, E. N. Svezhintsev

INVESTIGATION OF INTERMOLECULAR DISTRIBUTION OF THE CF_2CL_2 VIBRATIONAL ENERGY BY METHOD RAMAN SPECTROSCOPY

Volgograd State Technical University

Abstract. The multiphoton-excited molecules CF_2Cl_2 have been studied by Raman scattering of light. It is shown that in the process of excitation essentially non-equilibrium energy distribution of molecules is formed. The physical parameters characterizing this distribution, such as the fraction of excited molecules and their average level of arousal were determined.

Keywords: Laser chemical synthesis, the vibrational energy, multi-photon excitation.

УДК 547.443.446.6

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

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОНДЕНСАЦИИ КЛЯЙЗЕНА В СИНТЕЗЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАКЕТОНОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: Chapurkin@vstu.ru

Обсуждаются особенности механизма реакции фторсодержащих тетракетонов по реакции Кляйзена с участием диметилового эфира перфтордикарбоновой кислоты. Изучены элементарные стадии этого процесса с использованием неэмпирической квантовохимической схемы высокого уровня RHF/6-31G*/MP-2.

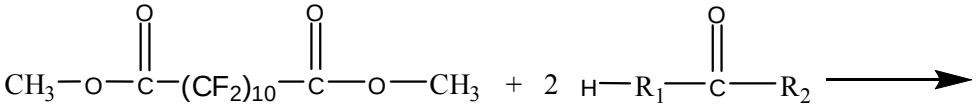
Ключевые слова: фторсодержащие, тетракетоны, перфтордикарбоновые кислоты, квантовохимический расчет элементарных стадий.

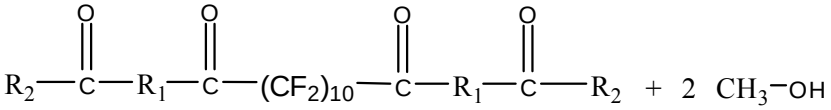
Наиболее известные способы получения фторсодержащих дикарбо-нильных соединений основаны на различных модификациях конденсации Кляйзена [1, 2]. Обычно фторсодержащие дикарбонильные соединения получают путем конденсации сложных эфиров полифторкарбоновых кислот с метилкетонами в присутствии конденсирующих агентов: алкоголятов натрия, амида натрия, гидрида натрия. В качестве растворителя используют безводный диэтиловый эфир, бензол, диметоксиэтан, диметилсульфоксид. В зависимости от природы растворителя и природы конденсирующего агента выходы колеблются от 20 до 80 % [2]. Однако использование этих условий для получения тетракетонов по реакции диэфиров дикарбоновых кислот с алкилкетонами не привело к успеху.

В работах [3, 4] была изучена реакция диалкиловых эфиров перфторадипиновой и перфторпимелиновой кислот с метилалкил(арил)-кетонами, но при этом в качестве основных продуктов были получены соответствующие дикетоэфиры, а не тетракетоны. Причем, при введении в реакцию ацетона в качестве метилкетона дикетоэфир выделить не удалось.

Ранее авторами было описано взаимодействие диметилового эфира пер-фтордодекандикарбоновой кислоты с алкилкетонами [5]. При этом было обнаружено, что в условиях, описанных в работах [1, 2] выделить тетракетоны не удается.

Для получения фторсодержащих тетракетонов потребовалось нахождение других условий. Было найдено, что получению фторсодержащих тетракетонов способствует применение в качестве растворителя тетрагидрофурана, а также дибензо-2,6-краунэфира. На выход тетракетонов существенное влияние оказывает не только условия проведения реакции, но и природа заместителя в исходном алкил(арил)кетоне. Процесс протекает по следующей схеме:

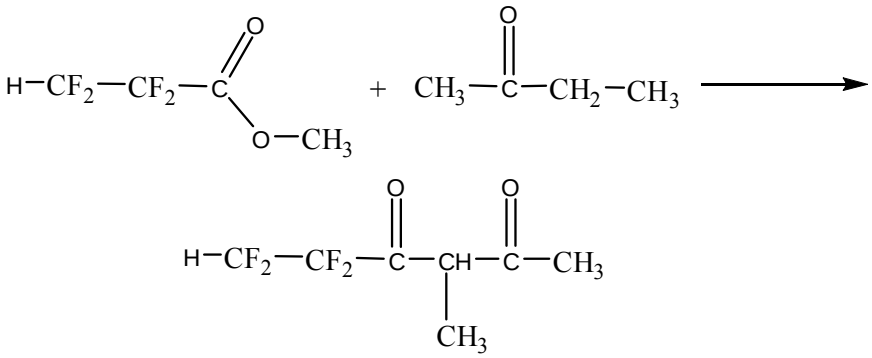




где R_1= $CHCH(CH_3)_2$; R_2=CH_3; (I)
R_1=CH_2; R_2= Ph; (II)
R_1= $CHCH_2CH_3$; R_2 = Ph. (III)

В продолжение указанных работ [5] изучен механизм взаимодействия диметилового эфира перфтордодекандикарбоновой кислоты с алкилкетонами путем расчета предполагаемых возможных элементарных стадий данной реакции на основе неэмпирической расчетной схемы высокого уровня RHF/6-31G*/MP-2 [6–8].

В качестве модельных соединений были выбраны метиловый эфир 3-гидро-перфторпропионовой кислоты и бутанон, конденсирующий агент – гидрид натрия и растворитель – тетрагидрофуран:

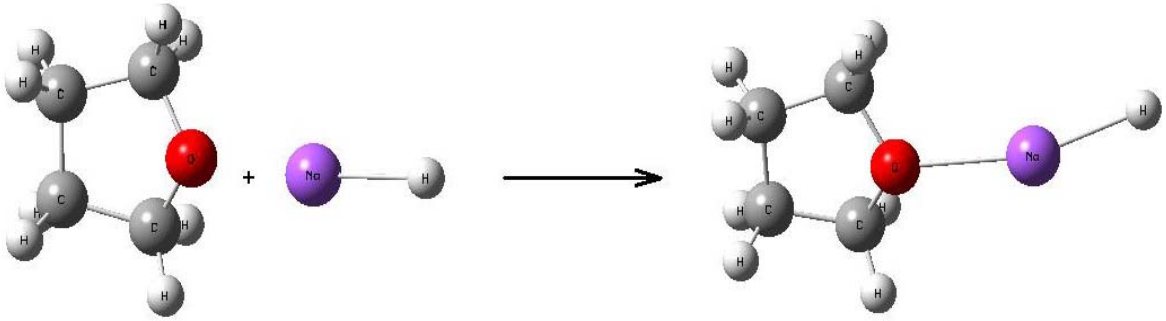


Были расчитаны заряды на атомах и длины связей в исходной и промежуточных структурах, в соответствии с предложенным механизмом реакции.

Так, на рис. 1. показана атака молекулой гидрида натрия молекулы тетрагидрофурана, что позволяет в дальнейшем, с одной стороны, обеспечить возможность последующего гидридного переноса (рис. 2), а с другой стороны, приводит к образованию комплекса с катионом натрия (рис. 3).

Данные расчетов показывают, что длина связи между атомами натрия и водорода увеличивается, а заряд на атоме натрия уменьшается, после образования комплекса (рис. 1). Это указывает на высокую реакционную способность комплекса.

Затем полученный комплекс атакует молекулу кетона с образованием карбаниона (рис. 2). Атака молекулы кетона, более благоприятна по вторичному атому углерода, так как на нем заряд значительно меньше, чем на первичном атоме углерода, что облегчает отрыв протона.



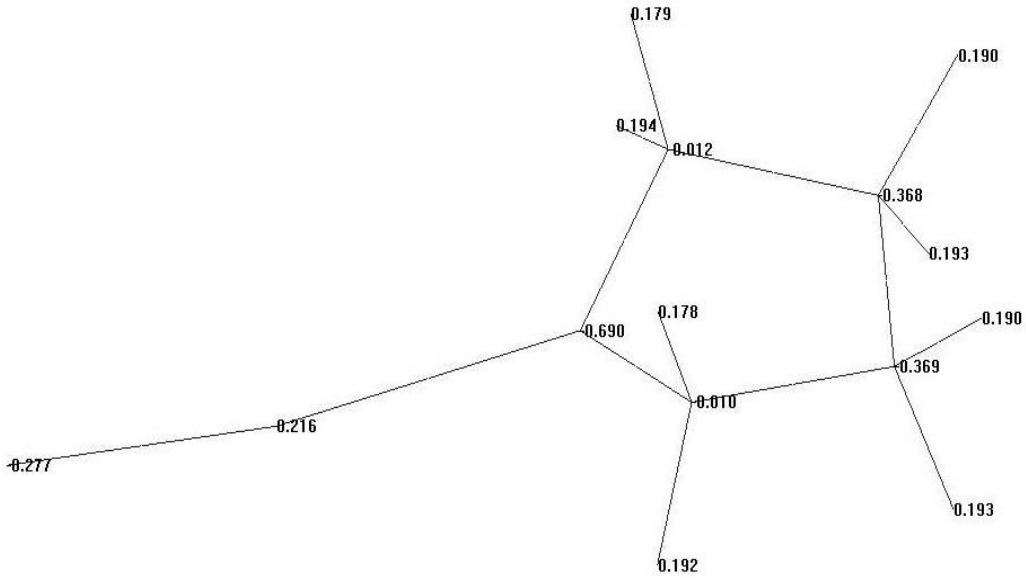


Рис. 1

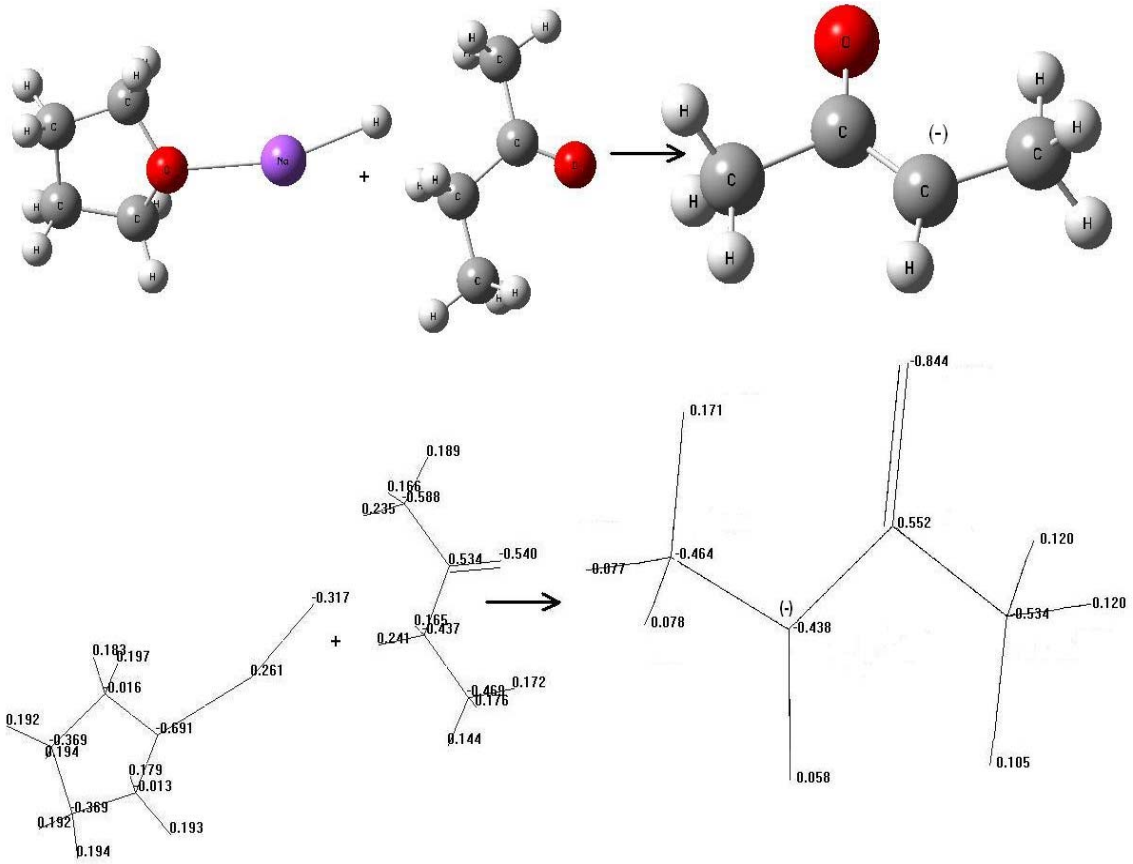

Na
(-)
0.189
0.166
0.588
0.235
0.534
-0.540
0.165
-0.437
0.241
-0.317
0.261
0.183
0.197
-0.016
0.192
-0.369
0.194
-0.691
0.179
-0.013
0.369
0.192
0.193
0.194
0.172
0.176
0.144
-0.844
0.171
-0.464
-0.077
0.078
(-)
-0.438
0.552
0.120
0.534
0.120
0.058
0.105

Рис. 2

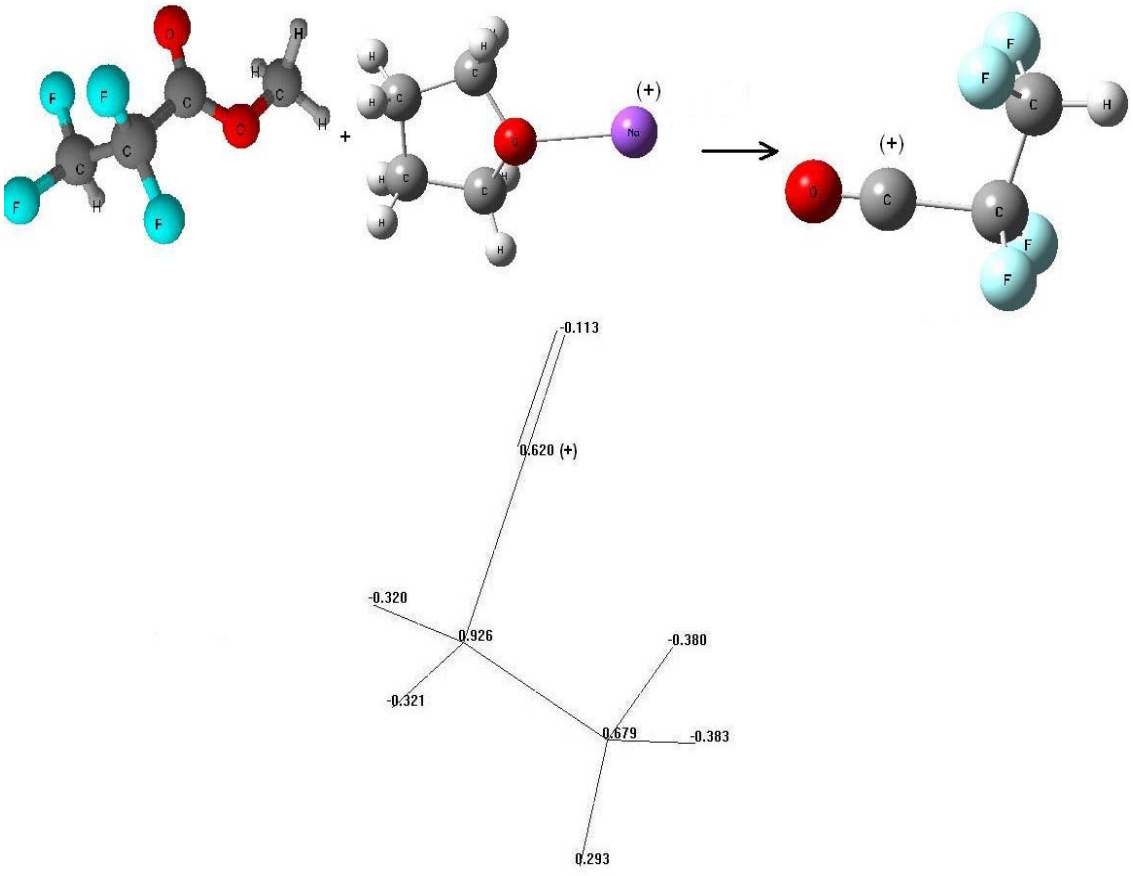

(+)
Na
(+)
-0.113
0.620 (+)
-0.320
0.926
-0.380
-0.321
0.679
-0.383
0.293

Рис. 3

Далее катион – натрий-ТГФ атакует нейтральную молекулу сложного эфира (рис 3). После образования промежуточного комплекса, как показано на схеме, происходит отделение O-CH_3 – группы, высвобождается нейтральная молекула ТГФ и метилат натрия, и происходит образование карбкатиона. Как показывают приведенные заряды на реакционных центрах, создаются благоприятные возможности для протекания реакции.

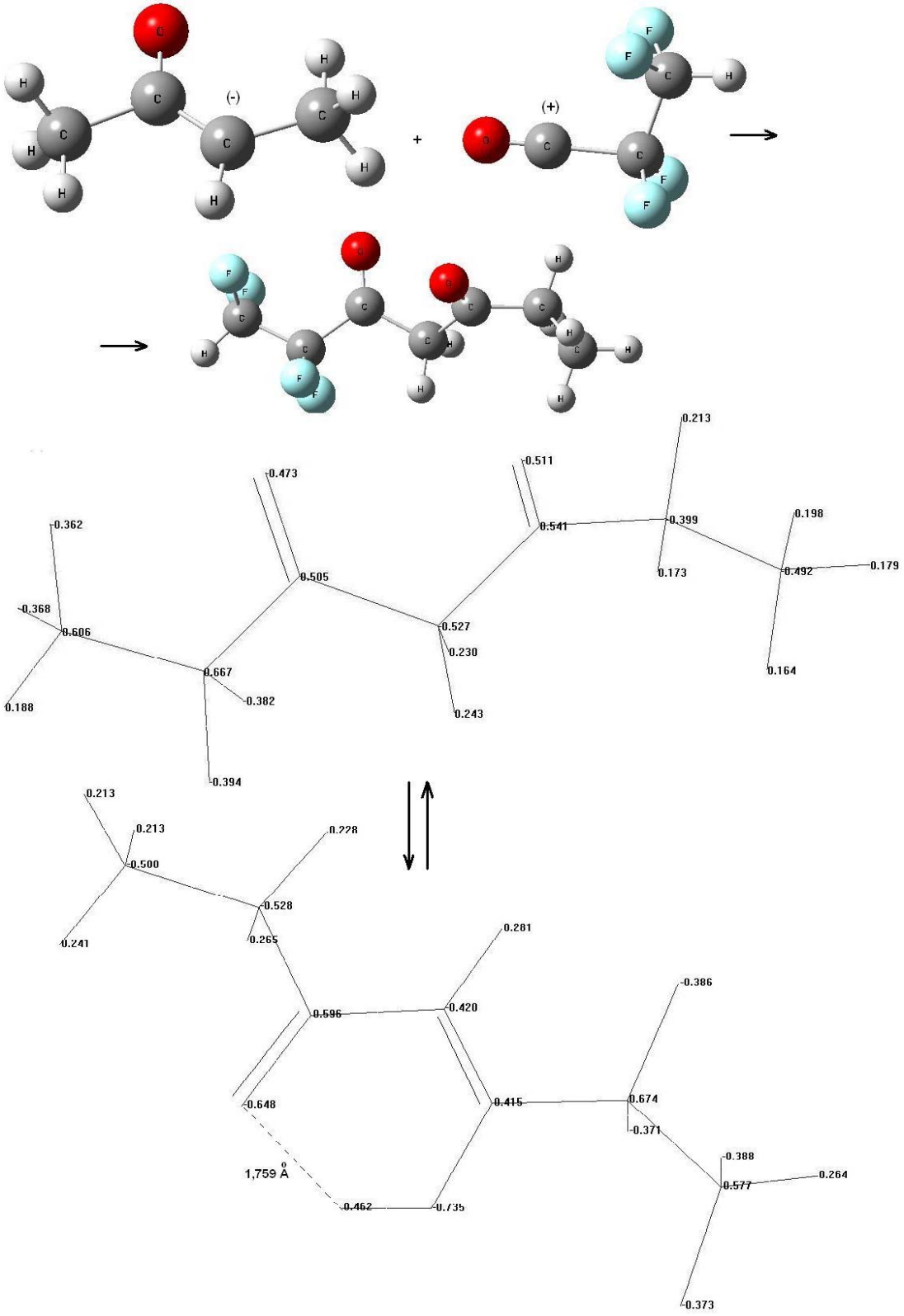


Рис. 4

На последней стадии карбкатион и карбанион взаимодействуют с образованием молекулы дикетона (рис. 4). Исходя из данных по торсионным углам и длинам связи (рис. 4), видно, что карбонильные атомы кислорода находятся практически в одной плоскости и по одну сторону от молекулы дикетона. Расстояние между атомами кислорода в модельном дикетоне менее 1,88 Å, что указывает высокую вероятность образования енольной формы молекулы, представляющей собой шестичленный цикл с водородной связью, длина которой 1,759 Å.

Таким образом, проведенные расчеты зарядов и длин связей подтвердили механизм реакции метилового эфира перфторкарбоновой кислоты с комплексом гидрид натрия-тетрагидрофуран, включающий атаку катиона натрия молекулы сложного эфира с образованием промежуточного комплекса, генерирующего карбкатион, который реагирует далее с анионом, образующимся с участием алкильной группы кетона и образованием полифторированного дикетона.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. 2100345 РФ, МПК C07C49/167, C07C49/76. Способ получения фторсодержащих β-дикетонов / К. И. Пашкевич, В. Г. Ратнер, О. Г. Хомутова и др. – Заявл. 08.08.1995; опубл. 27.12.1997.

2. *Пашкевич, К. И.* Полифторированные тетракетоны / К. И. Пашкевич, В. И. Салоутин, И. Я. Постовский // Доклады АН СССР. – 1977. – Т. 234. – № 3. – С. 600–602.

3. *Чапуркин, В. В.* Особенности взаимодействия диалкиловых эфиров перфторадипиновой и перфторпимелиновой кислот с метилакил(арил)-кетонами / В. В. Чапуркин, А. О. Литинский, А. В. Бакланов, О. С. Леонтьева // Журнал общей химии. – 2005. – Т. 75. – Вып. 2. – С. 318–321.

4. *Чапуркин, В. В.* Об образовании полифторированных дикетоэфиров / В. В. Чапуркин, А. О. Литинский, С. В. Чапуркин, О. С. Леонтьева // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч.ст. № 1(20) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – С. 45–49. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 3).

5. *Чапуркин, В. В.* Об ацилировании кетонов диалкиловыми эфирами перфтордикарбоновых кислот по Кляйзену/ В. В. Чапуркин, А. И. Рахимов, С. В. Чапуркин // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч.ст. № 2 (62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – С. 60–63. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 7).

6. *Фешин, В. П.* Р,П-взаимодействие по результатам расчетов AB INITIO. I. Производные этилена / В. П. Фешин, Е. В. Фешина, Л. И. Жижина // Журнал общей химии. – 2006. – Т. 76. – № 5. – С. 770–775.

7. *Sortur, V.* Vibrational assignments for 7-methil-4-bromomethylcoumarin, as aided by RHF and B3LYP/6-31G* calculations / V. Sortur, J. Yenagi, J. Tonannavar // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2008. – Vol. 71. – № 2. – P. 688–694.

8. *Frimand, K.* SCC-TB, DFT/B3LYP, MP2, AM1, PM3 and RHF study of ethylene oxide and propylene oxide structures, VA and VCD spectra / K. Frimand, K. J. Jalkanen // Chemical Physics. – 2002. –Vol. 279. – № 2–3. – P. 161–178.

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

POSSIBILITY OF CLAISEN CONDENSATION FOR SYNTHESIS FLUORINE-CONTAINING TETRAKETONES

Volgograd State Technical University

Abstract. The article discusses particularity of the synthesis fluorine-containing tetraketones under Claisen condensation conditions involving dimethyl ester of the perfluorodicarboxylic acid. Elementary steps of the process have been studied using ab initio quantum chemical calculation method RHF/6-31G*/MP-2.

Keywords: fluorine-containing, tetraketones, perfluorodicarboxylic acids, quantum chemical calculation method.

УДК 547.422.22

С. Б. Зотов, М. О. Тужиков, О. И. Тужиков, Т. В. Хохлова, О. С. Кравченко

СИНТЕЗ ВИНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРОЛИЗОМ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: zotov sb@vstu.ru

Для получения производных винилфосфоновой кислоты исследован пиролиз при 220–230 °С диэфиров α- и β-ацетокси-, α- и β-хлорэтилфосфоновых кислот и β-хлорэтилфосфоновой кислоты и ее водных растворов. Установлено, что эффективность пиролиза снижается в ряду диалкил β- ацетоксиэтилфосфонат > диалкил α-ацетоксиэтилфосфонат > β-хлорэтилфосфоновая кислота ≈ водные растворы β-хлорэтилфосфоновой кислоты > бис(β-хлорэтил)-β-хлорэтилфосфонат ≈ диалкил α-хлорэтилфосфонат.

Ключевые слова: винилфосфоновая кислота и ее производные, диэфиры α- и β-ацетокси- или α- и β-хлорэтилфосфоновых кислот, β-хлорэтилфосфоновая кислота и ее водные растворы, пиролиз.

В последние годы внимание исследователей в области полимерной химии снова привлекла винилфосфоновая кислота и ее производные, поскольку были найдены условия полимеризации, обеспечивающие образование качественно новых трудногорючих гомо- и сополимеров с молекулярной массой 10^5–10^6 [1], что на два-три порядка больше ранее известных [2]. Среди различных методов получения винилфосфоновой кислоты и ее производных наиболее технологичные базируются на реакции пиролиза производных β-замещенных этилфосфоновых кислот, преимущественно β-ацетокси- или β-хлорзамещенных [3–8]. Использование указанных веществ в качестве исходного сырья объясняется наличием в ряде стран действующих производств эффективного рострегулирующего препарата сельского хозяйства широкого спектра действия, известного под названиями «Этрел», «Кампозан», «Этефон», «2-ХЭФК», на основе β-хлорэтилфосфоновой кислоты, получаемой гидрохлорированием бис (β-хлорэтил)-β-хлорэтилфосфоната [9,10]:

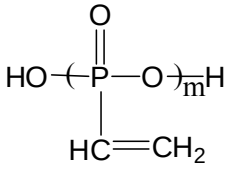
$$ClCH_2CH_2P(O)(OCH_2CH_2Cl)_2 + 2HCl \rightarrow ClCH_2CH_2P(O)(OH)_2 + 2ClCH_2CH_2Cl$$
(1) (2)

Диметил-β-ацетоксиэтилфосфонат также легко доступен [11, 15, 16] на основе промышленно производимых продуктов – диметилфосфита и винилацетата:

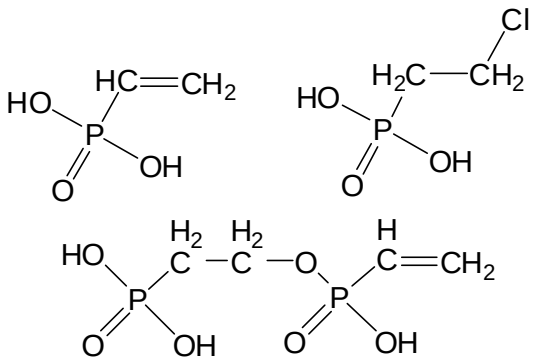
$$(CH_3O)_2P(O)H + CH_2{=}CHOC(O)CH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow (CH_3O)_2P(O)CH_2CH_2OC(O)CH_3 \quad (3).$$

Пиролиз производных β-замещенных этилфосфоновых кислот проводят при 170–550 °С, преимущественно при 190–270 °С, в присутствии катализаторов кислого или основного характера. Процесс протекает в течение 5–40 часов, сопровождается отгонкой легкокипящих продуктов, а в кубе остается смесь образовавшихся производных винилфосфоновой кислоты, состав которой зависит от выбранных условий пиролиза. При использовании в качестве сырья бис (β-хлорэтил)-β-хлорэтилфосфоната в мягких условиях (120 °С, катализатор ацетат натрия, атм. давление, 2 часа, в токе азота) процесс протекает с образованием бис (β-хлорэтил) винилфосфоната с выходом до 92 % [12]. При подаче паров бис (β-хлорэтил)-β-хлорэтилфосфоната в токе азота через катализатор (Al_2O_3/Na_2O) при атмосферном давлении и температуре 150–275 °С (лучше 220–235 °С), обеспечивающей отщепление 1,2-дихлорэтана, процесс заканчивают через 5–20 часов. Последующая перегонка конденсата приводит к получению в кубе смеси, состоящей из исходного продукта (~85 %), ди-(β-хлорэтил) винилфосфоната и моно-(β-хлорэтил) винилфосфоната (15 %) [4].

Винилфосфоновую кислоту в виде полиангидрида со структурой



где *m* – от 1 до 20, получают из 2-хлорэтилфосфоновой кислоты или ее водного раствора. Исходное сырье по каплям дозируют в пленочный испаритель, нагретый до 270–275 °С под вакуумом 3–30 мбар. В результате наряду с вышеуказанным полиангидридом образуется смесь продуктов [6]:



Суммарное содержание производных винилфосфоновой кислоты в кубе достигает 73 %. Отгон состоит из воды и хлористого водорода.

Проведенный авторами пиролиз расплава технической 2-хлорэтилфосфоновой кислоты (2) и образцов препаратов – кампозан М (30 %-ный водный раствор) (2а) и 2-ХЭФК (50 %-ный водный раствор) (2б) при 220–230 °С и атмосферном давлении в отсутствие катализатора за 10–15 часов приводил к вышеуказанной смеси продуктов примерно такого же состава в кубе и относительно полному выделению хлористого водорода и воды [13].

Пиролиз диалкил-β-ацетоксиэтилфосфоната протекает эффективнее, чем β-хлорэтилфосфоновой кислоты, ее водных растворов и бис-(β-хлорэтил) β-хлорэтилфосфоната. Например, в случае диметил-β-ацетоксиэтилфосфоната [3] при 220–230 °С в присутствии 2 % масс. диметилформамида за 5,5 часов отгоняют метилацетат (94–98 % от теории), содержащий до 2,4 %

метанола и 2,5 % диметилового эфира. В кубе при общем содержании производных винилфосфоновой кислоты 71–73 % масс.: ди(метил)-винилфосфоната – 7 %, монометил-винилфосфоната – 23 %, винилфосфоновой кислоты – 7 %, ди(метил)-винилпирофосфоната – 1 %, монометил-винилпирофосфоната – 17 %, винилпирофосфоната – 16 % [3]. В случае бис (β-хлорэтил)-β-хлорэтилфосфоната аналогичные результаты получают при более высокой температуре (270–285 °С) и большей продолжительности (20–30 часов). Наличие метилацетата как одного из основных продуктов реакции может быть объяснено переэтерификацией по метокси-группам. При внутримолекулярном механизме переходное состояние должно включать промежуточное образование четырехчленного цикла, что достаточно проблематично как по конформационным, так и по энергетическим причинам. Значительно более выгоден по этим же причинам межмолекулярный механизм, который наряду с протеканием основной реакции

$$2(CH_3O)_2P(O)CH_2CH_2OC(O)CH_3 \rightarrow [(CH_3O)_2P(O)CH_2CH_2OP(O)(CH_3O)CH_2CH_2OC(O)CH_3] +$$
$$+ CH_3C(O)OCH_3\uparrow \rightarrow (CH_3O)_2P(O)CH=CH_2 + [HO(CH_3O)P(O)CH_2CH_2OC(O)CH_3] \rightarrow$$
$$\rightarrow HO(CH_3O)P(O)CH=CH_2 + CH_3C(O)OCH_3\uparrow$$

обеспечивает в условиях пиролиза дальнейшие превращения продуктов с образованием смеси производных винилфосфоновой и винилпирофосфоновой кислот и легкокипящих продуктов. В приведенных условиях в отгоне не отмечено наличия уксусной кислоты, которая становится основным продуктом только при значительно более высокой температуре – 550 °С [17], что связано с протеканием деацилирования как основной реакции и, возможно, другим механизмом:

$$(CH_3O)_2P(O)CH_2CH_2OC(O)CH_3 \rightarrow \quad (3)$$
$$\rightarrow (CH_3O)_2P(O)CH=CH_2 + CH_3C(O)OH$$

Сравнительно чистую винилфосфоновую кислоту с содержанием 97–98 % выделяют из кубовой смеси экстракцией спиртом или кетоном с длиной цепи не менее 5 углеродных атомов (2-этилгексанол, метилизобутилкетон и др.) [7] или гидролизом водой в течение 20–50 часов при 140–175 °С в присутствии карбонильного соединения (альдегид или кетон) с последующей отгонкой легкокипящих в вакууме при 90 °С [8].

Диэфиры α-замещенных этилфосфоновых кислот получают по реакции Абрамова из легко доступного сырья , например [14]:

$$(R_1O)_2P(O)H + RCHO \leftrightarrow (R_1O)_2P(O)CH(OH)R$$

Принципиальная возможность дегидратации таких соединений с получением винилфосфоновой кислоты и ее гомологов отмечена Филдсом [14] с указанием на возможность ее последующей полимеризации и получением твердых, прозрачных и трудногорючих полимеров.

Однако автором не приведены условия реакций дегидратации и полимеризации. Пиролиз диэфиров α-замещенных этилфосфоновых кислот исследован недостаточно, хотя В. С. Абрамовым ранее установлен факт распада простейших α-оксиалкилфосфонатов без отщепления воды с образованием исходных – карбонильного соединения и диалкилфосфита [19]. С целью исключения обратимости реакции авторами статьи синтезирован и исследован пиролиз при 220–230 °С α-ацетокси- и α-хлорзамещенных производных, описанных ранее [16, 18, 19] по схемам:

$$(CH_3O)_2P(O)CH(OH)CH_3 + CH_2=C=O \rightarrow (CH_3O)_2P(O)CH(CH_3)OC(O)CH_3 \quad (4)$$

$$(CH_3O)_2P(O)CH(OH)CH_3 + (CH_3(O)C)_2O \rightarrow (CH_3O)_2P(O)CH(CH_3)\,OC(O)CH_3 + CH_3C(O)OH \quad (4)$$

$$(CH_3O)_2P(O)CH(OH)CH_3 + SOCl_2 \rightarrow (CH_3O)_2P(O)CHClCH_3 + SO_2 + HCl \quad (5)$$

Результаты пиролиза производных α- и β-ацетоксиэтилфосфонатов и α- и β-хлорэтилфосфонатов приведены в таблице.

Результаты пиролиза

Исходное соединение (№)	Состав кубовых					Состав легкокипящих (отгон)						Время реакции, час
	ди (алкил) винилфосфонат, %	моно-(алкил)-винилфосфонат, %	винилфосфоновая кислота, %	пиропроизводные винилфосфонатов, %	всего производных винилфосфонатов, %	метилацетат, %	метанол, %	диметиловый эфир, %	HCl, %	вода, %	Прочие продукты, %	
1	2	10	4	15	31	–	–	–	4	–	96	30–40
2	–	–	12	20	32	–	–	–	97	–	3	10–12
2а, 2б	–	–	14	18	32	–	–	–	33	76	1	10–12
3	8	24	7	32	71	95	2,4	2,6	–	–	–	5–6
4	7	19	2	15	53	92	2,9	3,1	–	–	2	8–10
5	3	16	1	14	34	89	1,9	2,1	1,5	1,5	2	25–35

П р и м е ч а н и е . Температура 220–230 °С, давление атмосферное, отсутствие катализатора, воздушная атмосфера.

Содержание отдельных производных винилфосфоновой и винилпирофосфоновой кислоты в смеси установлено по данным ЯМР P^{31}. Строение используемого сырья и полученных в результате пиролиза продуктов установлено с помощью ИК-, ПМР и ЯМР P^{31}-спектров, анализа на содержание фосфора. Из сравнения приведенных в таблице данных следует, что эффективность пиролиза снижается в ряду диалкил β- ацетоксиэтилфосфонат > диалкил α-ацетоксиэтилфосфонат > β-хлорэтилфосфоновая кислота ≈ водные растворы β-хлорэтилфосфоновой кислоты > бис (β-хлорэтил)-β-хлорэтилфосфонат ≈ диалкил α-хлорэтил-фосфонат.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для пиролиза использовали образцы технической 2-хлорэтилфосфоновой кислоты, технического бис (β-хлорэтил)-β-хлорэтилфосфоната и препарата 2-ХЭФК (50 %-ный водный раствор 2-хлорэтилфосфоновой кислоты) опытного завода Волгоградского НИЦ «Химпром» с показателями, отвечающими требованиям регламента опытно-промышленного производства, и образец кампозана М (30 %-ный водный раствор 2-хлорэтилфосфоновой кислоты) производства химического комбината г. Биттерфельд (Германия). Исходный диметилфосфит (ТУ 6.36.576344-6–88) перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 56–58 °С (10 мм), $n_д^{20}$ 1,4035. Диметил-β-ацетоксиэтилфосфонат синтезировали по [11] с константами т. кип. 116–118 °С (2мм), $n_д^{20}$ 1,4321. Лит. данные [11]: т. кип. 182–194 °С (5-6 мм), $n_д^{20}$ 1,4369. Лит. данные [15]: т. кип. 95–97 °С (0,15 мм), $n_д^{20}$ 1,4316. Диметил α-оксиэтилфосфонат получен по [14]. Диметил α-ацетоксиэтилфосфонат получен аналогично [16] и встречным синтезом ацилированием диметил α-оксиэтилфосфоната уксусным ангидридом по методике, аналогичной [18], с выходом 75 % и константами т. кип. 112–114 °С (2мм), $n_д^{20}$ 1,4291. Диметил α-хлорэтилфосфонат получен из диметил α-оксиэтилфосфоната и хлористого тионила с выходом 28 % и константами, соответствующими литературным данным [19].

ИК-спектры снимали на спектрометре «Specord M82». ЯМР ^{1}Н-спектры снимали на приборе «Tesla BS-567A» с рабочей частотой 100 МГц, внутренний стандарт – ГМДС. Спектры ЯМР ^{31}Р снимали на спектрометре «Bruker WP-200SV» с рабочей частотой 80 МГц относительно 85 %-ной H_3PO_4. Образцы готовили в виде раствора в четыреххлористом углероде с концентрацией 0,25моль/л.

Типовая методика пиролиза

Во взвешенную колбу Вюрца, снабженную термометром, холодильником Либиха с аллонжем и взвешенным приемником, помещали навеску исходного фосфорсодержащего соединения. Колбу помещали в силиконовую баню, нагретую до 230–240 °С. При температуре в бане выше 120 °С начиналась отгонка легкокипящих продуктов, которая продолжалась с ростом температуры. При температуре 220–230 °С выдерживали 5–40 часов до прекращения отгонки легкокипящих. Колбу охлаждали, кубовый остаток взвешивали и анализировали. Конденсат фракционировали и идентифицировали полученные продукты.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Wagner, T.* Vinylphosphonic acid homo- and blok copolymers / T. Wagner, A. Manhart, N. Deniz, A. Kaltbeitzel,

M. Wagner, G. Brunklaus, W. H. Meyer // Macromol. Chem. Phys. – 2009. – 210. – P. 1903–1914.

2. *Гефтер, Е. Л.* Фосфорорганические мономеры и полимеры / Е. Л. Гефтер. – М.: Изд-во АН СССР. – 1960. – 228с.

3. Пат. 4388252 США, МПК C07F 9/388; C07F 9/40. Process for the manufacture of vinyl phosphonic acid derivatives / W. Dursch, H. Kleiner; заявитель и патентообладатель Hoechst Aktiengesellschaft; заявлено 12.01.81; опубликовано 14.01.83. – 1983.

4. Пат. 4426336 США, МПК C07F 9/30. Process for the preparation of vinylphosphonic acid derivatives and the use thereof / Kleiner H. J., Dursch W. заявитель и патентообладатель Hoechst Aktiengesellschaft; заявлено 12.01.81; опубликовано 14.01.83. – 1984.

5. Пат. 5132444 США, МПК C07F 9/6574; C07F 9/40; C07F 9/38. Gas-phase vinyl phosphonic acid derivatives / A. Northemann, M. Fischer, L. Wambach; заявитель и патентообладатель BASF Aktiengesellschaft; заявлено 22.04.91; опубликовано 21.07.92. – 1992.

6. Пат. США №5811575, C07F 9/38. Process for preparing vinylphosphonic acids / Kleiner H. J., Gunter R. заявитель и патентообладатель Clariant GmbH; заявлено 16.05.97; опубликовано 22.09.98. – 1998.

7. Пат. WO 92/02524, МПК C07F 9/38, 9/02. Verfahren zur abtrennung von vinylphosphonsaure aus rohgemischen / G. Roscher; заявитель и патентообладатель Hoechst Aktiengesellschaft; заявлено 04.08.90; опубликовано 20.02.92. – 1992.

8. Пат. 6984752 B2 США, МПК C07F 8/28. Process for preparing vinylphosphonic acid / R.D. Jackson; K. Roger; K.Matthews; заявитель и патентообладатель Rhodia Consumer Specialties Lim.; заявлено 02.08.02; опубликовано 10.01.06. – 2006.

9. Пат. 4401454 США, МПК A01N 57/00; C07F 9/00; C07F 9/38; C07F 9/40; C07F 9/572; A01N 057/00. Growth regulation methods / Ch. D. Fritz, W. E. Evans, A. R. Cooke; заявитель и патентообладатель Union Carbide Corp.; заявлено 04.10.71; опубликовано 30.08.83. – 1983.

10. *Зотов, С. Б.* 2-хлорэтилфосфоновая кислота – особенности выбора способа производства: межвуз. сб. научн. тр. / С. Б. Зотов, О. И. Тужиков, О. О. Тужиков / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – С. 66–69. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 1).

11. *Брель, А. К.* Синтез ацетатов 2(3)-диалкилфосфоналканолов / А. К. Брель, А. И. Рахимов, Ф. В. Мудрый // Журнал общей химии. – 1979. – Т. 49. – Вып. 3. – С. 714–715.

12. Пат. США №3548040, C 07F 9/38, 9/08. Process for the preparation of bis (betachloroethyl) vinyl phosphonates / H.E. Sorstokke; E.H. Uhing; заявитель и патентообладатель Union Carbide Corp.; заявлено 04.10. 71; опубликовано 30.08.83. – 1970.

13. *Тужиков, М. О.* Синтез винилфосфоновой кислоты и ее производных в СВЧ поле и их использование в полимерных композициях: дисс. … магистра: 550810: защищена 15.06.2009 / М. О. Тужиков / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – 75 с.

14. Пат. 4388252 США, Cl. 260-461.1. Process of the preparing substituted hydroxymethylphosphonic esters / E. K. Fields; заявитель и патентообладатель Research Corp. N.Y.; заявлено 18.08.49; опубликовано 25.12.51. – 1951.

15. *Sasin, R.* Phosphorus derivatives of fatty acids. VII. Addition of dialkyl phosphonates to unsaturated compounds / R. Sasin, W. F. Olszewski, J. R. Russell, D. Swern // J. Am. Chem. Soc. – 1959. – Vol. 81. – P. 6275–6277.

16. *McConnell, R. L.* Preparation and properties of diethyl acetoxyalkylphosphonates / R. L. McConnell, H. W. Coover // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – Vol. 79. – P. 1961–1963.

17. *Blazis, V. J.* Reactions of chiral phosphorous acid diamides: The asymmetric synthesis of chiral α-hydroxy phosphonamides, phosphonates and phosphonic acids / V. J. Blazis, K. J. Koeller, Ch. D. Spilling // J. Org. Chem. – 1995. – Vol. 60. – P. 931–940.

18. *Пудовик, А. Н.* О взаимодействии диалкилфосфитов с ацетоуксусным эфиром и дегидратации эфиров α-оксиалкилфосфоновых кислот / А. Н. Пудовик, М. Г. Зимин, А. А. Собанов, Л. И. Виноградов, Ю. Ю. Самитов // Журнал общей химии. – 1972. – № 10. – Т. 42. – С. 2167–2180.

S. B. Zotov, M. O. Tuzhikov, O. I Tuzhikov, T. V. Khohlova, O. S. Kravchenko

SYNTHESIS OF VINYLPHOSPHONIC ACID AND HER DERIVATIVES BY PYROLYSIS

Volgograd State Technical University

Abstract. For the synthesis of vinylphosphonic acid and her derivatives by pyrolysis at 220-230°C of diethers α- and β-acetoxy-, α- and β-chlorethylphosphonates, β-chlorethylphosphonic acid and her aquatic solutions is investigated. It is set that efficiency of pyrolysis goes down in a row dialkyl β-acetoxy- > dialkyl α-acetoxyethylphosphonates > β-chlorethylphosphonic acid ≈ aquatic solutions of β-chlorethylphosphonic acid > β-chlorethyl-di (β-chlorethyl) phosphonate ≈ dialkyl α-chlorethylphosphonates.

Keywords: vinylphosphonic acid and her derivatives, diethers α- and β-acetoxy-, α- and β-chlorethylphosphonates, aquatic solutions of β-chlorethylphosphonic acid, pyrolysis.

УДК 61:001.89

Ю. А. Младзиевская[*], Я. Б. Москвичева[**], А. И. Гинак[**], И. В. Нынь[*]

ФЕРМЕНТОСОДЕРЖАЩЕЕ РАНОЗАЖИВЛЯЮЩЕЕ СРЕДСТВО И ДОКЛИНИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЕГО АЛЛЕРГЕННОЙ АКТИВНОСТИ

***ФГУП «Санкт-Петербургский научно-исследовательский институт вакцин и сывороток и предприятие по производству бакпрепаратов» Федерального медико-биологического агентства**

****Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»**

E-mail: mbt@lti_gti.ru

Предложена лекарственная форма нового ферментосодержащего ранозаживляющего средства и проведены исследования его аллергенной активности.

После введения изучаемого препарата в дозах 40 и 60 мг/кг увеличения интенсивности анафилактогенной активности не выявлено. Слабые аллергические реакции отмечены у животных, получавших препарат терапевтическим способом, при введении разрешающей дозы парентерально. Обнаружена способность изучаемого препарата индуцировать реакцию гиперчувствительности замедленного типа и образовать иммунные комплексы. Целесообразно продолжить доклиническое изучение препарата для определения возможности его использования в качестве эффективного ранозаживляющего средства.

***Ключевые слова*:** террилитин, терридеказа, Катацел®, ферментосодержащее ранозаживляющее средство, аллергия, иммунитет.

Протеолитические ферменты, широко использующиеся в биотехнологии, обладают активным некролитическим действием, и потому находят применение при лечении ран различного происхождения [1]. Ценными лечебными свойствами обладают композиции из протеолитических ферментов и антисептика для снижения микробного осеменения раны. Новое ранозаживляющее средство является комбинацией известных лекарственных средств: терридеказы и Катацела®. Терридеказа – это модифицированная полиглюкином форма фермента террилитин (МНН: террилитин), которая является продуктом синтеза Aspergillus terricola. Как показали исследования [1–3], этот препарат не имеет существенного аллергенного потенциала. Катацел®(МНН: бензалкония хлорид) – хорошо изученное антимикробное средство для борьбы с полирезистентными возбудителями раневых инфекций, усиливает действие антибиотиков, угнетает синтез протеолитических ферментов (плазмакоагулазу, гиалуронидазу) [4]. Результаты доклинических испытаний определили низкую аллергенность препарата [2, 4].

Авторами предложена лекарственная форма такой композиции. Препарат представляет собой марлевую салфетку, пропитанную ферментосодержащим ранозаживляющим составом. Входящая в его состав терридеказа имеет очевидное преимущество перед традиционно использующимися химопсином, профезимом, химотрипсином и трипсином. Модифицированный фермент проявил большую стабильность к повреждающему действию ингибиторов крови, чем исходный фермент террилитин [1]. Терридеказа в 2,5–3 раза превосходит трипсин по удельной активности в отношении казеина и фибрина, а ее стоимость на порядок ниже стоимости трипсина и химотрипсина. Все это свидетельствует о высокой конкурентноспособности фермента не только в нашей стране, но и за рубежом.

Аллергические реакции – одно из наиболее частых осложнений применения лекарственных веществ: до 40 % побочного действия лекарственных препаратов связывают с аллергией [5, 6]. Аллергизирующие свойства препарата зависят от таких факторов, как доза, кратность введения, путь поступления в организм, а также от продолжительности периода сенсибилизации до повторного введения лекарства.

Важнейшей характеристикой лекарственного средства является его способность влиять на систему иммунитета. Известны различные иммуномодулирующие эффекты протеолитических ферментов, в том числе и терридеказы [7]. Компоненты исследуемого ранозаживляющего средства способны проникать во внутреннюю среду организма, поэтому предполагается применять его для аппликации на раневых и ожоговых поверхностях с высокой проницаемостью тканей. По этой причине существует вероятность развития сенсибилизации организма к препарату, а при повторном его терапевтиче-

ском применении – развитие аллергических реакций. Кроме того, возможны аллергические проявления у лиц с повышенной чувствительностью к аспергиллам и при аспергиллезе.

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы являлась оценка аллергизирующего потенциала ферментосодержащего ранозаживляющего средства и выбор условий его применения, исключающих или сводящих к минимуму возможность возникновения аллергических реакций в клинике.

В работе использовали ферментосодержащее ранозаживляющее средство, содержащее на 1 г препарата 16 ПЕ терридеказы и 0,8 г катацела, а также марлевые салфетки, импрегнированные препаратом.

Эксперименты проводились на морских свинках с массой тела 300–350 г, мышах линий СВА массой 18–20 г, беспородных мышах Н – 18–20 г, белых беспородных крысах – 180–230 г.

Изучение аллергизирующих свойств ферментосодержащего ранозаживляющего средства проводили согласно «Методическим указаниям по оценке аллергизирующих свойств фармакологических веществ» [8].

Реакцию активной системной анафилаксии проводили путем нанесения препарата в виде аппликаций в дозах 40 мг/кг и салфеткой размером 4х4 $см^2$, импрегнированной ранозаживляющей композицией, на скарифицированный участок кожи морских свинок в течение 20 дней. Разрешающее введение препарата осуществляли внутривенно в дозах 40 мг/кг и 60 мг/кг соответственно через 21 день после окончания курса. Разрешающую инъекцию контрольной группе животных осуществляли также на 21 день путем введения 0,9 % изотонического раствора натрия хлорида. Интенсивность анафилактических реакций оценивали по 4-бальной шкале по Weigle с вычислением анафилактического индекса (АИ) [8].

Реакцию активной кожной анафилаксии проводили по схеме, описанной выше для реакции активной системной анафилаксии, путем нанесения препарата в виде аппликаций на скарифицированный участок кожи морских свинок в дозах 40 мг/кг и 60 мг/кг. Через 21 день после окончания курса введения методом аллергометрического титрования [9] проводили кожное тестирование с концентрациями тест-аллергена (раствор ранозаживляющего средства) 10,0; 50,0 и 100,0 мкг/мл. Контрольным животным по той же схеме наносили 0,9 % изотонического раствора натрия хлорида. Результаты кожного тестирования выражали в виде двух показателей: индекса наличия реакции (ИНР) и индекса интенсивности реакции (ИИР) [3].

Реакцию гиперчувствительности замедленного типа проводили на мышах. Им однократно, в основание хвоста, внутрикожно вводился препарат в терапевтической дозе (4,3 мг/кг) в объеме 60 мкл в полном адъюванте Фрейнда (ПАФ) в соотношении 1:1. Через 5 дней в подушечку одной из задних лап вводили разрешающую инъекцию – 40 мкл раствора препарата в той же дозе, а во вторую – только растворитель – 0,9 % изотонического раствора натрия хлорида. Контрольным животным при сенсибилизации вводили ПАФ в смеси с растворителем, а разрешающую инъекцию проводили по той же схеме [3]. Учет результатов проводили по разнице в весе между опытной и контрольной лапами в опытных и контрольных группах. В эксперименте были использованы по две опытных и контрольных группы для оценки результатов через 6 и 24 часа после проведения разрешающих инъекций. Такие временные интервалы позволяют дифференцировать реакции, связанные с выходом нейтрофильных гранулоцитов и мононуклеаров из кровеносного русла в очаг воспаления.

Реакция иммунных комплексов проводилась на морских свинках, которых сенсибилизировали препаратом в разовой терапевтической дозе 4,3 мг/кг подкожно, пятикратно, с интервалом 6 дней. Контрольной группе по той же схеме вводили 0,9 % изотонического раствора натрия хлорида. Через 10 суток по окончании сенсибилизации животным опытной и контрольной групп в объеме 0,1 мл внутрикожно вводили препарат в той же дозе и, соответственно, 0,1 мл растворителя. Наблюдение за развитием реакции вели в течение 6 часов от момента внутрикожной инъекции и в течение последующих трех дней.

Непрямую реакцию дегрануляции тучных клеток крыс проводили с сыворотками крови морских свинок, получавших препарат ежедневно парентерально в терапевтической дозе 4,3 мг/кг в течение трех дней. После сбора сыворотки замораживали и хранили при –20 °С, тучные клетки крыс получали методом, описанным О. Г. Алексеевой и Л. А. Дуевой [10]. Концентрация тест-аллергена (раствор препарата) составляла 100 мкг/мл. Реакции проводили с цельными сыворотками. Все ингредиенты

при постановке реакции использовали в объемах 20 мкл. При постановке контрольных проб для каждой сыворотки проводили следующие замены ингредиентов: 1) отдельно взвесь тучных клеток; 2) нормальная сыворотка того же животного (до введения препарата); 3) растворитель – 0,9 % изотонического раствора натрия хлорида вместо раствора тест-аллергена. Взвеси тучных клеток использовали в экспериментах, если в каждом из контрольных вариантов дегрануляция не превышала 5 %. Оценку статистической значимости различий показателей в опытных и контрольных групп животных проводили с использованием t-критерия Стьюдента [11].

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, препарат при испытанных схемах введения практически не обладал анафилактогенной активностью.

Таблица 1

Анафилактогенная активность ферментосодержащего ранозаживляющего средства в реакции активной системной анафилаксии (n = 8)

Способ введения	Разрешающая доза и способ ее введения	Интенсивность и доза анафилактической реакции ($M + m$)	P*
Накожные аппликации; 40 мг/кг	40 мг/кг, накожная аппликация	0	>0,05
	40 мг/кг, внутривенно	1,2 ± 0,3	>0,05
Накожные аппликации салфеткой размером 4х4 см^2	60 мг/кг, накожная аппликация	0	>0,05
	60 мг/кг, внутривенно	1,6 ± 0,3	<0,05

Примечание: * – уровень значимости различий приведен в сравнении с контрольной группой животных, получавших во время разрешающей инъекции тот же препарат в той же дозе.

Повторное введение препарата не сопровождалось развитием специфических реакций у экспериментальных животных независимо от способа введения разрешающей дозы. Многократные аппликации препарата, по-видимому, оказывают сенсибилизирующее действие на организм экспериментальных животных, что проявилось при применении разовой дозы препарата 60 мг/кг и при парентеральном введении разрешающей дозы. Однако в этом случае возникавшие аллергические реакции оценивались как слабые (АИ=1,6±0,3).

Результаты исследования аллергенной активности препарата (табл. 2) свидетельствуют о том, что показатели кожного тестирования коррелируют с данными об анафилактогенной активности препарата. Внутрикожное введение тест-аллергена животным, предварительно получившим препарат, не сопровождалось выраженными специфическими реакциями. Это говорит об отсутствии накопления цитотропных реагиновых антител у экспериментальных животных в количествах, находящихся выше порога чувствительности реакции активной кожной анафилаксии.

Таблица 2

Аллергенная активность ферментосодержащего ранозаживляющего средства (n = 8)

Разовая доза, способ введения препарата при сенсибилизации	Концентрация раствора тест-аллергена, мкг/мл	Индекс наличия реакции (ИНР)	P*	Индекс интенсивности реакции (ИИР)	P*
40 мкг/мл, накожные аппликации	100,0	40	0,05	26	0,05
	50,0	33	0,05	24	0,05
	10,0	40	0,05	0	0,05
60 мкг/мл, накожные аппликации	100,0	40	0,05	16	0,05
	50,0	30	0,05	20	0,05
	10,0	40	0,05	0	0,05

Примечание: тест-аллергеном служило ферментосодержащее ранозаживляющее средство;
* – уровень значимости различий приведен в сравнении с интактными животными, которым в период сенсибилизации по той же схеме наносили 0,9 % изотонического раствора натрия хлорида.

При изучении развития реакции гиперчувствительности замедленного типа (табл. 3) выявлена способность препарата вызывать в ответ на свое введение специфическую перестройку иммунной системы организма экспериментальных животных.

Таблица 3

Реакция гиперчувствительности замедленного типа к препарату в накожных аппликациях в дозе 4,3 мг/кг (*n* =10)

Группа животных	Показатель ГЗТ, в мг* (*M*+*m*) после введения тест-препарата через:			
	6 часов	P**	24 часа	P**
Контроль	13,4 ± 2,8	–	13,4 ± 2,8	–
Препарат	22,7 ± 4,6	0,05	23,1 ± 4,1	0,05

Примечание: * – разница в весе между опытной и контрольной лапками,
** – уровень значимости различии приведен в сравнении с соответствующей контрольной группой животных.

У ферментосодержащего ранозаживляющего средства выявлена способность к развитию у животных гиперчувствительности, обусловленной образованием иммунных комплексов. Пятикратное подкожное введение препарата морским свинкам в дозе 4,3 мкг/кг с интервалами между инъекциями 6 дней приводило к развитию аллергической реакции в ответ на внутрикожное введение разрешающей дозы.

В месте инъекции разрешающей дозы через 30–40 минут наблюдалась резкая гиперемия, через 2–3 часа очаг воспаления уплотнился, а на вторые сутки после введения разрешающей дозы он подвергся некрозу. У контрольных животных, получавших вместо препарата 0,9 % изотонического раствора натрия хлорида и разрешающую инъекцию той же дозой препарата, местные явления отсутствовали. Не было проявлений и в месте инъекции чистого растворителя у обеих групп животных. Следовательно, местная реакция в опытной группе животных обусловлена гиперчувствительностью, связанной с образованием иммунных комплексов.

Через 24 дня от начала эксперимента отмечено некоторое повышение показателя реакции дегрануляции тучных клеток крыс, свидетельствующее о накоплении в цитофильных реагиновых антител, выявляемых в этой реакции (табл. 4).

При исследовании сывороток крови показатель деструкции тучных клеток крыс (ПДТК) практически не отличался от исходного. Ферментосодержащий ранозаживляющий препарат обладал кожносенсибилизирующей активностью, не приводя к накоплению реагиновых гетероцитотропных антител.

Таблица 4

Выявление цитофильных реагиновых антител к препарату в сыворотках морских свинок в непрямой реакции дегрануляции тучных клеток крыс (внутрибрюшинное трехкратное введение препарата в дозе 4,3 мг/кг) (*n* = 10)

Срок исследования сывороток, дни	ПДТК* (*M* ± *n*)	P**
0 ***	0,15 ± 0,01	–
10	0,14 ± 0,04	> 0,05
17	0,16 ± 0,01	> 0,05
24	0,23 ± 0,06	> 0,05

Примечание: * – показатель дегрануляции тучных клеток; ** – уровень значимости различий с исходным показателем (день 0); *** – срок исследования от начала введения препарата.

Таким образом, следует отметить наличие у изучаемого препарата определенного аллергенного потенциала, не выявленного при исследовании основных компонентов ферментосодержащего ранозаживляющего средства – терридеказы и Катацела® [1–4]. Он практически не обладал кожносенсибилизирующей активностью и не приводил к накоплению реагиновых гетероцитотропных антител, выявляемых в непрямой реакции дегрануляции тучных клеток крыс. Вместе с тем выявилась способность препарата вызывать аллергические реакции при его введении в организм экспериментальных животных. Слабые аллергические реакции отмечались, если животным, получавшим препарат терапевтическим способом, разрешающую дозу вводили парентерально. Кроме того, обнаружена способность изучаемого препарата индуцировать реакцию гиперчувствительности замедленного типа, а также образовать иммунные

комплексы при многократном парентеральном введении. Целесообразно продолжить доклиническое изучение препарата для определения возможности его использования в качестве эффективного ранозаживляющего средства.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Москвичев, Б. В.* Иммобилизованные ферменты / Б. В. Москвичев, М. С. Поляк. – СПб.: ВНИТИАФ, 1990. – С. 65–84.

2. *Нынь, И. В.* Терридеказа – усовершенствованная лекарственная форма микробного протеолитического фермента / И. В. Нынь, Я. Б. Москвичева, Г. П. Иванова, Т. М. Таратина // Поликлиника. – 2007. – № 6. – С. 87–89.

3. *Кашкин, А. П.* Использование протеиназ медицинского назначения в активной кожной анафилаксии / А. П. Кашкин, Э. В. Леви // Химико-фармацевтический журнал. – 1977. – № 12. – С. 43–49.

4. *Нынь, И. В.* Основные результаты клинических испытаний нового антисептического препарата Катацел ® / И. В. Нынь, Я. Б. Москвичева, Г. П. Иванова, Т. М. Таратина // Поликлиника. – 2007. – № 2. – С. 62–64.

5. Клиническая аллергология и иммунология: руководство для практикующих врачей / под ред. Л. А. Горячкиной, К. П. Кашкина. – М.: Миклош, 2009. – 432 с.

6. *Хаитов, Р. М.* Клиническая аллергология / Р. М. Хаитов. – МЕДПРЕСС ИНФОРМ, 2002. – 624 с.

7. *Черноусов, А. Д.* Метод определения аллергенной активности низкомолекулярных химических веществ на мышах / А. Д. Черноусов // Гигиена труда и профессиональных заболеваний. – 1987. – № 6. – С. 45–47.

8. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ. – М.: Медицина, 2000. – С. 25–32.

9. *Маслова, Л. В.*Специфическая иммунотерапия аллергических заболеваний: учеб.пособие / Л. В. Маслова. – Мн.: БелМАПО, 2005. – 432 с.

10. *Алексеева, О. Г.* Аллергия к промышленным химическим соединения / О. Г. Алексеева, Л. А. Дуева. – М., – 1978. – С. 271.

11. *Гланц, С.* Медико-биологическая статистика / С. Гланц. – М.: Практика, 1998. – С. 324–356.

***Ju. A. Mladzijevskaya* *, Ja. B. Moskvicheva **, A. I. Ginak **, I. V. Nyn* ***

THE ENZYME CONTAINING WOUND HEALING AGENT AND THE PRECLINICAL STUDY OF HIS ALLERGENIC ACTIVITY

***Federal State Unitary Enterprise (FSUE) "Saint Petersburg Research Institute of Vaccines and Sera & Enterprise for Production of Bacterial Preparations" of the Federal Medico-Biological Agency**
Saint Petersburg, Russia
****State educational institution of Higher Professional Education «Saint-Petersburg State Technological Institute» (Technical University)**
Saint Petersburg, Russia

Abstract. We proposed a new dosage form of the enzyme containing wound healing agent and studied of its allergenic activity.

The intensity of anaphylactic activity was increased after the introduction of investigational drug in doses of 40 and 60 mg / kg. Weak allergic reactions were observed in animals treated with the preparation being applied therapeutically, at the introduction of a resolution doses parenterally. An ability to study drug induced delayed-type hypersensitivity reaction and to form immune complexes was found. It is advisable to continue the preclinical study of the preparation to determine the feasibility of its use as an effective means of wound healing.

Keywords: terrilytin, terridecase, Katacel ®, enzyme containing wound healing agent, allergy, immunity.

УДК 547.853'116.057

А. И. Рахимов, Е. С. Титова, И. Ю. Каменева, Р. Н. Саклаков

СИНТЕЗ И ДИФТОРМЕТИЛИРОВАНИЕ 2-[*п*-(1-АДАМАНТИЛ)БЕНЗИЛ]СУЛЬФАНИЛ-6-МЕТИЛПИРИМИДИН-4(3Н)-ОНА

Волгоградский государственный технический университет

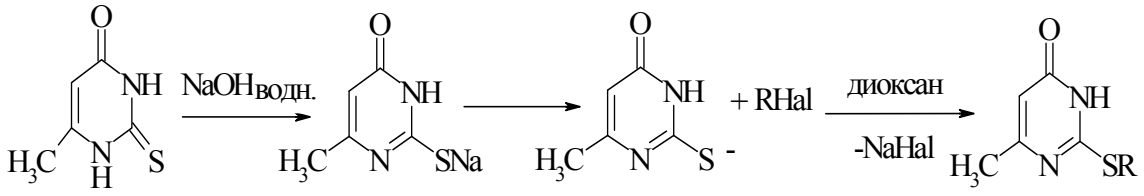
E-mail: organic@vstu.ru

Показано, что *п*-(1-адамантил)бензилбромид в условиях нуклеофильного замещения (водно-диоксановая среда) реагирует с анионом, генерируемым из S-натриевой соли 6-метил-2-тиоурацилом, с образованием 2-[*п*-(1-адамантил)бензил]сульфанил-6-метилпиримидин-4(3Н)-она, дифторметилирование которого идет селективно и приводит к О-дифторметилпроизводному.

Ключевые слова: тиолятный анион, S-нуклеофильное замещение, дифторкарбен, О-дифторметилирование.

Известно, что в полярных растворителях (диметилформамид, водно-диоксановая среда) соли (натриевая и калиевая) 6-метил-2-тиоурацила (I) являются источником тиолятного аниона, что приводит в реакциях с алкил(аралкил)-галогенидами к S-производным [1–5].

Авторами изучено S-адамантилирование взаимодействием тиолятного аниона, генерируемого из (I), с *n*-(1-адамантил)бензилбромидом (II). Реакция идет по схеме:



Hal – Br; R – $CH_2C_6H_4$(*n*-Ad)

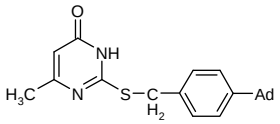
Для растворения (I) необходимо перевести его из оксо-тионовой формы в оксо-меркапто форму.

В данной реакции использованы эквимолярные соотношения (I) и гидроксида натрия. При этом таутомерные превращения происходят только с участием тиольной группы: при действии водного раствора гидроксида натрия на (I) наблюдается образование водорастворимой S-натриевой соли. Строение и состав S-натриевой соли 2-тиол-6-метилпиримидин-4(3H)-она (III) доказаны методом ПМР-спектроскопии и данными элементного анализа на азот. В ПМР-спектре соли отсутствует сигнал в области 2,3 м.д., характерный для NH-группы, находящейся в положении 1. Кроме того, структура соли (III) подтверждается также методом ИК-спектроскопии [5–6].

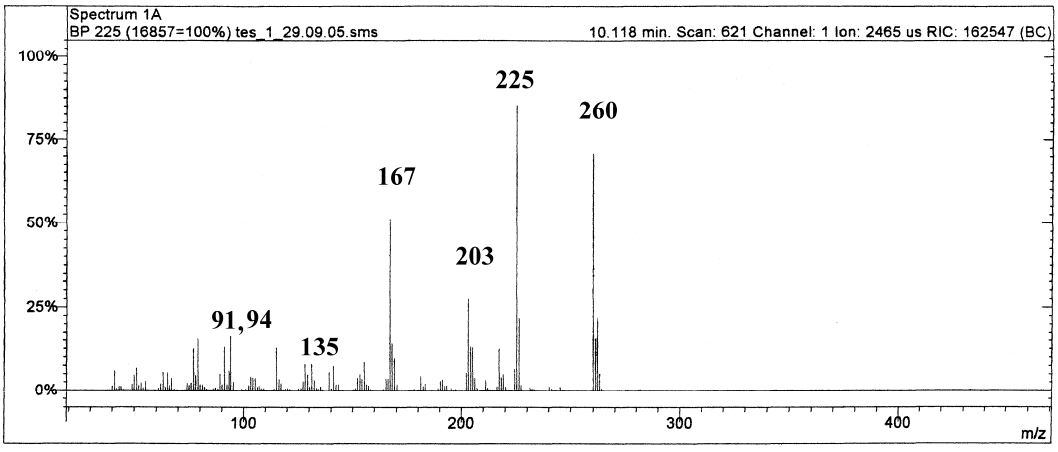
К водному раствору полученной соли добавляют диоксан и затем дозируют раствор (II) в диоксане и реакция идет в гомогенных условиях. Реакционную смесь выдерживают в течение 15–30 мин при 30–50 ºС. Продукт реакции плохо растворим в реакционной массе и отделяется фильтрованием. После перекристаллизации из этанола выход 2-(*n*-(1-адамантил)бен-зил)сульфанил-6-метилпиримидин-4(3H)-она (IV) составляет 97 %.

Строение (IV) подтверждено методами ИК-, ПМР-, масс-спектроскопии (рис., табл.), состав – данными элементного анализа [5–6]. Компоненты масс-спектра приведены в таблице.

Данные масс-спектра 2-[*n*-(1-адамантил)бензил]-сульфанил-6-метилпиримидин-4(3H)-она



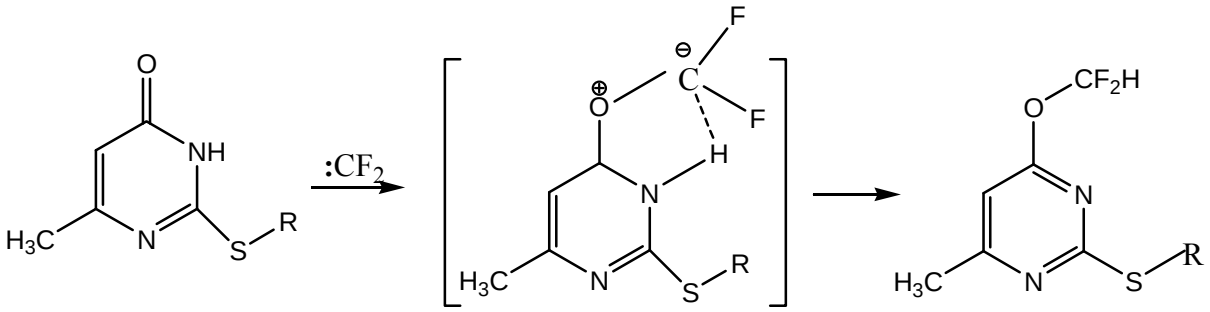
Ион-радикал	m / z	$I_{отн.}$, %
$CH_2C_6H_4Ad$	225	100
Ad	135	1
$CH_2C_6H_5$	91	13
$C_4H_2N_2O$	94	16
$SCH_2C_6H_4Ad$	260	77
$C_{11}H_{11}N_2S$	203	33
$C_5H_5N_2OS$	141	7
$C_4H_3N_2OS$	127	3
$C_4H_4N_2$	80	2
$C_4H_3N_2$	79	15
C_3H_2N	52	2
C_3HN	51	7
C_3N	50	5
C_2HN_2	53	2
$C_8H_{11}N_2S$	167	56



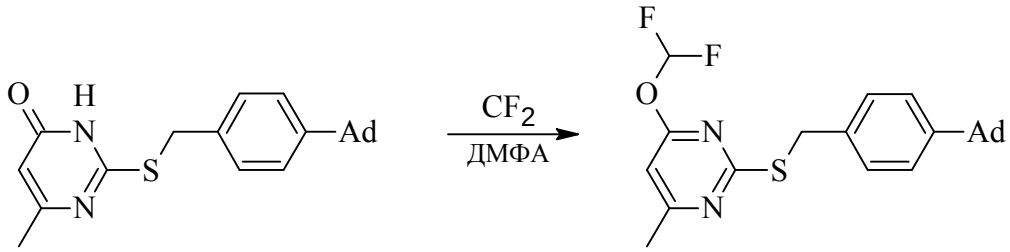
Масс-спектр 2-[*n*-(1-адамантил)бензил]сульфанил-6-метилпиримидин-4(3H)-она

Авторами было выяснено влияние объемного *n*-адамантилбензильного заместителя на реакцию дифторметилирования соединения (IV) дифторкарбеном. Необходимый для проведения этой реакции дифторкарбен был получен *in situ* по реакции дифтор(хлор)метана (фреона-22) с КОН в безводном ДМФА.

Ранее установлено [7], что дифторметилирование 2-алкилсульфанил-6-метилпиримидин-3(4Н)онов приводит к получению 4-дифторметоксипроизводных, что объясняется особенностью пятичленной электронной структуры промежуточного илида, претерпевающего трансформацию в конечный продукт – 4-дифторметоксипроизводное:



При дифторметилировании 2-(*n*-адамантилбензил)сульфанильного соединения (IV) не обнаружено влияния *n*-адамантилбензильного заместителя на направление реакции дифторметилирования. Выход 2-[*n*-(1-адамантил)бензил]-сульфанил-4-дифторметоксипиримидин (V) составил 65 %.



IV V

Таким образом, реакция идет в соответствии с наблюдаемым ранее направлением, приводящим к получению О-дифторметилпроизводных [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЯМР ^{1}Н-спектры регистрировали на спектрометре «Varian Mercury-300». Рабочая частота – 300 МГц. В качестве растворителя использовался ДМСО и $CDCl_3$, в качестве внутреннего стандарта – гексаметилендисилоксан (ГМДС). Хромато-масс-спектральный анализ был выполнен на приборе «Saturn 2100 T/GC3900» («Varian»). Температуры плавления определены на приборе «MelTemp 3.0» при скорости нагрева 10 град/мин.

S-натриевая соль 6-метил- 2-тиоурацила (III). В 7 мл воды растворяют 0,42 г (10,6 ммоль) гидроксида натрия и 1,5 г (10,6 ммоль) 6-метил-2-тиоурацила. Полученную S-натриевую соль 2-тиол-6-метилпиримидин-4(3Н)-она выпаривают и перекристаллизовывают из EtOH. Выход составляет 1,7 г (99,9 %). Т. пл. 370 ºС. Спектр ЯМР ^{1}Н (ДМСО), δ, м.д.: 2,1 с (3Н, CH_3); 5,95 с (1Н, Н-5); 12,2 с (1Н, NH). Найдено: N 17,00 %. Вычислено: N 17,12 %.

2-[n-(1-адамантил)бензилсульфанил]-6-метилпиримидин-4(3Н)-он (IV) (в среде ДМФА). Смесь 3 г (21,1 ммоль) 6-метил-2-тиоурацила и 3,1 г (22,3 ммоль) карбоната калия в 40 мл ДМФА перемешивают при 70–80 ºС в течение 1 ч до образования густой массы белого цвета. Добавляют раствор 6,5 г (21,3 ммоль) *n*-(1-адамантил)бензилбромида в 10 мл ДМФА и полученную массу перемешивают при той же температуре еще 4 ч, затем охлаждают до комнатной температуры, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 80 мл холодной воды, нерастворившийся твердый остаток отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из бензола. Выход 5,2 г (67 %) в виде кристаллов белого цвета. Т. пл. 162–164 ºС. ЯМР ^{1}Н (ДМСО), δ, м. д.: 1,65–1,8 м (15 Н, адамантильные); 2,15 с (3 Н, CH_3); 4,25 с (2 Н, SCH_2); 5,95 с (1Н, Н-5); 7,2–7,4 м (4Н, ароматические); 12,5 с (1Н, NH).

2-[n-(1-адамантил)бензилсульфанил]-6-метилпиримидин-4(3H)-он (IV) (в водно-диоксановой среде). В 7 мл воды растворяют 0,42 г (10,6 ммоль) едкого натра и 1,5 г (10,6 ммоль) 6-метил-2-тиоурацила (I). К раствору добавляют 7 мл диоксана и по каплям раствор 3,3 г (10,6 ммоль) (*n*-адамантил)бензилбромида в 4,2 мл диоксана. Смесь перемешивают 15 мин при 50 ºС. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, сушат и перекристаллизовывают из бензола. Выход 2-(*n*-(1-адамантил)бензилтио)-6-метилпиримидин-4(3H)-она 2,5 г (97 %), белые кристаллы, Т. пл. 162–164 ºС. ЯМР ^{1}H (ДМСО), δ, м. д.: 1,65–1,8 м (15 H, адамантильные); 2,15 с (3 H, CH_3); 4,25 с (2 H, SCH_2); 5,95с (1H, H-5); 7,2–7,4 м (4H, ароматические); 12,5 с (1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 225 (100) $[CH_2C_6H_4Ad]^+$; 91 (13) $[CH_2C_6H_5]^+$; 135 (1) $[Ad]^+$; 260 (77) $[SCH_2C_6H_4Ad]^+$; 203 (33) $[C_{11}H_{11}N_2S]^+$; 141 (7) $[C_5H_5N_2OS]^+$; 167 (56)$[C_8H_{11}N_2S]^+$; 79 (15) $[C_4H_3N_2]^+$. Найдено: N 7,19 %. Вычислено: N 7,25 %.

2-[n-(1-адамантил)бензил]сульфанил-4-дифторметоксипиримидин (V). Раствор 0,6 г (1,6 ммоль) соединения (IV) в безводном ДМФА (15 мл) барботируют дифтор(хлор)метаном в течение 10 мин, добавили 0,45 г (8 ммоль) мелкорастертого КОН и продолжают перемешивание еще 30 минут при 80 °С, фильтруют и упаривают в вакууме, фильтруют и упаривают, остаток кристаллизуют из водного EtOH. Выход 0,43 г (65 %). Бесцветные кристаллы т. пл. 120–123 °С. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1,66–1,98 м (15 H, Ad), 2,03 с (3H, $C\underline{H}_3$), 4,31 д (2H,$SC\underline{H}2$, *J* 8,4 Гц), 6,74 с (1H, $C^5\underline{H}$), 7,22–7,31м (4H, $C^{2,3,5,6}\underline{H}$ (Ar)), 7,78 т (1H, $C\underline{H}F_2$, *J* 72 Гц). Найдено,%: N 6,73. $C_{23}H_{27}F_2N_2OS$. Вычислено,%: N 7,20.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. 2284996 РФ, МПК C 07 D 239/56 A 61 K 31/505. Способ получения 2-(*n*-(1-адамантил)бензил)тио-6-метилпиримидин-4(3H)-она / А. И. Рахимов, Е. С. Титова. – Заявл. 15.02.2005; опубл. 10.10.2006, Бюл. № 28.

2. *Денисюк, Е. С.* Синтез адамантилпроизводных 2-тио-6-метилурацила / Е. С. Денисюк, А. И. Рахимов // Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений ALICYCLE 2004: тез. докл. Междунар. науч.-техн.конф. – Самара, 2004. – С. 119.

3. *Рахимов, А. И.* Синтез адамантилпроизводных на основе 6-метил-2-тиоурацила / А. И. Рахимов, Е. С. Титова // Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений: тез. докл. Междунар. науч.-техн.конф. – Волгоград, 2008. – С. 161.

4. *Рахимов, А. И.* Особенности синтеза 2-алкил(арилалкил)тио-6-метилпиримидин-4(3H)-онов и 2-алкил(арилалкил)тио-4- алкил(арилалкил)окси-6-метилпиримидинов / А. И. Рахимов, Е. С. Титова // Журнал органической химии. – 2007. – № 1. – Т. 43. – С. 92–98.

5. *Титова, Е. С.* S- и O-анионы, генерируемые из 6-метил-2-тио-, 2-алкил(аралкил)тиоурацилов, в синтезе S-моно- и S-,O-диалкил-, бензилпроизводных: дис. … канд. хим. наук: 02.00.03: защищена 15.12.2005 / Е. С. Титова. – Волгоград, 2005. – 153 с.

6. *Рахимов, А. И.* Синтез симметричных и несимметричных S,O-дипроизводных 6-метил-2-тиоурацила / А. И. Рахимов, Е. С. Титова // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. научн. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – С. 56–62. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 8).

7. *Рахимов, А. И.* О-дифторметилирование 2-(алкилсульфанил)-6-метилпиримидин-3(4H)-онов / А. И. Рахимов, И. Ю. Каменева, Тутанджи Ширин Мазин Абрахим // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. научн. тр. № 2 (62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – С. 57–60. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 7).

A. I. Rakhimov, E. S. Titova, I. Uy. Kameneva, R. N. Saklakov

SYNTHESIS AND DIFLUOROMETHYLATION OF 2-(*p*-ADAMANTHYL)BENZYL)SULFANYL-6-METHYL-PYRIMIDIN-4(3H)-ON

Volgograd State Technical University

Abstract. It is shown that *p*-(1-adamantyl)benzylbromide reactes with sodium 6-methyl-2-thiouracil formating 2-(*p*-adamanthyl)benzyl)sulfanyl-6-methylpyrimidin-4(3H)-on and it difluoromethylated to O-difluoromethylether.

Keywords: *thiolyat anion*, S- nucleophylic substitution, difluorocarben.

УДК 544.332.2:547.5

Е. А. Зауэр

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: zea@vstu.ru

Полуэмпирическими квантово-химическими методами PM3, MINDO, AM1 и MNDO, входящими в программный пакет «MOPAC», выполнен расчет энтальпий образования алкилпроизводных адамантана. Сравнение рассчитанных значений энтальпий образования и экспериментальных данных из литературных источников показало, что при использовании метода PM3 наблюдается наилучшая корреляция, описываемая уравнениями линейной регрессии. С помощью метода PM3 и выведенных уравнений рассчитаны энтальпии образования двадцати двух алкилпроизводных адамантана в конденсированном состоянии.

Ключевые слова: энтальпия образования, алкилпроизводные адамантана, полуэмпирические квантово-химические методы.

В газовой фазе для алкилсодержащих производных адамантана установлена хорошая корреляционная связь между экспериментальными значениями теплот образования и данными, полученными с использованием полуэмпирических квантово-химических методов расчета и выведенных уравнений линейной регрессии [1].

В данной работе для адамантана (1), 1-метиладамантана (2), 2-метиладамантана (3), 2,2-диметиладамантана (4), 1,3,5-триметиладамантана (5), 1,3,5,7-тетраметиладамантана (6), 1,3-диметиладамантана (7) и 1-этиладамантана (8) проведено сравнение энтальпий образования, рассчитанных полуэмпирическими квантово-химическими методами с использованием программы «MOPAC» [1, табл. 1], с их экспериментальными значениями для конденсированного состояния [2–6].

Результаты сравнения показали, что коэффициент корреляции при использовании метода PM3 составляет 0,9888 и, следовательно, согласно предложенной Джаффе системе оценки корреляции [7], превосходно коррелирует с экспериментальными данными. При использовании метода AM1 корреляционная связь ухудшается и составляет 0,9513. Для методов MINDO и MNDO корреляция неудовлетворительная; коэффициенты корреляции имеют значения соответственно –0,9236 и –0,3880.

Поскольку использование метода PM3 обеспечивает наилучшую корреляционную связь, это позволило выбрать его в качестве основного квантово-химического метода расчета энтальпий образования алкилпроизводных адамантана в конденсированном состоянии. Экспериментальные [2–5] и рассчитанные методом PM3 [1] значения теплот образования связаны линейной функциональной зависимостью, которая описывается уравнением линейной регрессии следующего вида

$$\Delta_f Ho_{расч.} = 0{,}5806\ \Delta_f Ho_{эксп.} + 34{,}489.$$

С помощью этого уравнения для адамантана и его алкилпроизводных был выполнен пересчет вычисленных методом PM3 теплот образования с целью их приведения к экспериментальным данным. Результаты пересчета приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнение результатов расчета исправленных значений энтальпий образования в конденсированном состоянии

Номер соединения	Энтальпия образования, кДж/моль			Отклонения, кДж/моль	
	$-\Delta_f Ho_{(расч.)}$	$-\Delta_f Ho^*_{(расч.)}$	$-\Delta_f Ho_{(эксп.)}$	Δ	Δ*
1	144,94 [1]	190,24	197,2 [2] 193,3 [3] 194,1 [6]	48,36 52,26 49,16	6,96 3,06 3,86
2	171,55 [1]	236,06	242,4 [4] 239,3 [6]	70,85 67,75	6,33 3,23
3	162,80 [1]	221,00	224,5 [4] 219,6 [6]	61,70 56,80	3,50 1,40
4	177,99 [1]	247,16	256,2 [4]	78,21	9,04
5	224,40 [1]	327,09	332,3 [4]	107,9	5,21

Окончание табл. 1

Номер соединения	Энтальпия образования, кДж/моль			Отклонения, кДж/моль	
	$-\Delta_f Ho_{(расч.)}$	$-\Delta_f Ho^*_{(расч.)}$	$-\Delta_f Ho_{(эксп.)}$	Δ	Δ*
6	250,63 [1]	372,27	378,3 [4] 365,8 [6]	127,67 115,17	6,03 6,47
7	198,05 [1]	281,71	262,7 [5] 286,4[6]	64,65 88,35	19,01 4,69
8	187,71 [1]	263,90	245,7 [5]	57,99	18,20
Среднее абсолютное отклонение, кДж/моль				74,77	6,93

Примечание. $\Delta = |\Delta_f Ho_{(расч.)} - \Delta_f Ho_{(эксп.)}|$; $\Delta^* = |\Delta_f Ho^*_{(расч.)} - \Delta_f Ho_{(эксп.)}|$

Из таблицы видно, что отклонения (обозначены как Δ и Δ*) от экспериментально полученных величин значительно уменьшаются при переходе от рассчитанных квантово-химическими методами значений энтальпий образования $\Delta_f Ho_{(расч.)}$ выбранного набора соединений к исправленным $\Delta_f Ho^*_{(расч.)}$ с помощью уравнения линейной регрессии. Максимальное отклонение для конденсированного состояния составляет 19,01 кДж/моль (вместо 127 кДж/моль).

Таблица 2

Абсолютные отклонения (Δ) от экспериментальных данных для конденсированного состояния

Соединение	$-\Delta_f H^o_{(эксп.)}$, кДж/моль	Δ (кДж/моль)			
		Метод расчета			
		A. Salmon & D. Dalmazzone [8, 9]	N. Cohen [7]	E. S. Domalsky & E. D. Hearing [10]	Данная статья
1	194,1 [6]	0,5	0,4	3,1	3,86
2	239,3 [6]	2,9	13,8	9,5	3,23
3	219,6 [6]	8,7	2,2	3,3	1,40
4	256,2 [6, 3]	2,6	7,8	1,2	9,04
5	332,3 [6, 3]	10,4	43,2	43,5	5,21
6	365,8 [6]	1,1	47,0	46,5	6,47
7	286,4[6]	7,3	29,1	28,1	4,69
Среднее абсолютное отклонение, кДж/моль		4,79	20,5	19,3	4,84

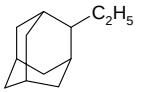
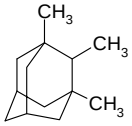
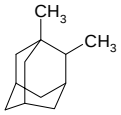
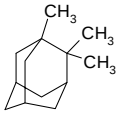
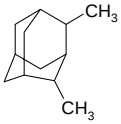
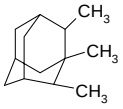
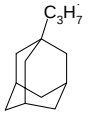
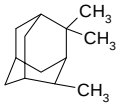
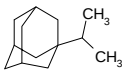
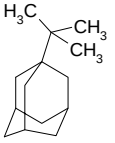
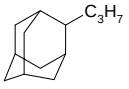
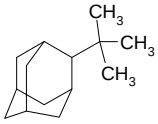
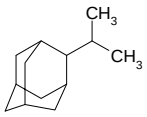
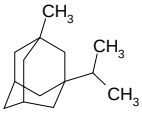
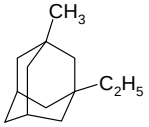
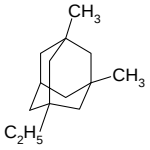
Для сравнения в табл. 2 приведены отклонения между рассчитанными по методу N. Co-hen [6], A. Salmon & D. Dalmazzone [8, 9] и E.S. Domalski & E. D. Hearing [10] теплотами образования алкилпроизводных адамантана и их экспериментальными значениями для конденсированного состояния. Из таблицы видно, что средние значения абсолютных отклонений, полученных в данной работе с использованием метода PM3 с последующим пересчетом по уравнению линейной регрессии для конденсированного состояния, находятся на уровне отклонений, полученных в работах [8, 9].

Следовательно, можно сказать, что определение теплот образования соединений алкиладамантанового ряда с помощью квантово-химических расчетов в программе «MOPAC» (PM3) с последующей коррекцией с экспериментальными данными дает результаты, сравнимые с A. Salmon & D. Dalmazzone [8, 9], и в четыре раза лучше, чем с использованием метода аддитивных групповых вкладов Бенсона-Коэна [6] и метода E.S. Domalski & E. D. Hearing [10], и, следовательно, может быть использовано для предсказания энтальпий образования соединений данной группы.

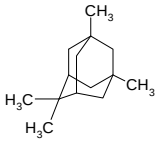
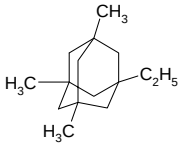
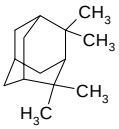
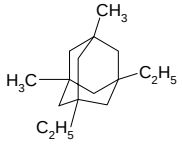
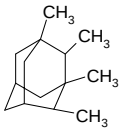
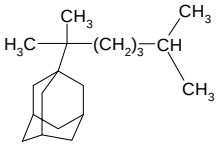
В табл. 3 представлены теплоты образования в конденсированном состоянии для двадцати двух алкилпроизводных адамантана, рассчитанные PM3-методом и скорректированные с помощью уравнения линейной регрессии.

Таблица 3

Результаты расчета энтальпий образования алкилпроизводных адамантана в конденсированном состоянии (метод РМ3)

№ п/п	Соединение	Энтальпия образования, кДж/моль		№ п/п	Соединение	Энтальпия образования, кДж/моль	
		$-\Delta_f Ho_{(расч.)}$	$-\Delta_f Ho^*_{(расч.)}$			$-\Delta_f Ho_{(расч.)}$	$-\Delta_f Ho^*_{(расч.)}$
1.	2-этиладамантан 	184,40	258,21	9.	1,2,3-триметил-адамантан 	207,89	298,67
2.	1,2-диметиладамантан 	184,42	258,24	10.	1,2,2-триметил-адамантан 	198,19	281,96
3.	2,4-диметиладамантан 	179,96	250,56	11.	2,3,4-триметил-адамантан 	198,1	281,81
4.	1-пропиладамантан 	210,06	302,40	12.	2,2,4-триметиладамантан 	188,32	264,96
5.	1-изопропил-адамантан 	204,80	293,34	13.	1-трет-бутиладамантан 	222,36	323,59
6.	2-пропиладамантан 	207,03	297,19	14.	2-трет-бутиладамантан 	218,52	316,98
7.	2-изопропил-адамантан 	185,92	260,83	15.	1-метил-3-изопро-пиладамантан 	231,57	339,45
8.	1-метил-3-этил-адамантан 	214,16	3009,47	16.	1,3-диметил-5-этиладамантан 	240,53	354,88

Окончание табл. 3

№ п/п	Соединение	Энтальпия образования, кДж/моль		№ п/п	Соединение	Энтальпия образования, кДж/моль	
		$-\Delta_f Ho_{(расч.)}$	$-\Delta_f Ho^*_{(расч.)}$			$-\Delta_f Ho_{(расч.)}$	$-\Delta_f Ho^*_{(расч.)}$
17.	1,3,6,6-тетраметил-адамантан 	224,65	327,53	20.	1,3,5-триметил-7-этиладамантан 	266,73	400,01
18.	2,2,4,4-тетраметил-адамантан 	197,68	281,08	21.	1,3-диметил-5,7-диэтиладамантан 	282,78	427,65
19.	1,2,3,4-тетраметил-адамантан 	222,91	324,54	22.	2-(1-адамантил)-2,6-диметилгептан 	302,51	461,64

Таким образом, в данной работе установлена хорошая корреляция между значениями энтальпий образования алкилпроизводных адамантана, экспериментально полученными и вычисленными с помощью полуэмпирического квантово-химического метода PM3, позволяющая рекомендовать его для термохимических расчетов соединений этого класса. Установлено уравнение линейной регрессии, описывающее связь между рассчитанными и экспериментальными значениями теплот образования, позволяющими скорректировать результаты квантово-химических расчетов, максимально приблизив их к экспериментальным значениям. С помощью этого метода и с использованием полученного уравнения линейной регрессии рассчитаны энтальпии образования двадцати двух алкилпроизводных адамантана в конденсированном состоянии

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Зауэр, Е. А.* Энтальпии образования алкилпроизводных адамантана / Е. А. Зауэр, О. А. Зауэр // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80. – № 8. – С. 1365–1369.

2. Химическая энциклопедия. – Т. 1. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – С. 29–30.

3. *Мирошниченко, Е. А.* Энергетические свойства производных адамантана / Е. А. Мирошниченко, В. П. Лебедев, Ю. Н. Матюшин // Доклады Академии Наук. – 2002. – Т. 382. – № 4. – С. 497–499.

4. *Багрий, Е. И.* Адамантаны: получение, свойства, применение / Е. И. Багрий. – М.: Наука, 1989. – 264 с.

5. *Melkhanova. S. V.* The standard molar enthalpies of formation of some alkyladamantanes / S. V. Melkhanova, S. M. Pimenova, V. P. Kolesov, A. A. Pimerzin, V. S. Sarkisova // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2000. – Vol. 32, 10. – P. 1311–1317.

6. *Cohen, N.* Revised Group Additivity Values for Enthalpies of Formation (at 298 K) of Carbon–Hydrogen and Carbon–Hydrogen–Oxygen Compounds / N. Cohen // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1996. – Vol. 25, 6. – November. – P. 1411–1481.

7. *Жданов, Ю. А.* Корреляционный анализ в органической химии / Ю. А. Жданов, В. И. Минкин. – Ростов-на-Дону: Издательство Ростовского ун-та, 1966. – С. 19.

8. *Salmon, A.* Prediction of Enthalpy of Formation in the Solid State (at 298.15 K) using Second-Order Group Contributions. Part 1. Carbon-Hydrogen and Carbon-Hydrogen-Oxygen Compounds / A. Salmon, D. Dalmazzone // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2006. – Vol. 35, 3. – P. 1443–1457.

9. *Salmon, A.* Prediction of Enthalpy of Formation in the Solid State (at 298.15 K) Using Second-Order Group Contributions. Part 2: Carbon-Hydrogen, Carbon-Hydrogen-Oxygen, and Carbon-Hydrogen-Nitrogen-Oxygen Compounds / A. Salmon, D. Dalmazzone // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2007. – Vol. 36, 1. – P. 19–58.

10. *Domalski, E. S.* Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H-N-O-S-Halogen Compounds at 298.15 K / E. S. Domalski, E. D. Hearing // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1993. – Vol. 22, 4. – P. 805–1159.

E. A. Zauer

ENTHALPY OF FORMATION OF ADAMANTANE ALKYL DERIVATIVES IN THE CONDENSED STATE

Volgograd State Technical University

Abstract. The enthalpies of formation of adamantane alkyl derivatives were calculated by the semiempirical quantum chemical methods PM3, MINDO, AM1 and MNDO of the MOPAC software package. Comparison of the calculated values with the experimental data for the condensed state showed that the best correlation gave the PM3 method. Using this method and linear regression equation derived by us we calculated enthalpies of formation in the condensed state of twenty-two alkyl derivatives of adamantine.

Keywords: the enthalpies of formation, alkyl derivatives of adamantine, the semiempirical quantum chemical methods.

УДК 547.241.298.2.057

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СН-КИСЛОТНЫХ С-ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ АЦЕТАМИДИНОВ С ТРИМЕТИЛХЛОРСИЛАНОМ

Волгоградский государственный технический университет

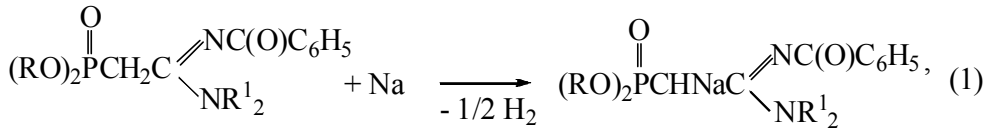
E-mail: tons@vstu.ru

Исследовано взаимодействие натриевых производных С-фосфорилированных ацетамидинов с триметилхлорсиланом. Реакции протекают селективно в мягких условиях с образованием силилированных производных ацетамидинов. На основе СН-кислотных свойств С-фосфорилированных ацетамидинов разработан удобный метод синтеза нового типа фосфор-кремнийорганических амидинов.

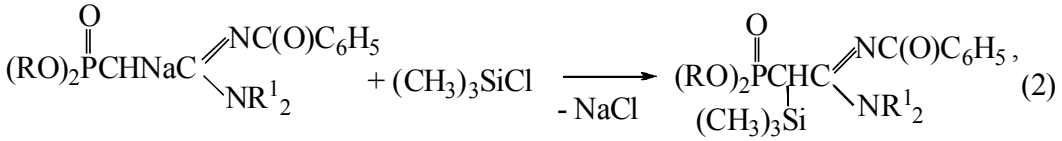
Ключевые слова: С-фосфорилированные ацетамидины, силилированные ацетамидины, СН-кислотные свойства, силилирование.

Биологическая активность фосфорорганических соединений известна давно. Ежегодно среди этих соединений находят все новые и новые классы веществ, обладающие той или иной биологической активностью. Наиболее широко биологически активные фосфорорганические соединения применяются в сельском хозяйстве в качестве пестицидов, а также находят применение и в медицине для лечения многих заболеваний [1, 2, 3].

Данная работа является продолжением исследований реакций амидинов, основанных на использовании СН-кислотных свойств активированной метиленовой группы [4, 5]. Как известно из литературы, реакции силилирования используются для получения различных лекарственных средств, антибиотиков [6]. Для расширения спектра применения С-фосфорилированных ацетамидинов авторами была проведена реакция силилирования по метиленовой группе с триметилхлорсиланом.



(1)



(2)

где R= i-C_3H_7, C_4H_9;

Натриевые производные получали действием металлического натрия на С-фосфорилированные ацетамидины в среде диоксана. Реакцию (1) проводили при нагревании до 40–50 ºС и интенсивном перемешивании до полного превращения натрия. Так как выход натриевого

производного является близким к количественному, то вторую стадию процесса – силилирование (2) проводили без выделения натриевого производного. Для этого в реакционную массу, полученную вышеописанным способом, при перемешивании и температуре 20÷30 ºС добавляли по каплям расчетное количество триметилхлорсилана в растворителе. После добавления триметилхлорсилана для завершения процесса температуру повышали до 50 ºС и вели перемешивание в течение 3 часов. Мольное соотношение – натрий:С-фосфорилированный ацетамидин: триметилхлорсилан =1:1:1÷1.1. Для выделения целевого вещества реакционную массу охлаждали до температуры 20÷30 ºС, хлорид натрия отделяли фильтрованием, растворитель удаляли отгонкой в вакууме. Выход продуктов реакции составил более 80 %. Целевыми соединениями реакции силилирования являются N^1,N^1-диалкил-N^2-бензоил(2-три-ме-тилсилил-2-диалкоксифосфорил)ацет-амидины.

Очистку полученных соединений проводили методом колоночной адсорбционной хроматографии на силикагеле марки μLC 5/40, элюент хлороформ : диэтиловый эфир : гексан = 1:2:1(об.). Идентификацию синтезированных соединений проводили по данным элементного анализа, молекулярной рефракции, определения молекулярной массы (по методу Раста), ИК- и ПМР-спектроскопии.

Синтезированные соединения представляют собой вязкие светло-оранжевые жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях(диоксан, ацетон) 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 силилированных ацетамидинов с высокой вероятностью прогнозируется: противовоспалительная, противоопухолевая, фунгицидная активности; а также возможно использование их в качестве маточного релаксанта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N^1,N^1-дибутил-N^2-бензоил(2-триметилсилил-2-дибутоксифосфо-рил)ацетамидин. К раствору 2 г (0,0043 моль) N^1,N^1-дибутил-N^2-бензоил(дибутоксифосфорил)ацетамидина в 4 мл безводного диоксана при перемешивании и температуре 20÷30 °С прибавляют небольшими порциями 0,1 г (0,0043 моль) натрия. Реакционную массу перемешивают до полного превращения натрия. К раствору полученного натриевого производного ацетамидина при перемешивании и температуре 20÷30 ºС добавляют по каплям 0,34 г (0,0047 моль) триметилхлорсилана в 2 мл диоксана. Мольное соотношение N^1,N^1-дибутил-N^2-бензоил(дибутоксифосфо-рил)ацетамидин : натрий : триметилхлорсилан = 1: 1: 1.1. Температуру реакционной массы повышают до 50 °С и перемешивают в течение 3 часов. Соль хлорида натрия отделяют фильтрованием, растворитель удаляют отгонкой в вакууме (при 15–20 гПа), остаток вакуумируют в течение 1 часа при 50 °С и 2–4 гПа. Выход 1,9 г (82 %). Очистку осуществляют методом колоночной адсорбционной хроматографии на силикагеле марки μLC 5/40, элюент хлороформ : диэтиловый эфир : гексан = 1:2:1(об.). Получают 1,9 г N^1,N^1-дибутил-N^2-бензоил(2-триметилсилил-2-дибутоксифосфорил)ацет-амидина. Выход 82 %. n_D^{20} 1,4775, d_4^{20} 1,0080. MR_D 153,24, выч. 152,99. M_r 528, найдено 524. Найдено, %: N 5,33, P 5,59. $C_{28}H_{41}O_4N_2PSi$. Вычислено, %: N 5,19, P 5,75 .

Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), м.д.: 0 с (9H, CH_3Si); 0,75 т (12H, CH_3); 1,21 м (16H, CH_2); 2,77 д (1H, CHP); 3,47 т (4H, NCH_2); 3,68 м (4H, CH_2O); 7,18 м (5H, C_6H_5).

ИК-спектр, ν, $см^{-1}$: 748, 856–892(C-Si); 982–1066 (POC); 1222 (P=O); 1610 (C═══C); 1654 (C=N); 1720 (C=O).

N^1,N^1-дипропил-N^2-бензоил(2-триметилсилил-2-диизопропокси-фосфорил)ацетамидин. Синтезировали аналогично из 2 г (0,0048 моль) N^1,N^1- дипропил -N^2-бензоил-(диизопропоксифосфорил)ацетамидина, 0,11 г (0,0048 моль) натрия и 0,53 г (0,0052 моль) триметилхлорсилана. Мольное соотношение N^1,N^1- дипропил-N^2-бензоил-(диизопропоксифосфорил)-ацетамидин : натрий : триметилхлорсилан= 1: 1: 1,08. Получают 1,6 г N^1,N^1-дипропил-N^2-бензоил(2-триметилсилил-2-диизопропоксифосфорил)-ацетамидина. Выход 86 %. n_D^{20} 1,4517, d_4^{20} 1,0017. MR_D, 137,12 выч. 136,53. M_r 434, найдено 431. Найдено, %: N 6,35, P 7,12. $C_{20}H_{43}O_4N_2PSi$. Вычислено, %: N 6,17, P 6,83 .

Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), м.д.: 0 с (9H, CH_3Si); 0,94 д (12H, CH_3); 1,03 т (6H, CH_3); 1,1 м (4H, CH_2); 2,77 д (1H, CHP); 3,46 т (4H, NCH_2); 3,97 м (2H, CH_2OP); 7,25 м (5H, C_6H_5);

ИК-спектр, ν, $см^{-1}$: 784, 838-856(C-Si); 964–1030 (POC); 1228 (P=O); 1600 (C═══C); 1654 (C=N); 1720 (C=O).

N^1,N^1-диэтил-N^2-бензоил(2-триметилсилил-2-дибутоксифосфо-рил)ацетамидин. Синтезировали аналогично из 1,60 г (0,0039 моль)

N^1,N^1-диэтил-N^2-бензоил-(дибутоксифосфорил)-ацетамидина, 0,09 г (0,0039 моль) натрия и 0,42 г (0,0039 моль) триметилхлорсилана. Мольное соотношение N^1,N^1-диэтил-N^2-бензоил-(дибутоксифосфорил)ацетамидин : натрий : триметилхлорсилан = 1: 1: 1. Получают 1,6 г N^1,N^1-диэтил-N^2-бензоил(2-триметилхлорсилил-2-дибутоксифосфорил)ацетамидина. Выход 85 %. n_D^{20} 1,4881, d_4^{20} 1,0060. MR_D 137,11, выч. 136,49. M_r 470, найдено 464. Найдено, %: N 5,64, P 6,31. $C_{23}H_{43}O_4N_2PSi$. Вычислено, %: N 5,81, P 6,43.

Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), м.д.: 0 с (9H, CH_3Si); 1,04 т (12H, CH_3); 1,37 м (8H, CH_2); 2,77 д (1H, CHP); 3,55 к (4H, NCH_2); 3,89 м (4H, CH_2OP); 7,33 м (5H,C_6H_5).

ИК-спектр, ν, $см^{-1}$: 784, 832–844(C-Si); 1030–1066 (POC); 1233 (P=O); 1590 (C⎓C); 1654 (C=N); 1720 (C=O).

N^1,N^1-диэтил-N^2-бензоил(2-триметилсилил-2-диизопропоксифосфо-рил)ацетамидин. Синтезировали аналогично из 1,40 г (0,0037 моль) N^1,N^1-диэтил-N^2-бензоил-(диизопропоксифосфорил)ацетамидина, 0,084 г (0,0037 моль) натрия и 0,42 г (0,0038 моль) триметилхлорсилана. Мольное соотношение N^1,N^1-диэтил-N^2-бензоил-(диизопропоксифосфорил)ацетамидин : натрий : триметилхлорсилан = 1: 1: 1.05. Получают 1,5 г N^1,N^1-диэтил-N^2-бензоил(2-триметилсилил-2-диизопропоксифосфорил)ацетамидина. Выход 86 %. n_D^{20}1,4685, d_4^{20}1,0326, MR_D 130,61, выч. 129,83. M_r 454, найдено 451. Найдено, %: N 6,45, P 7,23. $C_{22}H_{39}O_4N_2PSi$. Вычислено, %: N 6,39, P 7,08.

Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), м.д.: 0 с (9H, CH_3Si); 0,93 д (12H, CH_3); 1,05 т (6H, CH_3); 1,27 м (16H, CH_2); 2,77 д (1H, CHP); 3,23 к (4H, NCH_2); 4,65 м (2H, CHOP); 7,30 м (5H, C_6H_5).

ИК-спектр, ν, $см^{-1}$: 790, 820–838(C-Si); 988–1030 (POC); 1228 (P=O); 1654 (C=N); 1720 (C=O); 1594 (C⎓C).

N^1-морфолино-N^2-бензоил-(2-триметилсилил-2-диизопропоксифос-форил)ацетамидин. Синтезировали аналогично из 1,70 г (0,0043 моль) N^1 –морфолино -N^2-бензоил-(диизопропоксифосфорил)ацетамидина, 0,099 г (0,0043 моль) натрия и 0,48 г (0,0046 моль) триметилхлорсилан. Мольное соотношение N^1,N^1-диэтил-N^2-бензоил-(диизопропоксифосфорил)ацет-амидин : натрий : триметилхлорсилан = 1: 1: 1,07. Получают 1,9 г N^1-морфолино-N^2-бензоил-(2-триметилсилил-2-диизопропоксифосфорил)-ацетамидин. Выход 87 %. n_D^{20} 1,4965, d_4^{20} 1,0409. MR_D 133,54, выч. 132,75. M_r 468, найдено 464. Найдено, %: N 6,31, P 6,95. $C_{22}H_{37}O_5N_2PSi$. Вычислено, %: N 6,19, P 6,86.

Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), м.д.: 0 с (9H, CH_3Si); 1,07 д (12H, CH_3); 2,73 д (1H, CHP); 3,23 т (4H, NCH_2); 3,57 т (4H, CH_2O); 4,67 м (2H, POCH); 7,29 м (5H, C_6H_5).

ИК-спектр, ν, $см^{-1}$: 760, 838–856(C-Si); 1000–1030 (POC); 1230 (P=O); 1666 (C=N); 1720 (C=O); 1594 (C⎓C).

ЯМР 1H-спектры регистрировали на спектрометре «Varian Mercury 300 BB», рабочая частота – 300 МГц, растворитель – четыреххлористый углерод.

ИК-спектры сняты на приборе «SPECORD M 82». Спектры жидких веществ снимались в тонком слое.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Мельников, Н. Н.* Пестициды. Химия, технология и применение / Н. Н. Мельников. – М.: Химия, 1987. – 712 с.

2. *Пурдела, Д.* Химия органических соединений фосфора / Д. Пурдела [и др.]; пер. с рум. Е. И. Гринштейна; под ред. М. И. Кабачника. – М.: Химия, 1972. – 752 с.

3. *Шишкин, В. Е.* Фунгицидная активность фосфорилированных имидатов / В. Е. Шишкин [и др.] // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 5(31) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – С. 62–65. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 4).

4. Пат. 2334753 РФ, МПК C 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. – заявл. 08.06.07; опубл. 27.09.08. Бюл. № 3.

5. *Шишкин, В. Е.* Синтез С-фосфорилированных ацетамидинов, содержащих СН-кислотную метиленовую группу / В. Е. Шишкин. [и др.] // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80. – № 1. – С. 64–68.

6. Пат. 46640910 USA МПК C 07 17/08. Erythromycin a silylated compounds and method of use / H. Faubl, R. G. Stein. – заявл. 12.11.85; опубл. 3.02.87.

V. *E. Shishkin, E. V. Mednikov, U. V. Popov, M. A. Shevchenko, O. V. Anishenko, E.V. Gurba, John Blessed Emenka*

ANALYSIS OF INTERACTION OF CH-ACIDITY C-PHOSPHORYLATED ACETAMIDINES WITH TRIMETHYLSILYL CHLORIDE

Volgograd State Technical University

Abstract. Interaction of sodium derivatives of C-phosphorylated acetamidines with trimethylsilyl chloride has been studied. The reactions occur in moderate conditions with the formation of silylated derivatives acetamidines. Based on the CH-acid properties of C-phosphorylated acetamidines developed a convenient method for synthesizing a new type of phosphorus-silicon-amidines.

Keywords: C-phosphorylated acetamidines, silylated acetamidines, CH-acidic properties, silylation.

УДК 678.049.4

Ю. В. Попов, Ю. Л. Зотов, Н. А. Бутакова, Е. Ю. Глинская, С. Б. Таловеров, Е. К. Захарова

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МАТЕРИАЛА ПОВЕРХНОСТИ РЕАКТОРА НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРПАРАФИНА ХП-30 ВОЗДУХОМ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: ylzotov@mail.ru

Статья посвящена изучению влияния материала поверхности реактора, контактирующей с реакционной массой, на процесс окисления хлорпарафина ХП-30 воздухом в присутствии катализатора стеарата кобальта.

Показано, что титан, в отличие от стали, является материалом, инертным к окислению хлорпарафина ХП-30 воздухом, и рекомендован для изготовления поверхности реактора окисления хлорпарафина ХП-30 воздухом.

Ключевые слова: окисление хлорпарафина ХП-30, пластифицирующие добавки, титановый реактор, влияние стали.

Хлорпарафин ХП-30 широко используется в промышленности тяжелого органического синтеза как вторичный пластификатор для полимеров на основе ПВХ, придавая им ряд полезных свойств. Он отличается низкой токсичностью и низкой горючестью, низкой стоимостью и доступностью сырья для его производства.

Хлорпарафины ограниченно совместимы с ПВХ, что не позволяет использовать их в качестве пластификаторов без присутствия в ПВХ композиции первичного пластификатора, например ДОФ. Уменьшение доли диоктилфталата за счет увеличения содержания хлорпарафиновой части снижает токсичность и уменьшает стоимость получаемых пластикатов.

Одним из путей улучшения совместимости хлорпарафинов с полимерами является дополнительная функционализация хлорпарафинов, а именно введение в молекулу хлорпарафина сложноэфирных групп, так как наиболее распространенные первичные пластификаторы являются сложными эфирами.

Авторами разработан технологичный способ окисления хлорпарафина ХП-30 воздухом в присутствии стеарата кобальта, позволяющий получать смесь сложных эфиров и кислот в среде исходного хлорпарафина [1]. А также запатентован способ получения пластифицирующих добавок азеотропной этерификацией кислот, полученных в результате окисления хлорпарафина ХП-30, в среде исходного хлорпарафина и других продуктов окисления [2].

Поскольку исследование процесса окисления хлорпарафина ХП-30 направлено на разработку промышленного метода получения многотоннажных пластифицирующих добавок, важным является изучение влияние возможных материалов поверхности промышленных реакторов, контактирующей с реакционной массой.

В связи с тем, что процесс окисления изучен в лабораторных условиях в стеклянном реакторе, в промышленных условиях для создания адекватных условий можно использовать внутреннюю поверхность реактора, покрытую эмалью. Однако эмалированные реакторы имеют ряд известных недостатков.

Окисление хлорпарафина ХП-30 воздухом в стеклянном реакторепроводится в течение 25 ч в следующих условиях:расход воздуха 6 л/мин на 1 кг хлорпарафина ХП-30, температура первые 2 часа поддерживается 115 ºС, затем снижается до 105 ºС,концентрация катализатора 8,5 % (0, 8 % в пересчете на кобальт). Конечное кислотное число составляет 45 мг КОН/ г реакционной массы. Поэтому немаловажно подобрать металл для изготовления поверхности реактора, который будет таким же инертным к процессу каталитического окисления, как стекло.

С целью выявления влияния материала реактора на процесс окисления хлорпарафина ХП-30 была проведена серия однофакторных экспериментов с варьированием только материала реактора: стекло, титан, сталь, поскольку сталь является самым распространенным и доступным конструкционным материалом.

В литературе нет сведений об окислении в титановых реакторах. Выбор титанового реактора продиктован прежде всего тем, что титан является коррозионно-стойким материалом, а это необходимо, так как при окислении хлорированных углеводородов не исключается возможность выделения хлористого водорода (по этой причине из списка испытуемых материалов сразу был исключен алюминий).

Схема ректора представлена на рис. 1. В данном реакторе были проведены серии синтезов в описанных выше условиях для стеклянных реакторов при оптимальной концентрации катализатора 0,8 % (масс.) в пересчете на кобальт.

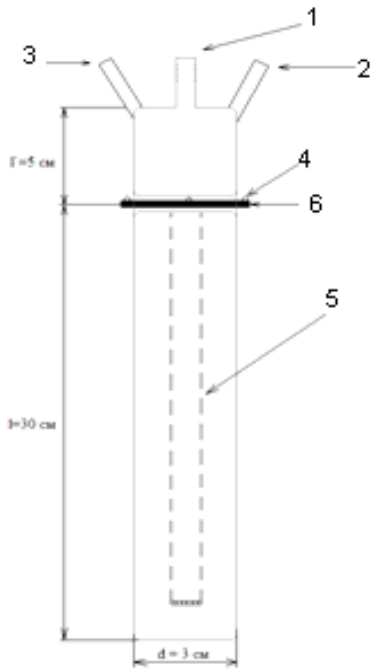


Рис. 1. Схема титанового реактора для окисления жидких хлорированных углеводородов воздухом:
1 – штуцер для подачи воздуха; *2* – штуцер для отбора проб; *3* – штуцер для присоединения холодильника; *4* – крепежные болты; *5* – барботер; *6* – паранитовая прокладка

Для выявления влияния стали на процесс окисления в стеклянный реактор поместили пластинки из нержавеющей стали (марка Х18Н10Т). Поскольку основным металлом, входящим в состав нержавеющей стали, является железо, то для подтверждения его влияния на процесс окисления хлорпарафина ХП-30 также испытывались пластинки из стали марки Ст3.

Исходя из целей исследования – получения хлорированных высших карбоновых кислот, в качестве контролируемого параметра процесса окисления хлорпарафинов выбрано изменение кислотного числа во времени, которое отображает процесс окисления хлорпарафинов в кислоты.

По результатам экспериментов построены кривые накопления кислотного числа во времени (рис. 2), рассчитаны средние скорости накопления кислотного числа за 25 ч для каждого опыта, результаты представлены в табл. 1.

Из представленных данных видно, что по показателю изменения кислотного числа окисление в титановом реакторе не отличается от окисления в стеклянном реакторе. Визуальная оценка изменения окраски катализатора и органолептических свойств оксидата также подтверждает, что окисление в титановом и стеклянном реакторах идентичны. Таким образом, титан является инертным материалом по отношению к процессу окисления хлорпарафина ХП-30 воздухом.

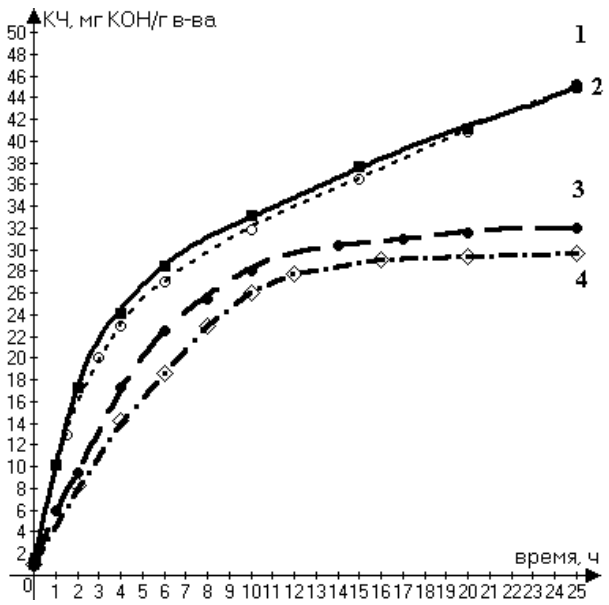


Рис. 2. Влияние материала реактора на окисление хлорпарафина ХП-30:
1 – стекло; *2* – титан; *3* – нержавеющая сталь; *4* – сталь марки Ст3

Таблица 1

Средние скорости накопления кислотного числа за 25 ч в реакторах из различных материалов

Материал реактора	Средняя скорость накопления кислотногочисла, мг КОН/ г в-ва
Стекло	1,84
Титан	1,84
Нержавеющая сталь	1,28
Сталь Ст3	1,19

Сталь оказывает значительное влияние на изучаемый процесс. Из графиков видно, что скорость накопления кислотного числа в присутствии стали ниже, к тому же через 10 ч окисления образование кислот заканчивается.

Такое отличие в скорости накопления кислотного числа в реакторе из стали (Ст3 и Х18Н10Т) можно объяснить влиянием ионов железа, так как железо относится к металлам переменной валентности, которые проявляют каталитическую активность в процессах окисления и осмоления [3, 4]. По всей видимости, присутствие ионов железа изменяет направление пути окисления исследуемого хлорпарафина.

Оксидат, полученный в реакторе из стали (Ст3иХ18Н10Т), имеет темно-коричневый цвет. Возможным объяснением может служить протекание процессов образования смолистых соединений, которые способны сильно затормозить или остановить процесс окисления [5].

Изучен функционально-групповой состав оксидатов, полученных в данных экспериментах. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Функционально-групповой состав оксидатов, полученных в реакторах из различных материалов

Состав оксидатов	Стекло	Титан	Сталь
Кислоты, мг КОН/ г в-ва	45	43	32
Сложные эфиры и др. омыляемые, мг КОН/ г в-ва	40	40	22
Карбонильные соединения, мг КОН/ г в-ва	15	15	13

Из таблицы видно, что функционально-групповой состав в титановом и стеклянном реакторах практически не отличается, в стальном реакторе образуется меньше функциональных соединений, видимо, процесс идет в сторону образования смолистых веществ.

Таким образом, для материала поверхности реактора из изученных вариантов можно рекомендовать титан, поскольку он инертен к процессу окисления хлорпарафина ХП-30. Использование титана при изготовлении реактора возможно,например,в виде применения биметалла, когда с реакционной массой контактирует титановый слой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. 2312098 РФ, МПК C 07 C 53/19, C 07 C 51/215, C 07 C 51/225. Способ получения высших жирных хлорированных кислот / Ю. Л. Зотов [и др.]. – Заявл. 20.09.06; опубл. 10.12.07. БЮЛ. № 34.

2. Пат. № 2323234 РФ, МПК C 08 L 27/00, C 08 K 13/02. Полимерная композиция для изделий / Ю. Л. Зотов. – Заявл. 09.01.07; опубл. 27.04.08. БЮЛ. №12.

3. *Franz, G.*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. 14 of 25 / G. Franz, R.A. Sheldon. – New York: Academic Press, 2007. – 561 p.

4. *Эмануэль, Н. М.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н. М. Эмануэль. – М.: Наука, 1965. – 362 с.

5. *Заиков, Г. Е.* Тормозящее действие смолообразных продуктов на процесс жидкофазного окисления н. бутана / Г. Е. Заиков, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль // Нефтехимия. – 1965. – № 5. – С. 53.

Y. V. Popov, Y. L. Zotov, N. A. Butakova, E. Y. Glinskaya, S. B. Taloverov, E. K. Zakharova

INVESTIGATION OF REACTOR SURFACE MATERIAL INFLUENCE ON THE PROCESS O F CHLOROPARAFFIN CHP-30 OXIDATION

Volgograd State Technical University

Abstract. The article is dedicated to investigation of the influence of reactor surface material, which contacts with reaction medium, on the process of chloroparaffin CHP-30 oxidation with air in the presence of cobalt stearate as a catalyst.

Thisindicatedthattitaniumisinert to chloroparaffin CHP-30 oxidation as opposed to steel. And we can recommend titanium to be used for making reactor surface for chloroparaffin oxidation from.

Keywords: chloroparaffin CHP-30oxidation, plasticizing additives, titanium reactor, steel influence.

УДК 678.049.4

Ю. Л. Зотов, Н. А. Бутакова, В. М. Волчков, Н. В. Асанова, Е. Ю. Глинская, С. Б. Таловеров, Е. К. Захарова

СХЕМА ПРЕВРАЩЕНИЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРПАРАФИНА ХП-30 ВОЗДУХОМ В ПРИСУТСТВИИ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: ylzotov@mail.ru

На основании экспериментальных данных об изменении концентрации функциональных соединений в процессе окисления хлорпарафина ХП-30 воздухом предложена гипотеза о схеме превращения хлорпарафина ХП-30. Рассчитанная кинетическая модель процесса подтвердила гипотезу о схеме превращения.

Ключевые слова: окисление хлорпарафина ХП-30, концентрация функциональных соединений, схема превращения, кинетическая модель.

Процесс окисления хлорпарафина ХП-30 представляет практический интерес с точки зрения разработки технологичного способа его модификации. Это позволяет улучшить совместимость хлорпарафина, являющегося вторичным пластификатором, с поливинилхлоридом. Известно, что на основе продуктов окисления хлорпарафина ХП-30 можно получить эффектив-

ные многофункциональные добавки для ПВХ. Авторами разработан технологичный способ получения продуктов окисления хлорпарафина ХП-30 [1, 2] и получены эффективные добавки для ПВХ-композиции [3–5].

В литературе нет сведений о закономерностях превращения высших хлорированных углеводородов в процессе окисления.

Ранее [6] сообщалось о функционально-групповом составе оксидатов, полученных при окислении хлорпарафина ХП-30 воздухом в течение 20 часов в присутствии соединений кобальта.

Для контроля протекания процесса окисления хлорпарафина ХП-30 воздухом в присутствии стеарата кобальта, на основании экспериментально полученной зависимости концентрации функциональных соединений от времени, выдвинута гипотеза о схеме превращения хлорпарафина ХП-30 и составлена формализованная схема последовательных и параллельных реакций, где А – реакционноспособные углеводороды, входящие в состав хлорпарафина ХП-30, В – гидропероксиды, С – спирты, D – кетоны, Е – карбоновые кислоты, F – сложные эфиры.

$$\begin{aligned} &A \xrightarrow{k1} B \xrightarrow{k2} C \xrightarrow{k3} D \xrightarrow{k5} E \\ &B \xrightarrow{k4} E \\ &C + E \xrightarrow{k6} F \end{aligned} \quad , \quad (1)$$

что соответствует системе кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= -k1 \cdot C_A & C_A(0) &= 155 \\ \frac{dC_B}{dt} &= k1 \cdot C_A - k2 \cdot C_B - k4 \cdot C_B & C_B(0) &= 0 \\ \frac{dC_C}{dt} &= k2 \cdot C_B - k3 \cdot C_C - k6 \cdot C_C \cdot C_E & C_C(0) &= 0 \\ \frac{dC_D}{dt} &= k3 \cdot C_C - k5 \cdot C_D & C_E(0) &= 0 \\ \frac{dC_E}{dt} &= k5 \cdot C_D + k4 \cdot C_B - k6 \cdot C_C \cdot C_E & C_B(0) &= 0 \\ \frac{dC_F}{dt} &= 2k8 \cdot C_C \cdot C_E & C_C(0) &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Требуется подобрать константы скоростей реакций $k1, k2, k3, k4, k5, k6$, при которых решение системы (2), определяемое концентрациями $C_A(k1,k2,k3,k4,k5,k6,t)$, $C_B(k1,k2,k3,k4,k5,k6,t)$ $C_C(k1,k2,k3,k4,k5,k6,t)$, $C_D(k1,k2,k3,k4,k5,k6,t)$, $C_E(k1,k2,k3,k4,k5,k6,t)$ $C_F(k1,k2,k3,k4,k5,k6,t)$, наилучшим образом соответствует экспериментальным данным. Стандартный подход к решению такой задачи соответствует минимизации суммы квадратов отклонений расчетных и экспериментальных данных. Поскольку в процессе проведения экспериментов были определены концентрации веществ *B,C,D,E* и *F*, то сумма квадратов отклонений, которая подлежит минимизации, составляется по следующим веществам:

$$\min(SB + SC + SD + SE + SF)$$

$$\begin{aligned} SB(k1,k2,k3,k4,k5,k6) &= \sum_{i=1}^{N}\left[\left(C_B^{эксп}\right)_i - C_B\left(k1,k2,k3,k4,k5,k6,t_i^{эксп}\right)\right]^2 \\ SC(k1,k2,k3,k4,k5,k6) &= \sum_{j=1}^{N}\left[\left(C_C^{эксп}\right)_j - C_C\left(k1,k2,k3,k4,k5,k6,t_j^{эксп}\right)\right]^2 \\ SD(k1,k2,k3,k4,k5,k6) &= \sum_{k=1}^{N}\left[\left(C_D^{эксп}\right)_k - C_D\left(k1,k2,k3,k4,k5,k6,t_k^{эксп}\right)\right]^2 \\ SE(k1,k2,k3,k4,k5,k6) &= \sum_{l=1}^{N}\left[\left(C_E^{эксп}\right)_l - C_E\left(k1,k2,k3,k4,k5,k6,t_l^{эксп}\right)\right]^2 \\ SF(k1,k2,k3,k4,k5,k6) &= \sum_{m=1}^{N}\left[\left(C_F^{эксп}\right)_m - C_F\left(k1,k2,k3,k4,k5,k6,t_m^{эксп}\right)\right]^2, \end{aligned} \quad (3)$$

где N – число экспериментальных точек; $\left(C_B^{эксп}\right)_i$, $\left(C_C^{эксп}\right)_j$, $\left(C_D^{эксп}\right)_k$, $\left(C_E^{эксп}\right)_l$, $\left(C_F^{эксп}\right)_m$ – экспериментальные значения концентраций вещества B,C,D,E,F, измеренные в моменты времени $t_i^{эксп}$, $t_j^{эксп}$, $t_k^{эксп}$, $t_l^{эксп}$ и $t_m^{эксп}$.

Поскольку масштаб величины концентрации вещества В отличается от остальных концентраций примерно на порядок, то разумно оптимизировать сумму квадратов относительных величин, когда концентрации каждого из веществ отнесены к некоторым характерным концентрациям $CB0$, $CC0$, $CD0$, $CE0$, $CF0$ (например, средней или максимальной концентрации), то есть вместо соотношений (3) лучше использовать сумму квадратов:

$$SB(k1,k2,k3,k4,k5,k6)=\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{\left(C_B^{эксп}\right)_i-C_B\left(k1,k2,k3,k4,k5,k6,t_i^{эксп}\right)}{CB0}\right]^2$$

$$SC(k1,k2,k3,k4,k5,k6)=\sum_{j=1}^{N}\left[\frac{\left(C_C^{эксп}\right)_j-C_C\left(k1,k2,k3,k4,k5,k6,t_j^{эксп}\right)}{CC0}\right]^2$$

$$SD(k1,k2,k3,k4,k5,k6)=\sum_{k=1}^{N}\left[\frac{\left(C_D^{эксп}\right)_k-C_D\left(k1,k2,k3,k4,k5,k6,t_i^{эксп}\right)}{CD0}\right]^2 \qquad (4)$$

$$SE(k1,k2,k3,k4,k5,k6)=\sum_{l=1}^{N}\left[\frac{\left(C_E^{эксп}\right)_l-C_E\left(k1,k2,k3,k4,k5,k6,t_i^{эксп}\right)}{CE0}\right]^2$$

$$SF(k1,k2,k3,k4,k5,k6)=\sum_{m=1}^{N}\left[\frac{\left(C_F^{эксп}\right)_m-C_F\left(k1,k2,k3,k4,k5,k6,t_i^{эксп}\right)}{CF0}\right]^2$$

Таким образом, требуется найти такие константы скоростей $k1,k2,k3,k4,k5,k6$, которые минимизируют сумму

$$\begin{aligned}S(k1,k2,k3,k4,k5,k6)&=SB(k1,k2,k3,k4,k5,k6)+\\&+SC(k1,k2,k3,k4,k5,k6)+SD(k1,k2,k3,k4,k5,k6)+\\&+SE(k1,k2,k3,k4,k5,k6)+SF(k1,k2,k3,k4,k5,k6),\end{aligned} \qquad (5)$$

где слагаемые в правой части определяются соотношениями (4).

Описанная задача решалась средствами *MathCad15*[7]. В результате получены значения констант скоростей реакций, показанные в таблице.

Значения констант скоростей реакций

Наименование константы	Значение константы	Размерность константы
k1	0,272	[час$^{-1}$]
k2	1,903	
k3	0,269	
k4	1,207	
k5	0,193	
k6	2,959*10^{-3}	[л·моль$^{-1}$·час$^{-1}$]

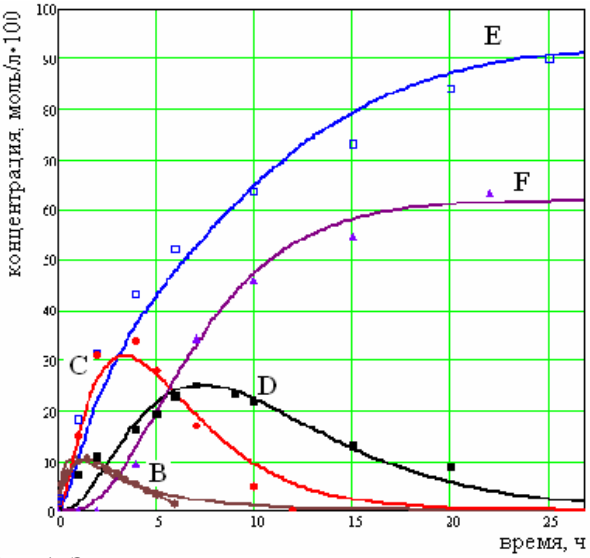


Рис. 1. Экспериментальныеи расчетные значения концентраций при оптимальных значениях констант скоростей реакций

Сопоставление расчетных (сплошная линия) и экспериментальных (точки) значений концентраций при найденных оптимальных значениях констант скоростей реакций показано на рис. 1. Дисперсия адекватности в этом случае составляет 4,6 %.

В целом полученная кинетическая модель может считаться удовлетворительной, достаточно надежно описывающей как главный показатель – выход конечного продукта кислот и сложных эфиров, так и превращения промежуточных соединений, приводящих к получению целевых продуктов.

Схема превращения хлорпарафина ХП-30 выглядит следующим образом:

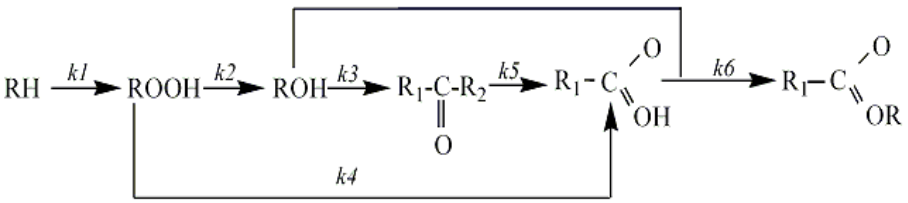


Рис. 2. Схема превращения хлорпарафина ХП-30 в процессе окисления воздухом

Исходя из рассчитанных констант скоростей, стадией, лимитирующей реакцию, является образование сложных эфиров. Самые быстрые реакции – реакции превращения гидропероксидов в спирты и кислоты, что объясняет стремительное накопление спиртов и значительные концентрации кислот на самом раннем этапе окисления. Вероятно, для окисления хлорпарафина ХП-30 справедлив характерный для углеводородов [8, 9] радикально-цепной механизм окисления.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. 2312098 РФ, МПК C 07 C 53/19, C 07 C 51/215, C 07 C 51/225. Способ получения высших жирных хлорированных кислот / Ю. Л. Зотов [и др.]. – Заявл. 20.09.06; опубл. 10.12.07. БЮЛ. № 34.

2. *Зотов Ю. Л.* Многофункциональные композиции «Синстад» для полимеров. XXII. Окисление промышленных хлорпарафинов в присутствии кобальтсодержащих катализаторов / Ю. Л. Зотов, Н. А. Бутакова // Пластические массы. – 2010. – № 5. – С. 32.

3. Пат. № 2323234 РФ, МПК C08L 27/00, C08K 13/02. Полимерная композиция для изделий / Ю. Л. Зотов. – Заявл.09.01.07; опубл. 27.04.08. Бюл. № 12.

4. Пат. № 2295549 РФ МПК51 C 08 L 27/06, C 08 K 13/02. Полимерная композиция для изделий / Ю. Л. Зотов [и др.]. – Заявл. 10.01.06;опубл. 20.03.07. Бюл. № 7.

5. *Зотов Ю. Л.* Многофункциональные композиции «Синстад» для полимеров. XXIII. Пластифицирующее действие эфиров высших жирных хлорированных кислот в композициях на основе ПВХ / Ю. Л. Зотов, Н. А. Бутакова, Ю. В. Попов // Пластические массы. – 2010. – № 6. – С. 33.

6. *Зотов Ю. Л.* Функционально-групповой состав продуктов окисления промышленных хлорпарафинов воздухом в присутствии стеарата кобальта / Ю. Л. Зотов, Н. А. Бутакова, К. В. Сидоров // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2(66) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – 176 с. – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 7).

7. Mathcad University Classroom Perpetual-15 Floating. Сублицензионное соглашение № Л-091012 от 12.10.2009.

8. *Эмануэль, Н. М.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н. М. Эмануэль. – М.: Наука, 1965. – 362 с.

9. *Blaine, S.* Reaction pathways in lubricant degradation. 2. *n*-Hexadecane autoxidation / S. Blaine, Ph. E. Savage // Ind. Eng. Chem. Res. – 1991. – Vol. 30. – P. 2185–2191.

Y. L. Zotov, N. A. Butakova, V. M. Volchkov, N. V. Asanova, E. Y. Glinskaya, S. B. Taloverov, E. K. Zakharova

CONVERSION CHEME AND KINETIC MODEL OF THE PROCESS OF LIQUID PHASE CHLOROPARAFFIN CHP-30 OXIDATION WITH AIR IN THE PRESENCE OF COBALT CONTAINING CATALYST

Volgograd State Technical University

Abstract. On the basis of experimental data on functional substances change during the chloroparaffin CHP-30 oxidation process conversion scheme has been suggested. Kinetic model has proved this hypothesis of conversion scheme.

Keywords: chloroparaffin CHP-30 oxidation, functional substance concentration, conversion scheme, kinetic model.

УДК 541.459+547.26+547.42

И. А. Хардина, Т. П. Алейникова

МЕТОД СИНТЕЗА ПЕРОКСИАЦЕТАЛЕЙ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: aleynikova _ tp@vstu.ru

Предложено в синтезе пероксиацеталей взаимодействием α-хлоралкилпероксидов с одно- и многоатомными спиртами использовать в качестве акцептора образующегося хлористого водорода карбонат кальция. Реакции протекают в мягких условиях при температуре 20–30 ° С в течение 0,5 ч с выходом пероксиацеталей 94–95 %. Строение синтезированных пероксидов подтверждено ИК-, ПМР-спектроскопией, элементным анализом, тонкослойной хроматографией и определением активного кислорода.

Ключевые слова: пероксиды, пероксиацетали, α-хлоралкилпероксиды, одно- и многоатомные спирты, акцептор хлористого водорода, карбонат кальция.

Пероксиацетали – α-трет-бутилпероксиалкиловые эфиры одно- и многоатомных спиртов – относятся к классу функциональнозамещенных диалкилпероксидов, способных генерировать кислород-центрированные трет-бутоксильные радикалы, в большинстве случаев отрывающие водород от субстрата, и углерод-центрированные алкильные радикалы, присоединяющиеся по кратным связям [1]. Высокой реакционной способностью пероксиацеталей обусловлено их применение в качестве инициаторов в реакциях присоединения по кратным связям [2, 3], сульфохлорирования н-алканов [4], полимеризации (мет)акрилатов [5], вулканизации этилен-пропиленового (СКЭП-40) [6] и фторсилоксанового (СКТФТ-50) каучуков [5] и при получении бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного, поливинилхлоридного, полиакрилатного и полистирольного латексов для отделки текстильных материалов [7].

В литературе описан метод синтеза пероксиацеталей взаимодействием α-хлоралкил-трет-бутилпероксидов с одно- и многоатомными спиртами в среде неполярного растворителя при 30–70 °С в течение 2,5–6 часов с отдувкой образующегося хлористого водорода сухим азотом с выходом 53–80 % [5, 7, 8] по схеме:

$$(CH_3)_3C-O-O-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CHCl}} + HO-R' \rightarrow (CH_3)_3C-O-O-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-O-R' + HCl, \qquad (1)$$

где R = – CH_3, – C_2H_5, – C_3H_7, R′= – CH_3, – CH_2 – CH (CH_3)$_2$, цикло – C_6H_{11}–, – CH_2 – CH = CH_2, – C_6H_5, – $CH_2(CH_2-O-CH_2)_2CH_2OH$, – $CH_2CH(OH)CH_2OH$.

Ввиду растворения хлористого водорода в реакционной массе, полное удаление его продувкой инертным газом невозможно. В присутствии хлористого водорода, по-видимому, протекают побочные реакции, снижающие выход целевых продуктов: кислотно-каталитическое разложение α-хлоралкилпероксида [9] и образующегося пероксиацеталя [10], нуклеофильное замещение одной из гидроксильных групп многоатомных спиртов на хлор [11] и протонирование атома кислорода простых эфирных связей триэтиленгликоля с образованием оксониевых солей [12].

В связи с тем, что пероксиацетали находят применение в радикально-цепных процессах, разработка технологически приемлемого метода синтеза является актуальной задачей. Цель данной работы состояла в выборе акцептора хлористого водорода, что позволит повысить выход пероксиацеталей и улучшить технологию их получения.

Выбор акцептора хлористого водорода ограничен высокой реакционной способностью вторичных α-хлоралкилпероксидов, имеющих три реакционных центра – O-O, C-H и C-Cl связи. Использование в качестве акцепторов третичных аминов (триэтиламин, пиридин) невозможно, так как они реагируют с α-хлоралкилпероксидами по связи C-Cl с образованием неустойчивых четвертичных аммониевых солей [13, 14]. Соли распадаются в результате разрыва C-N и C-H связей с отщеплением солянокислых солей аминов и образованием трет-бутилпероксиалкилкарбена с последующим разрывом O-O связи карбена и перегруппировкой пероксидной группы до трет-бутиловых эфиров карбоновых кислот [13].

Этилат натрия и неорганические акцепторы – гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, карбонаты и бикарбонаты щелочных металлов расщепляют вторичные трет-бутилпероксиды с гетеролизом О-О связи [8, 14].

Авторами предложено в качестве акцептора хлористого водорода использовать карбонат кальция [15]. Этот акцептор инертен по отношению к исходным веществам и целевым продуктам, нетоксичен и доступен. К преимуществам его использования относится негигроскопичность, что особенно важно в работе с α-хлоралкилпероксидами, легко гидролизующимися в присутствии влаги [16]. Применение карбоната кальция в синтезе пероксиацеталей не требует предварительной его обработки и подготовки, а также особых условий проведения реакций (1).

С использованием карбоната кальция по вышеприведенной схеме были синтезированы пероксиацетали (I-V) взаимодействием α-хлорэтил-трет-бутилпероксида (α-ХЭТБП) с бутанолом, изобутанолом, циклогексанолом, триэтиленгликолем и глицерином. Выходы – 94–95 %.

Карбонат кальция расходуется по реакции:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O \qquad (2)$$

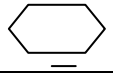
Исходные спирты, α-ХЭТБП и карбонат кальция были взяты в реакцию при мольном соотношении 1:1:0,51–0,58 соответственно. Избыток акцептора (2–16 % мольн. на 1 моль α-ХЭТБП) обусловлен содержанием остаточного хлористого водорода в α-ХЭТБП, полученного действием хлористого водорода на α-оксиэтил-трет-бутилпероксид [17]. Применение карбоната кальция позволяет проводить реакции (1) в более мягких условиях – при 20–30 °С в течение 30 минут. Температура проведения реакции обусловлена разогревом реакционной массы при добавлении α-ХЭТБП и началом взаимодействия. Время реакции определялось полной конверсией карбоната кальция в хлористый кальций. Контроль за ходом процесса осуществляли определением кислотности реакционной массы, процесс считался завершенным по достижении pH среды 7,0.

Таким образом, использование в реакциях (1) в качестве акцептора хлористого водорода карбоната кальция, не требующего специальных условий хранения и подготовки к синтезу, позволило увеличить выход пероксиацеталей (более 90 %), снизить температуру до 20–30 °С, сократить время реакции в 5–10 раз и упростить технологию процесса выделения пероксиацеталей за счет исключения стадии нейтрализации реакционной массы и снижения количества сточных вод.

Синтезированные пероксиацетали (I–V) – бесцветные жидкости, хорошо растворимые в хлороформе, хлористом метилене и толуоле. В гексане (I–III) хорошо растворимы, (IV–V) ограниченно растворимы.

Строение (I–V) подтверждено данными ИК-, ПМР-спектроскопии, тонкослойной хроматографии, элементным анализом и определением активного кислорода. Значения выходов, содержания активного кислорода, физико-химические константы и данные ИК-спектров приведены в таблице.

Выходы, физико-химические свойства и данные ИК-спектров пероксиацеталей $(CH_3)_3C-OO-CH(CH_3)OR$ (I–V)

Соединения	R	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}, г/см^3	Содержание $O_{акт}$, %		ИК-спектр, ν, см$^{-1}$			
					Найдено	Вычислено	O–O	C–O–C	C–H	O–H
I	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	95	1,4056	0,9174	8,5	8,42	856	1172	2924, 2984	–
II	$-CH_2CH(CH_3)_2$	95	1,4092	0,9202	8,44	8,42	855	1170	2922, 2980	–
III		95	1,4158	0,9268	7,5	7,41	852	1160	2920, 2972	–
IV	$-CH_2(CH_2-O-CH_2)_2-CH_2OH$	94	1,4236	0,9723	5,98	6,02	872	1104, 1196, 1240	2928, 2978	3300, 3428
V	$-CH_2CH(OH)CH_2OH$	94	1,4324	0,9894	7,8	7,69	870	1190	2930, 2980	3320, 3440

В ИК-спектрах пероксиацеталей имеются полосы поглощения валентных колебаний О-О, С-О-С, С-Н и О-Н связей. В спектрах ПМР этих веществ наблюдаются сигналы протонов метильных, метиленовых, оксиметиленовых, метиновых и гидроксильных групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры поглощения пероксиацеталей сняты в области 500–4000 $см^{-1}$ на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в тонком слое, спектры ПМР измерены на спектрометре «Varian Mercury Plus-300», рабочая частота – 300 МГц, внутренний стандарт – ГМДС. ТСХ проводили на пластинах «Silufol UV-254», элюент – хлороформ-гексан-изопропиловый спирт, 6:9:1 по объему, проявитель – пары йода.

Бутиловый, изобутиловый и циклогексиловый спирты очищали и сушили азеотропной перегонкой, триэтиленгликоль и глицерин – фракционной перегонкой, хлороформ сушили по методике [18].

α-ХЭТБП получали по методике [7]. Содержание активного кислорода в пероксиацеталях определяли по методу [19].

Синтез α-*бутоксиэтил-трет-бутилпероксида (I)*. В реактор с мешалкой, термометром и капельной воронкой поместили 4,32 г (0,0432 моль) карбоната кальция, добавили раствор 5,9 г (0,08 моль) бутилового спирта в 12 мл хлороформа и при перемешивании с помощью капельной воронки прилили раствор 12,2 г (0,08 моль) α-ХЭТБП в 25 мл хлороформа. Реакционную массу перемешивали при 20–30 ºС в течение 30 минут до достижения pH 7,0, затем отфильтровывали образовавшийся хлористый кальций, фильтрат промывали водой, сушили над прокаленным сульфатом магния, отгоняли хлороформ в вакууме водоструйного насоса, остаток растворителя удаляли вакуумированием продукта при 30–40 ºС/100 мм рт.ст. Получили 14,4 г (95 %) α-бутоксиэтил-трет-бутилпероксида, n_D^{20} 1,4056, d_4^{20} 0,9174, R_f 0,58. Найдено, % : С 63,34, Н 11,75, $O_{акт}$ 8,50. $C_{10}H_{22}O_3$. Вычислено, % : С 63,16, Н 11,58, $O_{акт}$ 8,42.

Спектр ПМР, δ, м.д. : 1,18 с (9Н, $(CH_3)_3$ С), 1,21 д J 6,9 Гц (3Н, $CH_2C\underline{H}_3$), 1,22 д J 11,7 Гц (3Н, О-О-СН-$C\underline{H}_3$), 1,95–2,02 м (4Н, CH_2CH_2), 3,0 д J 14,1 Гц и 3,3–3,35 м (2Н, OCH_2), 4,8 квартет J 5,4 Гц (1Н, О-О-СН).

α-*Изобутоксиэтил-трет-бутилпероксид (II)* синтезирован аналогично из 3,89 г (0,0389 моль) карбоната кальция, 5,3 г (0,072 моль) изобутилового спирта, 11 г (0,072 моль) α-ХЭТБП и 34 мл хлороформа. Получили 13 г (95 %) пероксида (II), n_D^{20} 1,4092, d_4^{20} 0,9202, R_f 0,57. Найдено, % : С 63,31, Н 11,73, $O_{акт}$ 8,44. $C_{10}H_{22}O_3$. Вычислено, % : С 63,16, Н 11,58, $O_{акт}$ 8,42.

Спектр ПМР, δ, м.д. : 1,17 с (9Н, $(CH_3)_3$ С), 1,2 д J 6,9 Гц (6Н, $CH(C\underline{H}_3)_2$), 1,21 д J 11,7 Гц (3Н, О-О-СН-$C\underline{H}_3$), 2,8 д J 14,1 Гц и 3,28–3,33 м (2Н, OCH_2), 4,2 м (1Н, OCH_2-С<u>Н</u>), 4,7 квартет J 5,4 Гц (1Н, О-О-СН).

α-*Циклогексилоксиэтил-трет-бутилпероксид (III)* синтезирован в аналогичных условиях из 4,95 г (0,0495 моль) карбоната кальция, 9 г (0,09 моль) циклогексилового спирта, 13,7 г (0,09 моль) α-ХЭТБП и 48 мл хлороформа. Получили 18,5 г (95 %) пероксида (III), n_D^{20} 1,4158, d_4^{20} 0,9268, R_f 0,54. Найдено, % : С 66,80, Н 11,25, $O_{акт}$ 7,50. $C_{12}H_{24}O_3$. Вычислено, % : С 66,67, Н 11,11, $O_{акт}$ 7,41.

Спектр ПМР, δ, м.д. : 1,2 с (9Н, $(CH_3)_3$ С), 1,22 д J 11,4 Гц (3Н, $C\underline{H}_3$-СН), 4,65 квартет J 5,4 Гц (1Н, О-О-СН), циклогексил – 3,8 м (1Н, С-Н), 1,8 д J 6,9 Гц (4Н, $C\underline{H}_2$ -СН-$C\underline{H}_2$), 1,44 с (6Н, $(CH_2)_3$).

Моно-α-трет-бутилпероксиэтиловый эфир триэтиленгликоля (IV) синтезирован аналогично из 2,8 г (0,028 моль) карбоната кальция, 7,5 г (0,05 моль) триэтиленгликоля, 7,6 г (0,05 моль) α-ХЭТБП и 31 мл хлороформа. Получили 12,5 г (94 %) пероксида (IV), n_D^{20} 1,4236, d_4^{20} 0,9723, R_f 0,64. Найдено, % : С 54,29, Н 9,92, $O_{акт}$ 5,98. $C_{12}H_{26}O_6$. Вычислено, % : С 54,14, Н 9,77, $O_{акт}$ 6,02.

Спектр ПМР, δ, м.д.: 1,22 с (9Н, $(CH_3)_3$ С), 1,23 д J 11,7 Гц (3Н, $C\underline{H}_3$-СН), 2,75 уш.с (1Н, ОН), 3,58 дд J 11,4 Гц, J 6,9 Гц и 3,68 дд J 11,4 Гц, J 6,9 Гц (2Н, СН-О$C\underline{H}_2$), 3,6–3,68 м (6Н, CH_2-О-CH_2CH_2O), 3,7 дд J 11,4 Гц, J 6,9 Гц (2Н, $C\underline{H}_2$ОН), 3,75 дд J 11,4 Гц, J 6,9 Гц (2Н, $C\underline{H}_2CH_2$ОН), 4,72 квартет J 5,4 Гц (1Н, О-О-СН).

α-*Моно-трет-бутилперокси-α-этиловый эфир глицерина (V)* синтезирован аналогично из 3,42 г (0,0342 моль) карбоната кальция, 5,6 г (0,061 моль) глицерина, 9,3 г (0,061 моль) α-ХЭТБП и 32 мл хлороформа. Получили 11,9 г (94 %) пероксида (V), n_D^{20} 1,4324, d_4^{20} 0,9894, R_f 0,6. Найдено, %: С 52,06, Н 9,76, $O_{акт}$ 7,80. $C_9H_{20}O_5$. Вычислено, % : С 51,92, Н 9,62, $O_{акт}$ 7,69.

Спектр ПМР, δ, м.д.: 1,22 с (9Н, $(CH_3)_3$ С), 1,2 д J 11,7 Гц (3Н, $C\underline{H}_3$-СН), 2,96 уш.с (2Н, ОН), 3,45 дд J 12 Гц, J 6 Гц и 3,65 дд J 12 Гц, J 6,3 Гц (2Н, $C\underline{H}_2$-ОН), 3,58 дд J 12 Гц, J 6,3 Гц и 3,68 дд J 12 Гц, J 6 Гц (2Н, OCH_2), 3,83–3,9 м (1Н, С<u>Н</u>-ОН), 4,88 квартет J 5,4 Гц (1Н, О-О-СН).

Таким образом, разработан технологически малостадийный метод синтеза пероксиацеталей, образующихся с выходом до 95 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Алейникова, Т. П.* Синтез и исследование свойств пероксиацеталь-ацилалей / Т. П. Алейникова, Л. В. Каргина, В. А. Навроцкий // Органические пероксиды и гомолитические реакции с их участием: сб. ст. – Волгоград, 1987. – С. 11–21.

2. Пат. 2246487 РФ, МПК С 07 D 201/14, 223/10. Способ получения N-замещенных лактамов / И. А. Хардина [и др.]. – Заявл. 27. 08. 2003; опубл. 20. 02. 2005, Бюл. № 5.

3. *Хардина, И. А.* Присоединение N-хлорлактамов к аллилбензолу / И. А. Хардина [и др.] // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – С. 69–74. – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 3).

4. *Курдюков, А. М.* Сульфохлорирование длинноцепочных н-алканов в присутствии пероксиацеталей / А. М. Курдюков // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2007. – Вып. 8. – Т. 50. – С. 97–104.

5. *Рахимов, А. И.* Химия и технология органических перекисных соединений / А. И. Рахимов. – М.: Химия, 1979. – С. 151–152, 350–351, 374.

6. *Навроцкий, В. А.* Синтез и исследование свойств пероксиацеталей: автореф. дисс. … канд. хим. наук / В. А. Навроцкий. – Донецк, 1974. – 17 с.

7. *Ковалец, И. Ю.* Синтез диперoксиацеталей и использование их при получении латексов для отделки текстильных материалов / И. Ю. Ковалец, Т. П. Алейникова, В. Е. Дербишер // Журнал прикладной химии. – 2002. – Вып. 8. – Т. 75. – С. 1398–1400.

8. *Навроцкий, В. А.* О реакции α-хлоралкилперекисей со спиртами / В. А. Навроцкий, И. Э. Пильдус, А. П. Хардин, А. И. Шрейберт // Химия и химическая технология: Труды Волгоградского политехнического института/ ВПИ. – Волгоград, 1971. – С. 283–288.

9. *Быкадоров, Н. У.* О некоторых особенностях термического распада хлорметил-трет-бутилперекиси / Н. У. Быкадоров [и др.] // Химия и химическая технология: Труды Волгоградского политехнического института / ВПИ. – Волгоград, 1971. – С. 297–299.

10. *Антоновский, В. Л.* Физическая химия органических пероксидов / В. Л. Антоновский, С. Л. Хурсан. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. – С. 293–300.

11. *Дымент, О. Н.* Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена / О. Н. Дымент, К. С. Казанский, А. М. Мирошников. – М.: Химия, 1976. – С. 21–30.

12. *Несмеянов, А. Н.* Начала органической химии. В 2 кн. Кн. 1 / А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов. – М.: Химия, 1974. – С. 112–119.

13. *Забурдяева, С. Н.* Реакции α-хлоралкил-трет-бутилперекисей с третичными аминами / С. Н. Забурдяева, В. А. Додонов, Г. А. Разуваев // Журнал органической химии. – 1972. – Вып. 3. – Т. 8. – С. 552–555.

14. *Антоновский, В. Л.* Органические перекисные инициаторы / В. Л. Антоновский. – М.: Химия, 1972. – С. 121.

15. Пат. 2284321 РФ, МПК С 07 С 409/20. Способ получения альфа-алкоксидиалкилпероксидов / Т. П. Алейникова, И. А. Хардина, В. А. Навроцкий. – Заявл. 27.06.2005; опубл. 27.09.2006, Бюл. № 27.

16. *Мудрая, Л. М.* Сольволиз трет-бутилхлорметилперекиси / Л. М. Мудрая, Ф. В. Мудрый, А. И. Шрейберт // Химия и химическая технология: Труды Волгоградского политехнического института / ВПИ. – Волгоград, 1971. – С. 258–264.

17. *Разуваев, Г. А.* Хлоралкилирование гидроперекиси трет-бутила / Г. А. Разуваев, В. А. Додонов, С. Н. Забурдяева // Журнал органической химии. – 1968. – Вып. 4. – Т. 4. – С. 1302–1303.

18. *Кейл, Б.* Лабораторная техника органической химии / Б. Кейл. – М.: Мир, 1966. – С. 607–612.

19. Пат. 2296989 РФ, МПК G 01 N 31/16, С 07 С 409/20. Способ определения алкилпероксидов / Т. П. Алейникова, И. А. Хардина. – Заявл. 10.01.2006; опубл. 10.04.2007, Бюл. № 10.

I. A. Khardina, T. P. Aleinikova

THE METHOD OF PEROXYACETALS SYNTHESIS

Volgograd State Technical University

Abstract. Calcium carbonate is suggested as an acceptor of hydrogen chloride in the synthesis of peroxyacetals with reactions of α-chloroalkylperoxides with mono- and polyatomic alcohols. Reactions are conducted at mild conditions at a temperature of 20–30 ºC during 0.5 of an hour with yields of peroxides of 94–95 %. Structures of peroxyacetals are identified by means of infrared and nuclear magnetic resonance, elemental analysis, thin layer chromatography and the determination of active oxygen.

Keywords: peroxides, peroxyacetals, α-chloroalkylperoxides, mono- and polyatomic alcohols, hydrogen chloride acceptors, calcium carbonate.

УДК 547.466.057

И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Е. Н. Савельев, Т. А. Махаева

ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ АМИНОВ ЦИКЛИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: phanchem@vstu.ru

Представлены результаты исследований алкилирования адамантансодержащих аминов циклоалканолами: (циклопентанолом или циклогексанолом) в присутствии катализатора «Ni-Ренея». Показано, что реакция протекает в относительно мягких условиях с выходом алкилированных аминов 53–91 %.

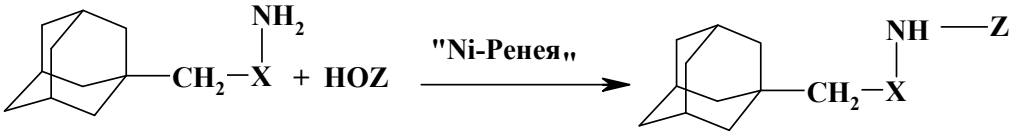
Ключевые слова: адамантан, амины, алкилирование, алканолы, никель Ренея.

Амины каркасного строения, в том числе N-алкильные производные, применяются как лекарственные препараты, например, гидрохлорид 1-аминоадамантан (амантадин), 1-(1-адамантил)этанамин (ремантадин) [1].

В литературе описано несколько способов синтеза алкиламинопроизводных адамантана [2–7]. Однако ассортимент N-алкильных производных невелик, а методы их синтеза далеки от совершенства.

Для улучшения технологичности получения N-алкильных производных авторами изучались процессы алкилирования адамантансодержащих аминов (1-(1-адамантил)пропан-2-амина, 1-адамантилметиламина, [2-(1-адамантил)этил]-амина) циклическими спиртами (циклопентанолом или циклогексанолом), в присутствии катализатора «Ni-Ренея» при продолжительности синтеза 8–16 часов в кипящем циклическом спирте. Мольное соотношение катализатор : адамантансодержащий амин : циклический спирт составляет 0,21–0,6 : 1 : 6–14,8.

Схема синтеза:



1: X= -одинарная связь, Z-циклопентил;

2: X= $-CH_2-$, Z-циклопентил;

3: X= $-CH(CH_3)-$, Z-циклопентил ;

4: X= $-CH(CH_3)-$, Z-циклогексил.

Для обоснования оптимальных мольных соотношений реагентов и условий проведения процесса в качестве модельного исходного соединения выбирали 1-(1-адамантил)пропан-2-амин. Выбор данного соединения обусловлен тем, что из представленного ряда соединений 1-(1-адамантил)пропан-2-амин должен обладать наименьшей реакционной способностью.

Исследование влияния катализатора на выход N-[2-(1-адамантил)-1-метилэтил]циклогексанамина показало, что при использовании мольного соотношения катализатор: 1-(1-адамантил)пропан-2-амин до 0,21 : 1 (№ 3) наблюдается уменьшение выхода целевого продукта, вследствие неполной конверсии исходного 1-(1-адамантил)пропан-2-амина, а при увеличении этого соотношения до 0,6 : 1 (№ 5) наблюдается снижение выхода, в результате протекания побочных процессов, приводящих к образованию высококипящих продуктов (см. таблицу).

Влияние условий проведения реакции на выход N-[2-(1-адамантил)-1-метилэтил]циклогексанамина

№ опыта	Мольное соотношение*		Время синтеза, час	Выход %
	катализатор «Ni-Ренея»	циклогексанол		
1	0,42	10	8	59
2	0,42	10	12	81
3	0,21	10	12	53
4	0,60	10	16	83
5	0,60	6	16	64
6	0,42	14,8	16	91

Примечание. * – Мольное соотношение относительно1-(1-адамантил)про-пан-2-амина

Исследование влияния мольного соотношения 1-(1-адамантил)пропан-2-амин: циклогексанол на выход N-[2-(1-адамантил)-1-метилэтил]циклогексанамина показало, что при снижении избытка циклогексанола с 14,8 молей до 6 молей (№ 6–5) наблюдается уменьшение выхода N-[2-(1-адамантил)-1-метилэтил]циклогексанамина до (64 %). Это связано со снижением степени превращения 1-(1-адамантил)пропан-2-амина, а также образованием значительного количества высококипящих продуктов.

Увеличение мольного соотношения 1-(1-адамантил)пропан-2-амин : циклогексанол выше 1 : 14,8 не приводит к повышению выхода целевого продукта. Продолжительность реакции 8–16 часов. Уменьшение или увеличение времени процесса снижает выход целевого продукта (более значительно это сказывается в случае проведения реакции с циклопентанолом). Хромато-масс-спектроскопический анализ высококипящих фракций образующихся при алкилировании 1-(1-адамантил)пропан-2-амина циклогексанолом показал, что в качестве основных побочных продуктов образуются два соединения. Анализ масс-спектров первого соединения приводит к выводу, что данное вещество является продуктом дегидрирования одной молекулы водорода от циклогексанового кольца в N-[2-(1-адамантил)-1-метилэтил]циклогексанамине и является *N*-[2-(1-адамантил)-1-метилэтил]циклоге-1-ен-1-амином. Второе соединение является продуктом последовательного дегидрирования трех молекул водорода от циклогексанового кольца в N-[2-(1-адамантил)-1-метилэтил]циклогексанамине и является *N*-[2-(1-адамантил)-1-метилэтил]анилином.

Масс-спектр N-[2-(1-адамантил)-1-метилэтил]циклоге-1-ен-1-анамина m/e ($I_{отн}$): M^+274 (11 %); 246 (4 %); 218 (3 %); 141 (10 %); 140 (100 %); 136 (1 %); 135 (9 %); 107 (3 %); 96 (1 %); 93 (4 %); 91 (3 %); 83 (1 %); 82 (1 %); 79 (5 %); 77 (3 %); 70 (2 %); 68 (1 %); 67 (2 %); 58 (19 %); 57 (1 %); 56 (2 %); 55 (3 %); 53 (1 %); 42 (4 %); 41 (2 %).

Масс-спектр N-[2-(1-адамантил)-1-метилэтил]анилина m/e ($I_{отн}$): M^+270 (10 %); 269(16 %); 255(1 %); 254 (7 %); 136(1 %); 135 (13 %); 134(2 %); 132 (1 %); 121 (10 %); 120 (100 %); 118(5 %); 107(3 %); 106 (1 %); 105(1 %); 104 (1 %); 103 (2 %); 93 (5 %); 92 (2 %); 91 (5 %); 81 (1 %); 79 (5 %); 78 (1 %); 77 (7 %); 67 (2 %); 65 (3 %); 53 (1 %); 51 (3 %); 50 (1 %); 41 (2 %).

В дальнейшем исследовалась возможность проведения селективного алкилирования {2-[3-(2-аминоэтил)-1-адамантил]этил}амина в кипящем этиловым спирте в присутствии катализатора «Ni-Ренея». Однако при хромато-масс-спектроскопическом анализе реакционной массы было установлено, что реакция протекает не селективно. В реакционной массе содержались продукты N-этил-, N,N`-диэтил-, N,N,N`-триэтил-, N,N,N`N`-тетраэтилирования. Низкая селективность процесса алкилирования {2-[3-(2-аминоэтил)-1-адамантил]этил}амина вероятнее всего объясняется меньшими стерическими препятствиями, которые создаются адамантильным радикалом и реакционным комплексом (катализатора «Ni-Ренея» – этиловый спирт) для дальнейшего протекания процесса алкилирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 6700».

ПМР-спектры – на ЯМР-спектрометре «Mercury-300 BB», внутренний стандарт – ГМДС, частота – 300,73 МГц, растворитель – CCl_4.

ГЖХ-анализ проводили на хроматографе «Perkin-Elmer», $t_н$=50–230 ºС, $t_{исп}$=250 ºС, $V_{нагр.}$=10 ºС/мин, $V_{г.нас.ит}$ = 30 см^3/мин, $l_{кол}$=1м, фаза 15 % СКТФТ-50 % на интероне, газ-носитель – азот.

1. *Синтез п-(1-адамантилметил)циклопентанамина.* В трехгорловую колбу объемом 100 мл, снабженную перемешивающим устройством, холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром загружают 7 г (0,042 моля) 1-адамантилметиламина, 1 г (0,018 моля) «Ni-ренея» и 36,5 г (0,42 моля) циклопентанола. Реакционную массу нагревают до температуры кипения циклопентанола и перемешивают в течение 16 часов. Затем ее фильтруют на фильтре Шотта (от катализатора) и перегоняют под вакуумом, т.кип 178–180 ºС / 20 мм.рт.ст. выход 6,3 г (63 % от теоретического). отогнанный циклопентанол регенерируют.

Мольное соотношение – катализатор «Ni-Ренея»: 1-адамантилметиламин: циклопентанол : 0,42 : 1 : 10.

ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 2945, 2844, 1673, 1449, 1344 , 1315, 1153, 1095, 1077, 1050, 997, 937, 894, 806, 738.

ЯМР ^{1}H, δ, м. д., в CCl_4 : с 0,587 (1H N**H**); м 1,198–1,671 (12H C**H**$_2$ в Ad, 8H C**H**$_2$ в циклопентане); с 1,894 (3H C**H** в Ad); с 2.098 (2H C**H**$_2$NH); м 2,840–2,919(1H NHC**H** в циклопентане).

2. *Синтез п-[2-(1-адамантил)этил]циклопентанамина*. Синтез проводят аналогично пер-

вому, за исключением использования 8,1 г (0,045 моля) [2-(1-адамантил)этил]амина. Выход *n*-[2-(1-адамантил)этил]циклопентанамина 7,5 г (68 % от теоретического). Чистота 97 % (по данным ГЖХ), т. кип. 190–195 ºс/ 20 мм.рт.ст. Мольное соотношение – катализатор «Ni-Ренея»: [2-(1адамантил)этил]амин : циклопентанол : 0,42 : 1 : 10.

ИК-спектр, ν, $см^{-1}$: 2945, 2843, 1672, 1448, 1344 , 1314, 1097, 1049, 970, 812, 733,682.

ЯМР ^{1}Н, δ, м. д., CCl_4: с 0,708 (1Н N**Н**); м 1,198–1,671 (12Н С$\mathbf{H}_2$ в Ad,

2Н С$\mathbf{H}_2$ в –С$\mathbf{H}_2$$CH_2$-, 8 Н С$\mathbf{H}_2$ в циклопентане); с 1,879 (3Н С**Н** в Ad); м 2,362-2,426 (2Н С$\mathbf{H}_2$NH); м 3,048-3,099 (1Н NHС**Н** в циклопентане).

3. *Синтез n-[2-(1-адамантил)-1-метилэтил]-циклопентанамина*. Синтез проводят аналогично первому, за исключением использования 8,7 г (0,045 моля) 1-(1-адамантил)пропан-2-амина. Выход *n*-[2-(1-адамантил)-1-метилэтил]циклопентанамина 8,6 г (73 % от теоретического). Чистота 98 % (по данным ГЖХ), т. кип. 197–200 ºС/20 мм.рт.ст. Мольное соотношение – катализатор «Ni-Ренея»: 1-(1-адамантил)пропан-2-амина: циклопентанол : 0,42 : 1 : 10.

ИК-спектр, ν, $см^{-1}$: 2945, 2844, 1673 , 1449, 1348 , 1314, 1185, 1103, 974, 708.

ЯМР ^{1}Н, δ, м. д., в CCl_4: с 0,803 (1Н N**Н**); д 0,879 (3Н С$\mathbf{H}_3$); м 1,198–1,739 (12Н С$\mathbf{H}_2$ в Ad, 2Н С$\mathbf{H}_2$$CHCH_3$, 8 Н С$\mathbf{H}_2$ в циклопентане); с 1,877 (3Н С**Н** в Ad), м 2,647–2,696 (1Н NHCH в CH_2С**Н**CH_3); м 3,013-3,052 (1Н NHС**Н** в циклопентане).

4. *Синтез n-[2-(1-адамантил)-1-метилэтил]-циклогексанамина*. Синтез проводят аналогично первому, за исключением использования 8,7 г (0,045 моля) 1-(1-адамантил)пропан-2-амина, 67 г (0,67 моля) циклогексанола. Выход *N*-[2-(1-адамантил)-1-метилэтил]циклогексанамина 11,3 г (91 % от теоретического). Чистота 98 % (по данным ГЖХ), т. кип 220–223 ºС/20 мм.рт.ст. Мольное соотношение – катализатор «Ni-Ренея»: 1-(1-адамантил)пропан-2-амин : циклогексанол : 0,42 : 1 **: 14.8.**

ИК-спектр, ν, $см^{-1}$: 2945, 2845, 1600, 1504, 1448, 1371, 1314,1256, 1185, 1103, 973, 887, 744, 724, 690.

ЯМР ^{1}Н, δ, м. д., в CCl_4: с 0,836 (1Н N**Н**); д 0,886 (3Н С$\mathbf{H}_3$), м 1,196–1,810 (2Н С$\mathbf{H}_2$$CHCH_3$, 12Н-С$\mathbf{H}_2$ в Ad,10 Н-С$\mathbf{H}_2$ в циклогексане); с 1,876 (3Н С**Н** в Ad); м 2,336–2,400 (1Н в CH_2С**Н**CH_3); 2,782–2,816 (1Н NHС**Н** в циклогексане).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Морозов, И. С.* Фармакология адамантана / И. С. Морозов, В. И. Петров, С. А. Сергеева // Волгогр. гос. мед. акад. – Волгоград, 2001. – 320 с.

2. *Куликова, Т. С.* Синтез фунциональнозамещенных аминопроизводных адамантана / Т. С. Куликова, Е. О. Жилкина // Химия и технология каркасных соединений: тез. докл. IX Междунар. науч. конф., 5–7 июня 2001 г. – Волгоград, 2001. – С. 147–148.

3. *Стулин, Н. В.* Превращения 1-аминоадамантана в метил-(1-адамантил)амин / Н. В. Стулин, И. К. Моисеев // Перспективы развития химии каркасных соединений и их применение в народном хозяйстве: тез. докл. V Всесоюз. науч. конф., 19–21 апреля 1989 г. – Куйбышев, 1989. – С. 142.

4. *Степанов, Ф. Н.* Адамантан и его производные. Ч. XVIII. О взаимодействии 1-бромадамантана с аминами / Ф. Н. Степанов. З. Е. Столяров // ЖОХ. – 1969. – Т. 5. – № 3. – С. 537–541.

5. *Sze-Man Au.* Amidation of Unfunctionalized Hydrocarbons Catalyzed by Ruthenium Cyclic Amine or Bipyridine Complexes / Sze-Man Au, Jie-Sheng Huang, Chi-Ming Che, Wing-Yiu Yu // J. Org. Chem. – 2000. – Vol. 65. – P. 7858–7864.

6. Пат. 468341 Швейцария, МПК С 07 С 87/40. Verfahren zur Herstellung von 1-Aminoadamanderevaten / Marvin Paulshok, John Conway Watts. – 1969.

7. *Averin, A. D.* Synthesis of a New Family of Adamantylpyridin-2-amines by Palladium-Catalyzed Amination / A. D. Averin, E. R. Ranyuk, S. L. Golub, A. K. Buryak, E. N. Savelyev, B. S. Orlinson, I. A. Novakov, I. P. Beletskaya // SYNTHESIS: Jounal of Synthetic Organic Chemistry. – 2007. – № 14. – P. 2215–2221.

A. Novakov, B. S. Orlynson, E. N. Savelyev

INVESTIGATION OF ALKYLATION OF ADAMANTYL-CONTAINING AMINES BY CYCLIC ALCOHOLS

Volgograd State Technical University

Abstract. The results of investigations of alkylation of adamantyl-containing amines by cycloalkanoles in presence of catalyst «Raney Nickel» are reported. It is shown, that reaction proceeds in soft conditions with yields of alkylated amines 53–91 %.

Keywords: adamantane, amines, alkylation, alkanols, Raney nickel.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64:547.241:678.744

И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина*, А. Б. Кочнов*, Т. А. Аникина**, К. С. Устинова**

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОСФОРХЛОРСОДЕРЖАЩИХ МЕТАКРИЛАТОВ С ВИНИЛЭФИРНОЙ СМОЛОЙ

*** Волгоградский государственный технический университет**
**** ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» (г. Санкт-Петербург)**
E-mail: bachtina@vstu.ru

Представлены данные о радикальной сополимеризации ряда фосфорхлорсодержащих метакрилатов с бромсодержащей винилэфирной смолой в присутствии окислительно-восстановительных инициирующих систем. Приведены данные об условиях сополимеризации и свойствах сополимеров. Проведено сопоставление показателей модифицированных полимеров со свойствами отвержденной винилэфирной смолы. Установлено, что сополимеры по твердости, стойкости к термоокислительной деструкции находятся на уровне полимера винилэфирной смолы, но обладают более высокой теплостойкостью и превосходят полимер винилэфирной смолы по величине кислородного индекса.

Ключевые слова: фосфорхлорсодержащие метакрилаты, винилэфирная смола, радикальная сополимеризация, окислительно-восстановительные инициирующие системы, свойства полимеров, теплостойкость, твердость, водостойкость, стойкость к термоокислительной деструкции, кислородный индекс, пониженная горючесть.

При получении полимерных композиционных материалов, используемых в строительстве, транспортном машиностроении, для изготовления химического оборудования и в других областях, все более широко в качестве связующих используются винилэфирные смолы. Чаще всего при изготовлении таких материалов в качестве наполнителей используются стеклянные и углеродные волокна. Однако эти наполнители и природа указанных связующих не обеспечивают необходимую огнеустойчивость композиций и изделий на их основе [1]. Для снижения горючести полимерных материалов рассматриваемого класса синтез виниловых олигомеров осуществляют с применением галоид-, фосфор- и азотсодержащих функциональных соединений, проводят химическую модификацию данных связующих взаимодействием с реагентами, повышающими огнеустойчивость, а также используют добавки антипиренов и инертных наполнителей. В качестве таких добавок применяют сульфат аммония [2], композиции, включающие гидроокид алюминия, каолин и трихлорэтилфосфат [3], частицы наномеди [4].

Понижение горючести может быть достигнуто, в частности, при использовании галогенированных винилэфирных смол [5]. Одной из таких смол, применяемых в судостроении, является бромированная эпоксивинилэфирная смола марки DION 9300 (ВЭС) производства фирмы OY Reichhold AB (Финляндия) с содержанием брома 16,2 %. Однако стеклопластики, получаемые на ее основе, обладают недостаточным уровнем огнеустойчивости. Как известно, сочетание фосфора и галогенов в структуре полимеров позволяет эффективно снижать горючесть полимеров, в том числе полиэфиров [6, 7]. В данной работе представлены результаты исследования сополимеризации ВЭС с перспективными фосфорхлорсодержащими метакрилатами (ФМ), основные компоненты которых имеют следующее строение:

$$RP(O)(OCH(CH_2Cl)CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2)_2,$$

где R – CH_3 (ФОМ-II); CH_2Cl (ФОМ-II-ХМ); C_6H_5O (ФОМ-II-Ф).

Ранее установлено, что при их использовании в качестве сомономеров ненасыщенных полиэфиров могут быть получены полимерные материалы с пониженной горючестью [8–10]. Фосфорхлорсодержащие метакрилаты ФОМ-II-ХМ и ФОМ-II-Ф были синтезированы в лабораторных условиях, ФОМ-II является промышленным продуктом (ТУ 2435-349-05763458–2003). Для сополимеризации использовали мономеры, содержащие катализаторы синтеза и ингибиторы радикальной полимеризации. Характеристики ФМ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики фосфорхлорсодержащих метакрилатов

Показатели	Фосфорхлорсодержащие метакрилаты		
	ФОМ-II	**ФОМ-II-ХМ**	**ФОМ-II-Ф**
Внешний вид	Вязкие жидкости		
d_4^{20}	1,264	1,312	1,265
Содержание фосфора, %	7,4	6,8	6,2
Содержание хлора, %	17,0	23,6	14,3
Бромное число, г Br/100 г	78,0	70,9	-
Кислотное число, мг NaOH/г	18,0 (мг KOH/г)	22,3	10,9

Была изучена возможность применения для сополимеризации ВЭС и ФМ ряда окислительно-восстановительных инициирующих систем: системы пероксид метилэтилкетона (пероксид № 11) в сочетании со стирольным раствором октоата кобальта (ускоритель 9802), рекомендованной для отверждения данной ВЭС; указанной системы с добавкой триацетилацетоната марганца (МОК-1); а также системы гидропероксид кумола (ГПК) – стирольный раствор нафтената кобальта (НК-2) – МОК-1. В качестве косвенной характеристики, определяющей активность сомономеров – компонентов связующих при сополимеризации, использовалось время желатинизации.

Установлено, что немодифицированная эпоксивинилэфирная смола активно отверждается в присутствии инициирующей системы: пероксид № 11 – ускоритель 9802 со временем желатинизации при комнатной температуре около 1 часа. Однако сополимеризация фосфорсодержащих метакрилатов с ВЭС в присутствии указанной инициирующей системы протекает очень медленно. Время желатинизации композиций, содержащих 20–30 % масс ФМ, составляет 3–7 суток и более. Введение МОК-1 позволило значительно активировать процесс сополимеризации (табл. 2). Установлено, что, в присутствии ингибитора 2,6-дитретбутил-4-метилфенола (ионола), содержащегося в ФМ, время желатинизации составляет 30–100 минут, а изменение его концентрации практически не влияет на данную характеристику. Введение гидрохинона (ГХ) позволяет существенно увеличить время жизнеспособности исследованных связующих. Аналогичные данные получены и при сополимеризации фосфорхлорсодержащих метакрилатов с ВЭС в присутствии окислительно-восстановительной системы ГПК – НК-2 – МОК-1.

Таблица 2

Время желатинизации при сополимеризации фосфорхлорсодержащих метакрилатов с эпоксивинилэфирной смолой DION 9300

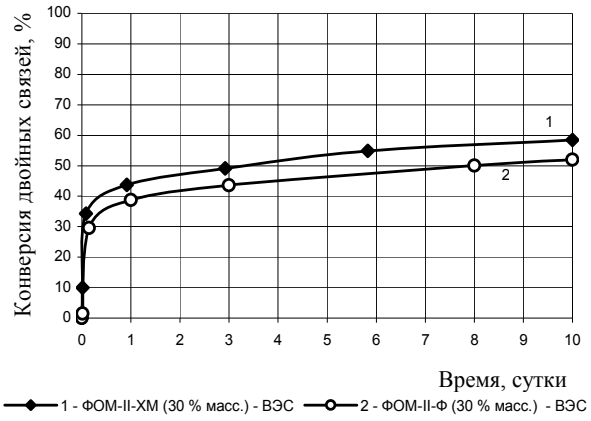
Фосфорхлорсодержащий метакрилат		Ингибитор в ФМ, % масс.	Время желатинизации
Наименование	Количество ФМ в смеси, % масс.		
ФОМ-II-ХМ	20,0	Ионол – 0,1 ; ГХ – 0,17	> 10 часов
	30,0	Ионол – 0,1 ; ГХ – 0,17	> 10 часов
	30,0	Ионол – 0,2	30 мин
ФОМ-II-Ф	20,0	Ионол – 0,2	1 час 40 мин
	30,0	Ионол – 0,2	50-60 мин
ФОМ-II	20,0	ГХ – 0,29	3 час 25 мин
	30,0	ГХ – 0,29	1 час 35 мин

Примечание. Температура – 21–22 ºС. Состав композиции (масс. ч.): мономер-олигомерная смесь – 100,0; пероксид № 11 – 2,0; ускоритель 9802 – 3,0; МОК-1 – 1,5

В присутствии МОК-1 время желатинизации с увеличением содержания фосфорхлорсодержащих метакрилатов в композициях с ВЭС при прочих равных условиях уменьшается.

Было установлено, что содержание нерастворимой фракции в сополимерах ФМ с ВЭС, полученных в присутствии вышеуказанных инициирующих систем, как при комнатной температуре, так и при нагревании, составляет 94,0–96,5 %, что находится на уровне этого показателя для отвержденной немодифицированной смолы DION 9300.

Кинетика сополимеризации ФОМ-II-ХМ и ФОМ-II-Ф с данной эпоксивинилэфирной смолой была исследована ИК-спектральным методом. Контроль протекания сополимеризации осуществляли по убыли интенсивности полосы поглощения, соответствующей С=С связям в мономерной смеси (1638 $см^{-1}$), относительно внутреннего стандарта, в качестве которого использовали полосу поглощения карбонильной группы метакрилатного фрагмента (1720–1715 $см^{-1}$). Полученные кинетические кривые представлены на рисунке. Из представленных данных видно, что сополимеризация активно протекает на начальной стадии (в течение нескольких часов), однако в дальнейшем процесс замедляется, и по истечении 10 суток степень превращения двойных связей не превышает 60 %. В дальнейшем процесс отверждения протекает медленно. Поэтому для завершения этого процесса целесообразно использовать дополнительное прогревание композиций. При получении образцов для изучения свойств авторами выбран следующий режим отверждения: после достижения желатинизации связующие выдерживались в течение двух суток при комнатной температуре, а затем прогревались при температуре 80 ºС в течение 8 часов.



Кинетические кривые сополимеризации фосфорхлорсодержащих метакрилатов со смолой марки DION 9300. Инициирующая система (масс. ч. на 100 масс. ч. смолы): пероксид № 11 – 2; ускоритель 9802 – 3; МОК-1 – 1,5. Температура 21–23 ºС

Было исследовано влияние строения фосфорхлорсодержащих метакрилатов и условий их сополимеризации с ВЭС на свойства полученных полимеров: теплостойкость (по Вика), твердость (H_B), водопоглощение, стойкость к термоокислительной деструкции (табл. 3).

Таблица 3

Влияние количества фосфорхлорсодержащих метакрилатов и типа инициирующей системы на свойства отвержденных композиций

ФМ	Количество ФМ в композиции, % масс.	Теплостойкость по Вика, ºС	H_B, МПа	Водопоглощение за количество суток, %		Стойкость к термоокислительной деструкции	
				10	30	$t_{10\,\%}$, ºС	$t_{50\%}$, ºС
Состав композиции (масс. ч.): мономер-олигомерная смесь – 100,0; ГПК – 4,0; НК-2–5,0; МОК-1–1,5							
Немодифицированная ВЭС		82	150–160	0,09	0,13	280	350
ФОМ-II-ХМ	20,0	102	155–165	0,24	0,36	300	350
	30,0	109	170–180	0,26	0,41	285	340
ФОМ-II	20,0	105	155–160	0,23	0,52	290	335
	30,0	118	160–165	0,50	0,75	280	345
Состав композиции (масс. ч.): мономер-олигомерная смесь – 100,0; пероксид № 11–2,0; ускоритель 9802–3,0; МОК-1–1,5							
Немодифицированная ВЭС		100	150–160	0,20	0,26	280	320
ФОМ-II-ХМ	20,0	106	150–155	0,24	0,39	290	360
	30,0	106	165–170	0,28	0,49	270	350
ФОМ-II-Ф	20,0	96	150–160	0,24	0,41	290	350
	30,0	99	165–170	0,27	0,49	200	300
ФОМ-II	20,0	103	150–155	0,26	0,56	290	355
	30,0	110	160–165	0,61	0,80	275	325

Таблица 4

Кислородный индекс сополимеров фосфорхлорсодержащих метакрилатов с эпоксивинилэфирной смолой DION 9300

Состав связующего			Элементный состав, %			КИ, % об.
Фосфорхлорсодержащий метакрилат		Эпоксивинил-эфирная смола, % масс.	P	Cl	Br	
Наименование	% масс.					
–	–	100,0	–	–	16,20	25,0
ФОМ-II-ХМ	20,0	80,0	1,36	4,72	12,96	31,0
	30,0	70,0	2,04	7,08	11,34	32,0
ФОМ-II-Ф	30,0	70,0	1,88	4,30	11,34	27,0
ФОМ-II	20,0	80,0	1,49	3,41	12,96	30,0
	25,0	75,0	1,86	4,26	12,15	31,0
	30,0	70,0	2,22	5,11	11,34	32,0

Для ряда образцов оценена огнестойкость (табл. 4). Проведено сопоставление показателей данных сополимеров с характеристиками отвержденной в аналогичных условиях эпоксивинилэфирной смолы.

Как видно из представленных данных, с возрастанием доли ФМ в сополимерах наблюдается некоторое возрастание теплостойкости, твердости и увеличение водопоглощения. По стойкости к термоокислительной деструкции сополимеры ФМ находятся на уровне полимеров самой винилэфирной смолы. При этом наблюдается увеличение коксового остатка (500 ºС) с 17,0–17,5 % для полимера ВЭС до 24,0–32,0 % у сополимеров ВЭС и ФМ.

Сополимеры фосфорхлорсодержащих метакрилатов с ВЭС обладают пониженной горючестью. Величина кислородного индекса таких сополимеров в зависимости от природы ФМ и их количества в связующих составляет 27,0–32,0 %. Наиболее низкое значение кислородного индекса при одинаковом массовом содержании в композициях с ВЭС фосфорхлорсодержащих метакрилатов характерно для сополимеров ФОМ-II-Ф. Увеличение количества модификаторов ФМ в связующих с 20 до 30 % масс. не приводит к значительному изменению кислородного индекса. По данному показателю фосфорсодержащие сополимеры превосходят отвержденную немодифицированную бромированную эпоксивинилэфирную смолу марки DION 9300 (табл. 4). Выявлено, что горение исследованных сополимеров сопровождается значительным дымообразованием. Представленные результаты показывают, что для получения сополимеров, имеющих кислородный индекс 30 %, достаточно введение в композицию с винилэфирной смолой DION 9300 20–30 % масс. фосфорхлорсодержащих модификаторов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Машляковский, Л. Н.* Органические покрытия пониженной горючести / Л. Н. Машляковский, А. Д. Лыков, В. Ю. Репкин. – Л.: Химия, 1989. – 184 с.

2. Пат. 19519972 ФРГ, МПК [6] C 08 K 3/30, C 09 K 21/00. Порошкообразный бесфосфатный антипирен и его применение. Brandhemmendes phosphatfreies Pulver und seine Verwendung / Halder Albert-Heinz; Flam X Ges. Brandschutz-Technologie GmbH & Co. KG. N 19519972.3; заявл. 31.5.95; опубл. 6.12.96.

3. *Пенская, Т. В.* Пултрузионный профильный стеклопластик на основе винилэфирной смолы марки ЭВС-9133 / Т. В. Пенская, Т. Г. Сорина, А. Х. Хайретдинов, А. П. Коробко, Д. К. Поляков, А. С. Шрагин // Новые полимерные композиционные материалы: тез. докладов науч.-практич. конф. Нальчик, 20–24 июня, 2000 г. – М.: Изд-во РХТУ, 2000. – С. 91–92.

4. *Коробко, А. П.* Повышение огнестойкости полимерных матриц путем формирования кластеров наномеди при изготовлении композиционных изделий / А. П. Коробко, Т. В. Пенская, Д. К. Поляков, Т. Г. Сорина // Внедрение опыта прикладных перспективных технологий авиастроения в промышленности и на транспорте: сб. ст., посвященных 10-летию образования НПП «АпАТэК». – М.: Изд-во ЦАГИ, 2001. – С. 147–149.

5. *Schumacher, R.* Применение винилэфирных смол в оборудовании для защиты окружающей среды. Vinylesterharre fur den Umweltschutz / R. Schumacher // Chem. Ind. – 1992. – № 3. – С. 26, 28.

6. *Кодолов, В. И.* Замедлители горения полимерных материалов / В. И. Кодолов. – М.: Химия, 1980. – 274 с.

7. *Бахтина, Г. Д.* Сополимеризация ненасыщенных полиэфиров с фосфорсодержащими мономерами (обзор) / Г. Д. Бахтина, О. И. Тужиков, Н. В. Крюков // Пласт. массы. – 1987. – № 12. – С. 15–17.

8. А.с. 1210444 СССР, МКИ C 08 L 67/06/ Огнестойкая полиэфирная композиция / Ю. Н. Каргин, А. С. Ленин, А. В. Антонова, Г. Д. Бахтина, Л. З. Соколова, С. Е. Фролов, Т. А. Аникина, Л. Н. Соколова-Добрева. – № 3742142/05; заявл. 21.05.84; опубл. 27.06.2000, Бюл. № 18. – С. 489.

9. *Бахтина, Г. Д.* Сополимеры фосфорсодержащих метакрилатов с ненасыщенным полиэфиром / Г. Д. Бахтина, Ю. В. Ветютнева, А. Б. Кочнов, И. А. Новаков // Пласт. массы. – 2007. – № 6. – С. 16–19.

10. *Новаков, И. А.* Модифицирование полиэфирных связующих стеклопластиков фосфорсодержащими метакрилатами для снижения их горючести / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов, Ю. В. Ветютнева, Т. А. Аникина, С. А. Шокова // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – 2009. – Т. LIII. – № 4. – С. 35–40.

I. A. Novakov*, G. D. Bakhtina*, A. B. Kochnov*, T. A. Anikina**, K. S. Ustinova*

THE COPOLYMERIZATION OF PHOSPHORUS- AND CHLORINE-CONTAINING METHACRYLATES WITH VINYL ESTER RESIN

*** Volgograd state technical university**
**** FSUE CRISM «PROMETEY» (Saint Petersburg)**

Abstract. Data about radical copolymerisation of phosphorus- and chlorine-containing methacrylates with bromine-containing vinyl ester resin in the presence of redox initiating systems are introduced. Data about a copolymerization conditions and properties of copolymers are provided also. A comparison of modified polymers parameters with the properties of curing vinyl ester resin is carried out. It is established, that copolymers hardness and resistance to thermooxidative degradation are at level of curing vinyl ester resin. But copolymers have a higher heat resistance and limiting oxygen index.

Keywords: phosphorus- and chlorine-containing methacrylates, vinyl ester resin, radical copolymerization, redox initiating systems, the properties of polymers, heat resistance, hardness, water-resistance, thermooxidative degradation, limiting oxygen index, low combustibility.

УДК 574

Н. А. Рахимова, М. А. Марышева, А. И. Рахимов, А. Ю. Марышев, В. П. Медведев, В. Ф. Желтобрюхов

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИИЗОЦИАНАТА

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

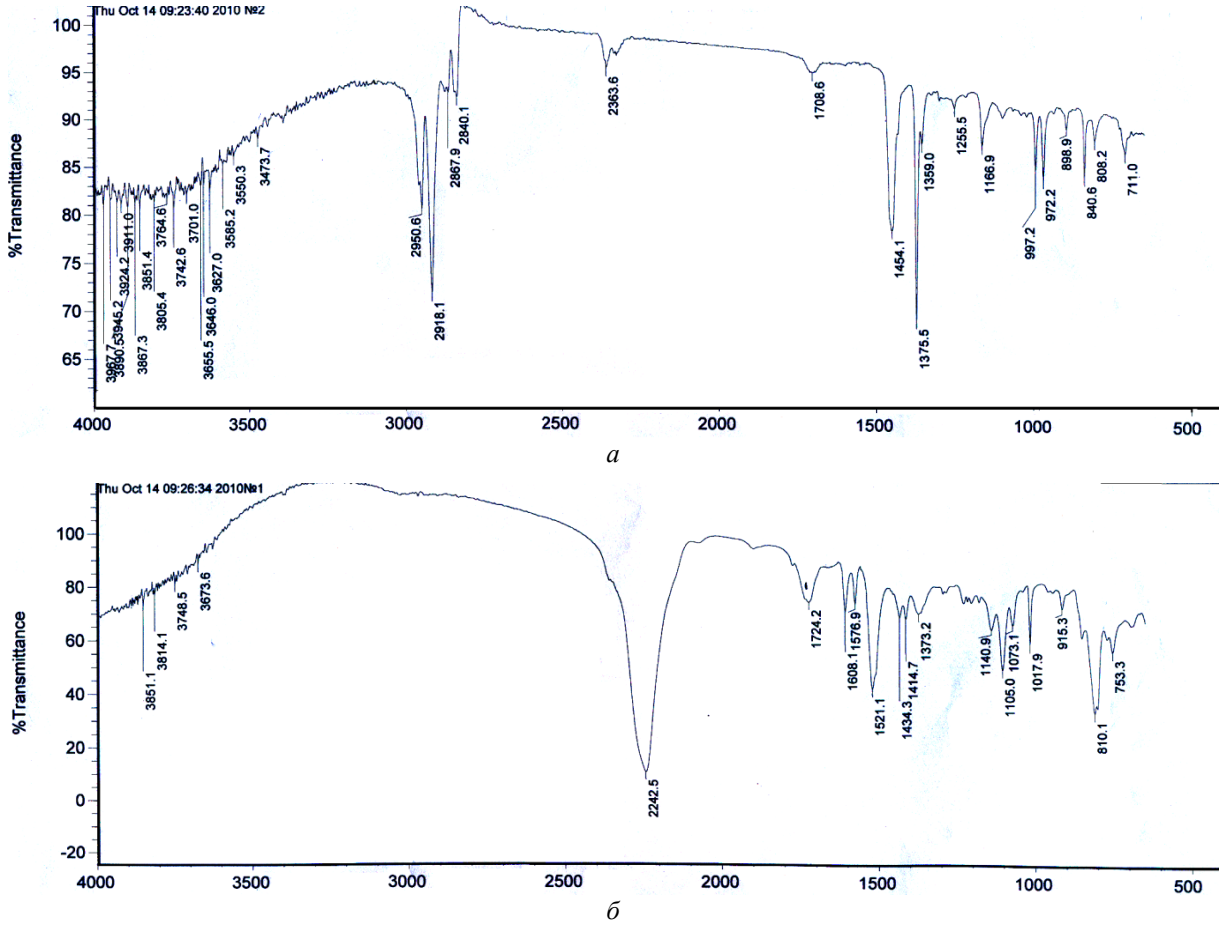
Получена композиция за счет полифункциональных взаимодействий между ингредиентами композиций для покрытий с повышенными физико-механическими свойствами на основе гидроксилсодержащего каучука, полиизоцианата с добавкой модифицированного окисленного полипропилена с молекулярной массой 85000–90000.

Ключевые слова: композиционный материал, окисленный полипропилен, полиизоцианат, гидроксилсодержащий каучук.

В России и за рубежом высокомолекулярный полипропилен (молекулярной массы до 400000) является одним из крупнотоннажных отходов производства труб, пленочных материалов, волокна. Переработке этих отходов, в отличие от отходов низкомолекулярного полипропилена, препятствует сложность технологического процесса.

В связи с этим путем деструктивного окисления высокомолекулярного полипропилена кислородом воздуха авторами получен модифицированный низкомолекулярный полипропилен [1].

В процессе окисления полипропилена в условиях его радикального инициирования в среде ароматических углеводородов образуется полипропилен со сравнительно низкой молекулярной массой ~ 85000–90000 (исходный полипропилен использовался с массой до 400000). Окисленный низкомолекулярный полипропилен содержит гидроксильные, карбонильные и карбоксильные группы, что подтверждается ИК-спектрами окисленного полипропилена, в которых содержатся интенсивные полосы поглощения в областях 3360–3720 и 1670–1725см$^{-1}$ (рис. 1, *а*). Такой функционализированный низкомолекулярный полипропилен хорошо совместим с различными ингредиентами композиционных материалов. Благодаря наличию функциональных групп, он может использоваться как активный компонент, реагирующий с функциональными группами ингредиентов, входящих в состав композиционных материалов [2].



а

б

Рис. 1. ИК-спектр Фурье:
а – окисленного изотактического полипропилена; *б* – полиизоцианата (4,4 – дифенилметандиизоцианатом)

Было изучено взаимодействие окисленного полипропилена с полиизоцианатом, вводимого в гидроксилсодержащие каучуки ПДИ-1К или LBH-3000V, поскольку комплекс свойств полимерных композиционных материалов во многом определяется формирующейся в процессе отверждения структурой.

Для изготовления композиции использовано смесительное оборудование, обеспечивающее гомогенизацию полипропилена, полиизоцианата и катализатора в каучуке. Составы композиций приведены в табл. 1 (степень перетира твердых частиц не превышала 100 мкм).

Испытания материала покрытия проводились по ГОСТ 263-93, ГОСТ 270–75, ГОСТ 426–66. Свойства полученных образцов покрытий приведены в табл. 2.

Таблица 1

Состав композиции с добавкой окисленного полипропилена

Наименование компонентов	Состав, мас.ч.									
1. Сополимер изопрена и бутадиена с соотношением мономеров 20:80, мол. массой 3000–3500	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2. Низкомолекулярный спирт: глицерин	3	2	5	3	3	1	7	0,5	3	4
3. Полиизоциа-нат: 4,4-дифенилметандиизоцианат	20	15	36	30	25	12	40	8	15	20
4. Катализатор уретанообразования – дибутил-дилаурат олова	0,1	0,01	0,1	0,01	0,01	0,1	0,001	0,01	0,0001	0,2
5. Окисленный изотактический полипропилен	0	10	20	30	40	50	55	60	65	3

Таблица 2

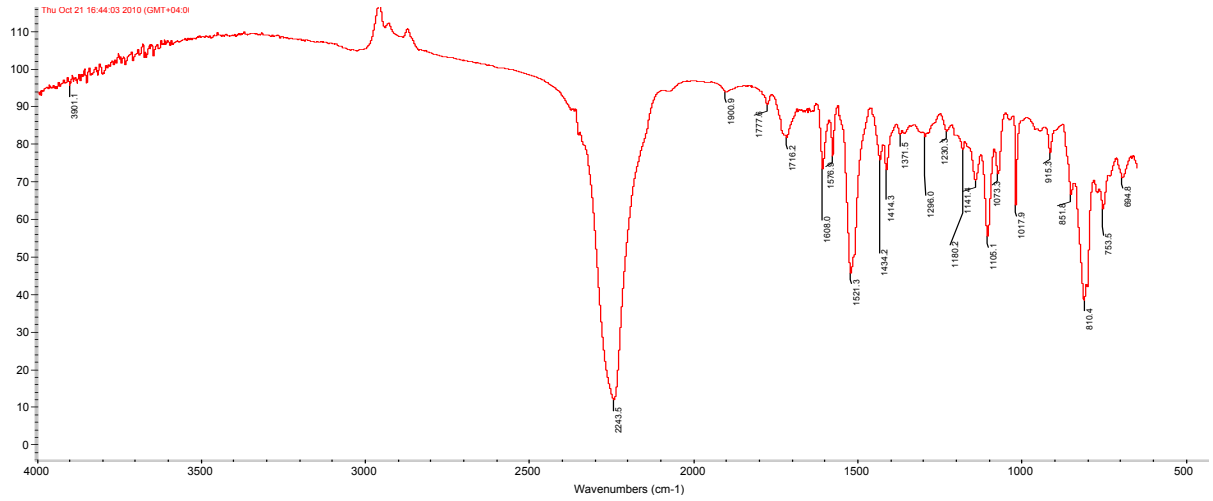
Физико-механические свойства композиции

Наименование показателей	Свойства									
1. Твердость по Шору А, у.е.	64	59	66	67	69	56	53	30	35	40
2. Условная проч-ность, кг/см^2	18	17	19	19	20	14	10	12	8	5
3. Относительное удлинение при разрыве, %	95	140	110	90	85	120	70	65	60	55
4. Эластичность по отскоку, %	45	44	40	53	45	42	50	30	45	32

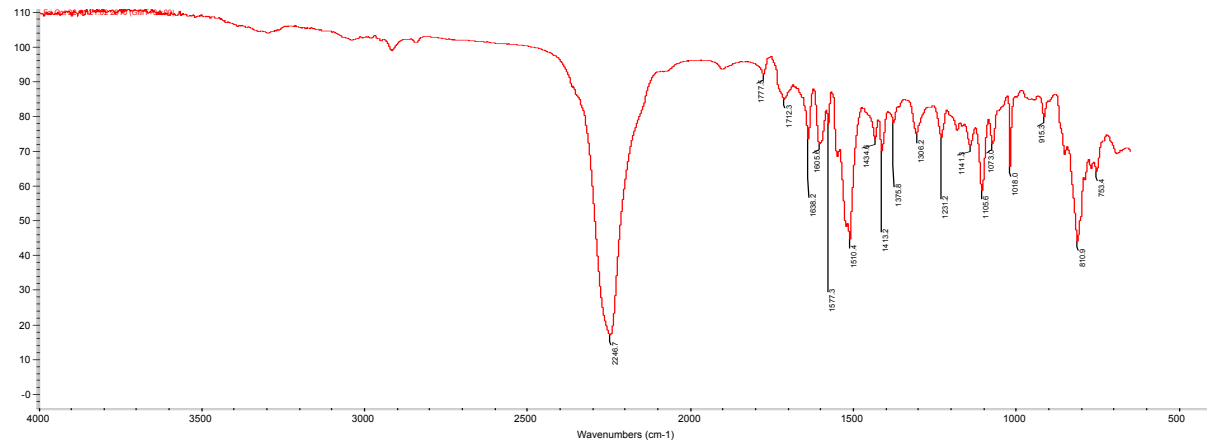
Из данных таблицы видно, что применение в качестве связующего низкомолекулярного каучука сополимера изопрена с бутадиеном в комплексе с окисленным изотактическим полипропиленом, полиизоцианатом (4,4-дифенилметандиизоцианатом), глицерином и катализатором уретанообразования (дибутилдилауратом олова) обеспечивает получение покрытия с более высокой прочностью и деформацией, чем у прототипа. Покрытия из составов 7–10 имеют худшие показатели свойств, что связано с отклонением содержания компонентов композиции от составов 1–6.

Применение более 50 масс.ч. окисленного изотактического полипропилена в композиции приводит к резкому снижению физико-механических свойств, менее 5 масс.ч. не оказывает влияния на свойства композиции.

Введение катализатора уретанообразования менее 0,001 масс.ч. нецелесообразно ввиду про-



а



б

Рис. 2. ИК-спектр Фурье композиции ПИЦ : ОИПП = 1:2:
а – сразу после смешивания; *б* – через 24 часа при нормальных условиях

должительного времени отверждения композиции для покрытий. Увеличение более 0,1 масс.ч. снижает время жизнеспособности композиции.

Уменьшение количества полиизоцианата менее 12 масс.ч. приводит к образованию слабосшитой структуры и образованию гелеобразного продукта. Увеличение свыше 36 масс.ч. нецелесообразно из-за склонности к вспениванию при отверждении (состав 7).

Таким образом, композиция для покрытий 4 обладает лучшей эластичностью (53 % по отскоку), достаточно высокой прочностью (19 кг/см^2).

Для изучения взаимодействия модифицированного полипропилена с полиизоционатом исследованы изменения молекулярной и фазовой структур композиций. Процесс образования молекулярной структуры композиции контролировали методом ИК-спектроскопии Фурье (рис. 1, *а*, *б*). Полиизоцианат (ПИЦ) – вязкая жидкость темно-коричневого цвета с молекулярной массой около 1000 и содержанием NCO-групп порядка 30–32 %. В качестве второго компонента вводили окисленный полипропилен (ОПП) с молекулярной массой около 85000–90000. Композицию получали смешением ПИЦ и ОПП с добавлением катализатора при соотношении реакционноспособных групп NCO:OH 1:2 при интенсивном перемешивании в течение 25–30 мин [3].

Отверждение связующих осуществлено при комнатной температуре в течение 48–72 часов. Процесс отверждения завершался на пятые сутки. Полученный образец представляет светло-желтую пластину толщиной 3–5 мм с твердостью 35–50 условных единиц по Шору и имеет температуру плавления 156 ºС.

В ИК Фурье-спектрах композиции (рис. 2, *а*, *б*), полученных сразу после смешивания и через 24 часа, появляются достаточно интенсивные полосы поглощения карбонильных групп в области 1716, 1777 см$^{-1}$ (отсутствующие в ИК-спектре исходных веществ) (рис. 2, *а*). Через сутки появляются полосы валентных колебаний NH групп в области 3200см$^{-1}$ (рис. 2, *б*), интенсивность которых увеличивается на четвертые сутки.

Таким образом, в процессе получения композиции для покрытий с повышенными физико-механическими свойствами на основе гидроксилсодержащего каучука, полиизоцианата с добавкой модифицированного полипропилена происходят полифункциональные взаимодействия между взятыми ингредиентами с образованием нового композиционного материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А.с. 1238132 СССР, МПК C08F8/06, C08F8/50. Окисленный атактический полипропилен с функциональными группами в качестве многофункциональной присадки к смазочным маслам / Иванчев С.С. [и др.]. – Заявл. 20.11.1984; опубл. 15.06.1986.

2. А.с. 1808827 СССР. МПК C08F8/32. Модифицированный атактический полипропилен в качестве многофункциональной присадки к смазочным маслам и способ его получения / Нехорошев В. П. [и др.]. – Заявл. 02.07.1990; опубл. 15.04.1993.

3. А.с. 1070138 СССР. МПК C08F8/50, C08F110/06, C08F8/06. Способ получения модифицированного атактического полипропилена / Волков А. М. [и др.]. – Заявл. 07.01.1982; опубл. 30.01.1984.

N. A. Rakhimova, M. A. Marysheva, A. I. Rakhimov, A. J. Maryshev, V. P. Medvedev, V. F. Zheltobrukhov

ESPECIALLY OF COMPOSITE MATERIALS FORMATION ON BASE OF OXIDIZED POLYPROPYLENE AND POLYISOCYANATE

Volgograd State Technical University

Abstract: It is obtained composite materials by interaction between oxidized polypropylene (molecular mass of 85000–90000) and hydroxyl polyisocyanate for coating with high dynamic properties.

Keywords: composites material, oxidized polypropylene, polyisocyanate, rubber.

УДК 620.22

А. И. Рахимов, А. Ю. Марышев, Н. А. Рахимова, М. А. Марышева, В. Ф. Желтобрюхов

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА В АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

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

Высокомолекулярный полипропилен (молекулярной массой до 400000) окисляют кислородом воздуха в ароматических углеводородах с получением низкомолекулярного (85000–90000) функционально-замещенного полипропилена.

Ключевые слова: полипропилен, окисление, ароматический углеводород, пероксид, радикалы.

Окисление полипропилена и его сополимеров обычно проводят нагреванием полимеров молекулярной массы 20000–40000 при 150–215 °С в течение 1–6 ч при расходе воздуха 0,6–1,9 л/мин·кг. При этом окисленный полипропилен содержит карбонильные группы [1–3]. Недостатками процессов окисления являются необходимость высоких температур, сложное аппаратурное оформление (установки содержат, как минимум, два последовательно соединенных реактора окисления) и невозможность окисления полимеров высокой молекулярной массы (до 400000), поскольку высокая вязкость расплава полимера требует специальной конструкции мешалки, куски нерасплавленного полимера забивают переливы реакционной массы между реакторами. Переработка отходов полипропилена является важнейшей проблемой ввиду увеличения количества отходов и сложности переработки [4].

Авторами изучено окисление полипропилена кислородом воздуха в среде ароматических углеводородов (толуоле, этилбензоле, ксилоле), поскольку известно [5], что толуол, этилбензол, *п*-ксилол при температуре 140–170 °С окисляются с образованием гидропероксидов, которые могут инициировать процесс окисления.

Процесс окисления проводили в лабораторной установке, состоящей из реактора окисления колонного типа, снабженного каскадом обратных холодильников для улавливания паров ароматического углеводорода, электронагревателя и системы нагрева, позволяющей поддерживать температуру окисления до 150 °С при подаче воздуха в реакционную зону. Процесс осуществляли в гомогенной системе (полимер выдерживали при нагревании в растворителе до образования однородной массы).

В качестве исходного был использован высокомолекулярный полипропилен марки HC 205 TF, характеристики которого приведены в таблице (молекулярную массу полимера определяли вискозиметрическим методом, температуру плавления измеряли в капилляре) [6].

Окисление в среде толуола в соотношении 3:1 к полипропилену в течение двух часов приводит к функционально-замещенному полипропилену, содержащему гидроксильные (3360–3720 $см^{-1}$), карбоксильные и карбонильные группы (1670–1725 $см^{-1}$) (рис. 1).

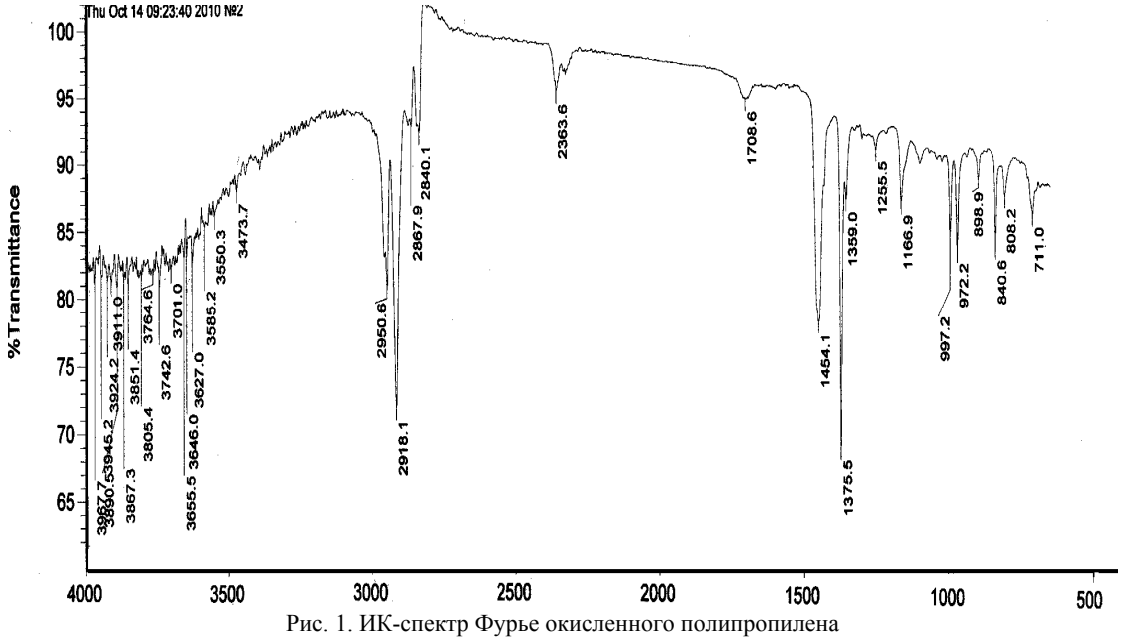


Рис. 1. ИК-спектр Фурье окисленного полипропилена

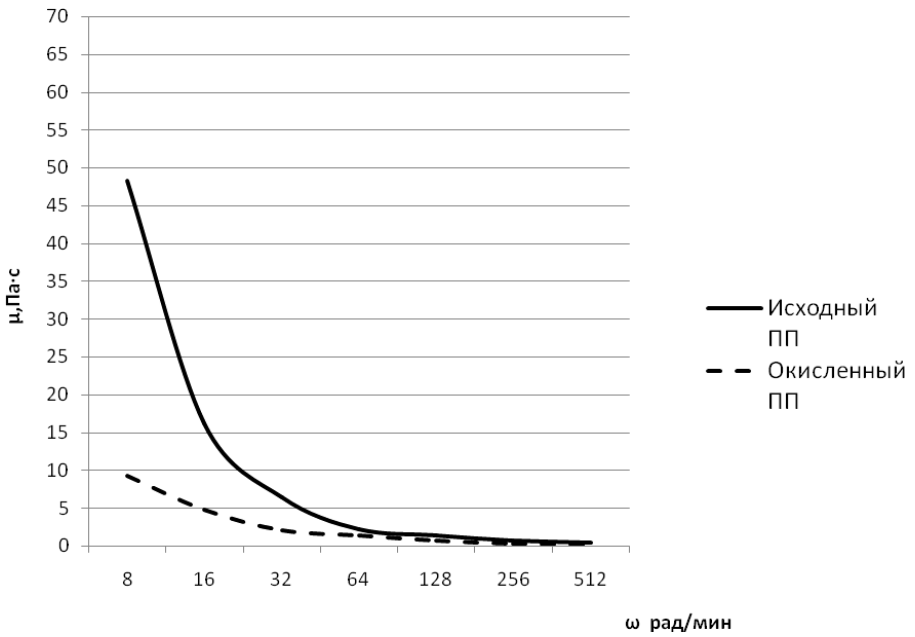


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости от скорости вращения шпинделя вискозиметра

Было проведено исследование динамической вязкости исходного высокомолекулярного полипропилена и окисленного низкомолекулярного полипропилена на ротационном вискозиметре «РПМ – 1М» в 5 %-м растворе полимера в этилбензоле (рис. 2), которое свидетельствует о значительном снижении динамической вязкости окисленного полимера по сравнению с исходным.

Сравнительная характеристика полимеров после окисления представлена в таблице.

Сравнительная характеристика исходного и окисленного полимеров

Полимер	Условия реакции		Характеристика полимера		
	Реакционная среда	Температура реакции, °С	Молекулярная масса	Точка начала плавления, °С	Вязкость при 24°С, Па·с
Исходный полипропилен	–	–	342000	165	16,19
Окисленный полипропилен*	толуол	125	90000	146	4,8
	п- ксилол	150	89000	143	4,5
	этилбензол	150	85500	141	4,4

Примечание. * – Время окисления полипропилена – 2 часа.

Из сравнения результатов окисления высокомолекулярного полипропилена в различных ароматических средах видно, что одностадийное окисление в среде толуола позволяет получить модифицированный полипропилен с молекулярной массой 85500–90000. Однако использование толуола в качестве растворителя для полипропилена имеет ограниченное применение ввиду низкой температуры его кипения. При окислении *п*-ксилола образуется нестойкий *п*-метилбензилгидропероксид (содержание до 5 % при 120 °С) [5]. Тем не менее в среде *п*-ксилола окисление идет примерно с теми же результатами, что и в среде толуола. Окисление полипропилена в среде этилбензола, как и ожидалось, идет интенсивнее при 150 °С с образованием более низкомолекулярного окисленного полипропилена (гидропероксид в этих условиях образуется с более высоким выходом [5]) по сравнению с толуолом и *п*-ксилолом.

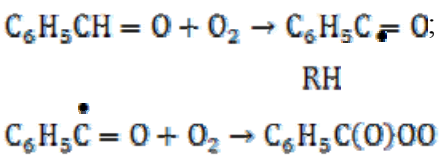
Таким образом, наименьшая молекулярная масса функционально-замещенного полипропилена получена при использовании этилбензола. Это объясняется особенностью окисления этилбензола, протекающего по вторичному углеродному атому этильного заместителя.

Влияние ароматических углеводородов на деструктивное окисление полипропилена наряду с физико-химическими свойствами (температура кипения) прежде всего определяется

способностью их к радикальному окислению, изменяющемуся в ряду:

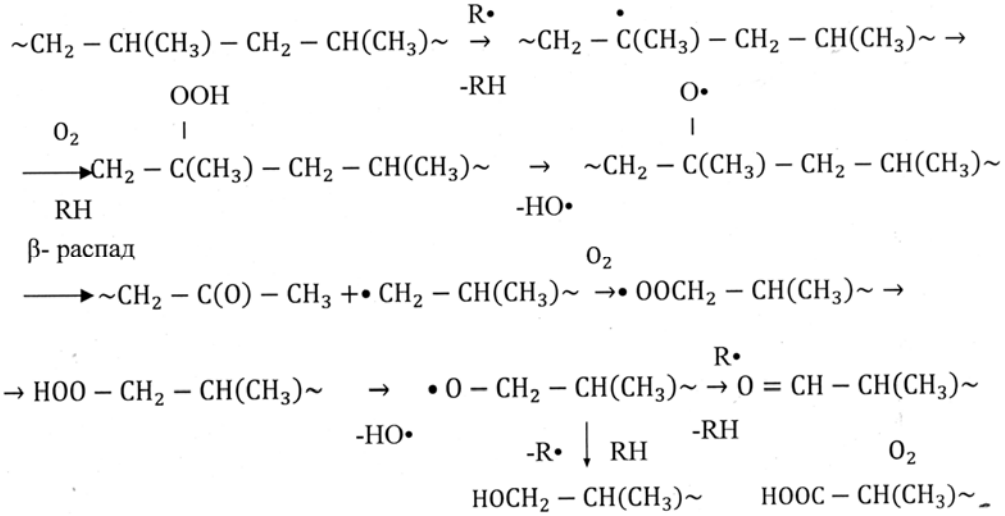
$C_6H_5CH_2CH_3 > n\text{-}C_6H_4(CH_3)_2 > C_6H_5CH_3$

Кроме того, образующийся гидропероксид из этилбензола или алкоксирадикалы (образуются в процессе окисления углеводорода) могут генерировать высокореакционноспособные метильные и фенильные радикалы:



Пероксибензойная кислота также является источником свободных радикалов [5].

Метильные и фенильные радикалы активно отрывают вторичный атом водорода от макромолекулы полипропилена. Этим объясняется более эффективное деструктивное окисление полипропилена в среде этилбензола, что показано на примере превращения двух звеньев в макромолекуле полипропилена:



Таким образом, этилбензол и другие легкоокисляемые углеводороды можно рекомендовать в качестве среды для деструктивного окисления высокомолекулярного полипропилена. Полученный функционально-замещенный низкомолекулярный полипропилен, введенный в композиции, позволяет улучшить их физико-механические показатели.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А.с. 1238132 СССР, МПК C08F8/06, C08F8/50. Окисленный атактический полипропилен с функциональными группами в качестве многофункциональной присадки к смазочным маслам / Иванчев С. С. [и др.]. – Заявл. 20.11.1984; опубл. 15.06.1986.

2. А.с. 1808827 СССР. МПК C08F8/32. Модифицированный атактический полипропилен в качестве многофункциональной присадки к смазочным маслам и способ его получения / Нехорошев В. П. [и др.]. – Заявл. 02.07.1990; опубл. 15.04.1993.

3. А.с. 1070138 СССР. МПК C08F8/50, C08F110/06, C08F8/06. Способ получения модифицированного атактического полипропилена / Волков А. М. [и др.]. – Заявл. 07.01.1982; опубл. 30.01.1984.

4. *Нехорошева, А. В.* Научные основы методов и средств безопасной утилизации отходов производства изотактического полипропилена: автореферат дисс. … д-ра техн. наук / А. В. Нехорошева. – Санкт–Петербург, 2009. – 30 с.

5. *Рахимов, А. И.* Химия и технология органических перекисных соединений / А. И. Рахимов. – М.: Химия, 1979. – 392 с., ил.

6. *Кузнецов, Е. В.* Практикум по химии и физике полимеров / Е. В. Кузнецов, С. М. Дивгун и др. – М.: Химия, 1977. – 256 с., ил.

A. I. Rakhimov, A. J. Maryshev, N. A. Rakhimova, M. A. Marysheva, V. F. Zheltobrukhov

OXIDATIVE DEGRADATION OF POLYPROPYLENE IN AROMATIC HYDROCARBONS

Volgograd State Technical University

Abstract. High macromolecular polypropylene with molecular mass about 400000 was oxidatied by atmospheric oxygen in aromatic hydrocarbons and obtained low molecular mass (85000–90000) functional-substituted polypropylene.

Keywords: Polypropylene, oxidation, aromatic hydrocarbon, peroxide, radicals.

УДК 541.11/.123+547.7/.8

А. И. Рахимов, М. П. Ганицев, Н. А. Рахимова, В. П. Медведев, М. А. Марышева

СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА С ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ И ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ БУТАДИЕНОВЫМ КАУЧУКОМ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

Показано, что сополимеризация, инициированная оксипероксидом, в системах дициклопентадиен – стирол, дициклопентадиен – стирол – гидроксилсодержащий низкомолекулярный бутадиеновый каучук ПДИ–1, проводимая в растворе толуола, приводит к композиционному материалу с улучшенными физико-механическими показателями, такими как прочность, относительное удлинение, твердость.

***Ключевые слова*:** дициклопентадиен, стирол, гидроксилсодержащий низкомолекулярный бутадиеновый каучук, диоксипероксид, сополимеризация.

Стирол и дициклопентадиен являются основными компонентами фракции жидких продуктов пиролиза, вырабатываемых в промышленном масштабе [1]. Сополимеризацией стирола и дициклопентадиена с различными мономерами получены нефтеполимерные смолы, применяемые в производстве лакокрасочных материалов [1–3].

Авторами проведена сополимеризация стирола и дициклопентадиена, присутствующих в жидких продуктах пиролиза, а также этих же мономеров с гидроксилсодержащим низкомолекулярным бутадиеновым каучуком. Сополимеризацию инициировали α,α’-диоксибензилпероксидом. Отличительными особенностями α,α’-диоксибензилпероксида является простота получения пероксида (взаимодействием бензальдегида с 30 %-й перекисью водорода, выход 90 %) и его низкая чувствительность к удару и трению, а также способность генерировать фенильные и НО- радикалы [4].

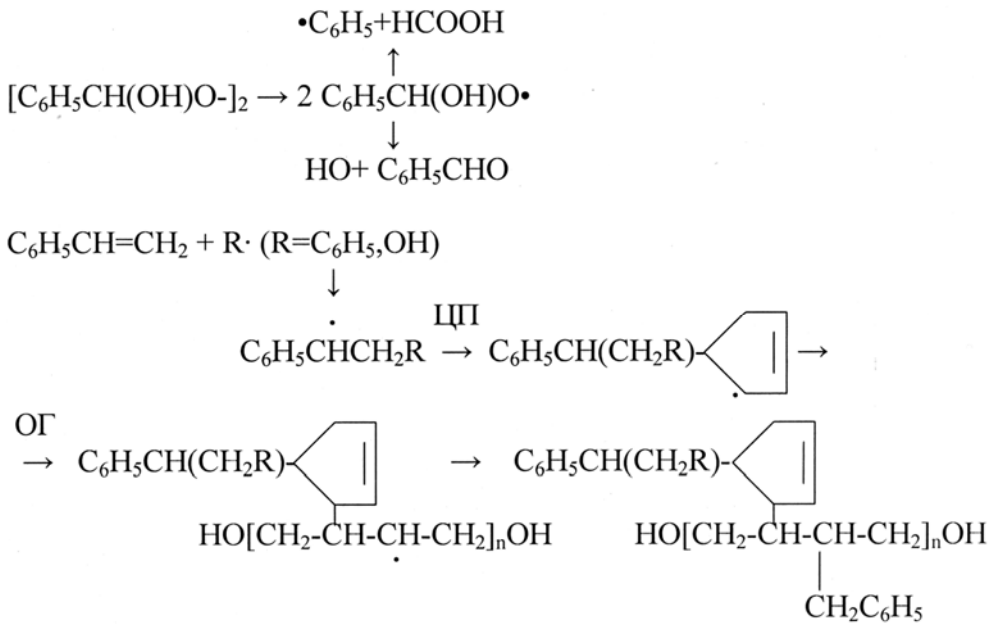
Стирол и дициклопентадиен – основные компоненты жидких продуктов пиролиза (содержится около 44 %) сополимеризовали в среде ароматических углеводородов (толуол, этилбензол и о-, м-, п-ксилол) при температуре 120–140 °С в течение 1,5–2 часов (концентрация инициатора 3,5–3,9 %). После отгонки аромати-ческих углеводородов под вакуумом 25–30 мм. рт. ст. и температуре 130 °С получен высоковязкий желтоватый олигомер с выходом около 80 % от содержания непредельных компонентов в исходной смеси.

ИК-спектр полученного олигомера содержит полосы поглощения в области 3400 $см^{-1}$, характерные для валентных колебаний НО-группы, а также поглощение в области колебаний карбонильных групп 1714–1846 $см^{-1}$. Кроме того, имеется полоса поглощения в области 1618 $см^{-1}$, связанная с содержанием двойных связей в полученном олигомере. Все это указывает на достаточно сложный процесс олигомеризации в среде ароматических углеводородов и возможность участия их в реакции передачи радикальной цепи.

Весьма интересные результаты получены по олигомеризации дициклопентадиена и стирола с гидроксилсодержащим низкомолекулярным бутадиеновым каучуком (молекулярная масса 3000–3500). Олигомеризацию проводили в среде толуола (соотношение каучук – толуол 1:1). При этом интенсивность поглощения в области 3400 $см^{-1}$, характерная для валентных колебаний НО- группы, изменяется незначительно, что важно при дальнейшем использовании гидроксилсодержащего сополимера для получения полиуретанов на его основе.

Было установлено, что 7,5–13,9 % толуола расходуется в процессе олигомеризации дициклопентадиена и стирола с гидроксилсодержащим низкомолекулярным бутадиеновым каучуком. Участие толуола можно объяснить схемой реакции, включающей его взаимодействие с радикалами, генерируемыми из пероксида или из мономеров.

Фенильный или гидрокси-радикалы, генерируемые из пероксида [4], реагируют со стиролом, и далее образующиеся бензилзамещенные радикалы присоединяются к циклопентадиену (ЦП) (появление циклопентадиена среди продуктов реакции легко понять, если учесть, что дициклопентадиен при нагревании быстро претерпевает ретродиеновый распад [5, 6]). Образующийся радикал взаимодействует с гидроксилсодержащим олигомером (ОГ), и затем возможен обрыв цепи при взаимодействии с бензильным радикалом (легко генерируется из растворителя – толуола при реакции с любым радикалом, указанным в схеме).



Полученный тройной сополимер использован в синтезе полиуретана взаимодействием гидроксильных групп с полиизоционатом в присутствии дибутилдилаурината олова при комнатной температуре [7].

Полиуретан на основе тройного сополимера обладает улучшенными физико-механическими показателями, такими как прочность, эластичность, износостойкость. Добавление сополимера дициклопентадиена и стирола, входящих в состав жидких продуктов пиролиза, привело к увеличению прочности композиционных материалов с 16 до 30 кг/см^2, относительному удлинению от 60 до 150 % и твердости от 68 до 76 условных единиц.

Компонентный состав покрытия представлен в табл. 1. Физико-механические и динамические характеристики покрытия приведены в табл. 2.

Из данных таблиц видно, что применение в качестве связующего сополимера ПДИ–1 способствует получению материала покрытия с улучшенными спортивно-техническими характеристиками. Наиболее высокие динамические показатели наблюдаются при составе композиций, содержащих от 30 до 70 масс.ч. сополимера непредельных углеводородов. Покрытие из композиции, в состав которого входит 80 масс.ч. сополимера, имеет пониженный уровень вышеназванных показателей, а также характеризуется худшими физико-механическими свойствами.

Предлагаемая композиция позволяет получать эластичные покрытия, способствующие достижению высоких спортивных результатов, а также более комфортных при эксплуатации.

Таким образом, исследование сополимеризации в системах дициклопентадиен – стирол, дициклопентадиен – стирол – гидроксилсодер-

Таблица 1

Компонентный состав покрытий

Наименование компонентов	Состав композиций, масс. ч.				
	1	2	3	4	Исходная
Сополимер непредельных углеводородов	30	50	70	80	отсутствует
Каучука ПДИ–1К	70	50	30	20	100
Глицерин	5	4	3	6	3
Дибутилдилаурината олова	0,1	0,01	0,03	0,6	0,01
Полиизоционат	24	20	16	28	15

Таблица 2

Физико-механические и динамические характеристики покрытий

Показатели покрытия	Значения показателей				
	1	2	3	4	Исходная композиция
Твердость по Шору А, усл. ед.	68	76	74	70	60
Условная прочность, МПа	1,8	3,0	2,4	2,2	1,6
Относительной удлинение, %	70	150	140	135	60
Эластичность по откосу, %	54	47	46	40	35
Динамический модуль упругости, МПа	5,5	5,0	4,7	4,0	3,5

жащий низкомолекулярный бутадиеновый каучук ПДИ–1, проводимой в растворе толуола, позволило получить новый перспективный композиционный материал с улучшенными физико-механическими показателями, такими как прочность, относительное удлинение, твердость, и рекомендуется в качестве покрытия для спортивных сооружений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Исмайлов, Р. Г.* Сополимеризация алкениларомати-ческих мономеров продуктов пиролиза с акрилонитрилом, винилацетатом и дивинилом / Р. Г. Исмайлов, С. М. Алиев, Г. М. Мамедалиев, Ш. И. Гасанова // ДАН Азербайджанской ССР. – 1968. – Т. XXIV. – № 1. – С. 11–14.

2. *Жечев, С. С.* Применение нефтеполимерных смол в пленкообразующих композициях / С. С. Жечев, В. Б. Манеров, В. С. Каверинский, Р. М. Лившиц // Лакокрас. матер. и их примен. – 1983. – № 1. – С. 15–20.

3. *Шихализаде, П. Д.* Изучение процесса сополимеризации алкениларомати-ческих углеводородов с эфирами метакриловой кислоты / П. Д. Шихализаде и [др.] // Азербайджанский химический журнал. – 1977. – № 3. – С. 58–60.

4. *Рахимов, А. И.* Химия и технология органических перекисных соединений / А. И. Рахимов. – М.: Химия, 1979. – 392 с., ил.

5. *Рылова, М. В.* Взаимодействие дициклопентадиена с элементной серой. Начальные стадии реакции / М. В. Рылова, А. Я. Самуилов, Д. Р. Шарафутдинова, Ю. Я. Ефремов, Г. М. Храпковский, Я. Д. Самуилов // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – № 9.

6. *Онищенко, А. С.* Диеновый синтез / А. С. Онищенко. – М.: Изд-во АН СССР. – 1963. – 650 с.

7. *Бондалетов, О. В.* Сополимеризация жидких продуктов пиролиза и акриловых мономеров. / О. В. Бондалетов, Л. И. Бондалетова, И. В. Тюменцева, В. Г. Бондалетов, В. М. Сутягин // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 24–28.

A. I. Rakhimov, M. P. Ganitsev, N. A. Rakhimova, V. P. Medvedev, M. A. Marisheva

COPOLYMERS OF STYRENE WITH DICYCLOPENTADIENE AND HYDROXYL CONTAINING LAW MOLECULES BUTADIENE RUBBER. SYNTHESIS AND PROPERTIES.

Volgograd State Technical University

Abstract. It's shown that copolymerization initiated by dihydroxyperoxide for styrene with dicyclopentadiene and hydroxyl containing law molecules butadiene rubber in solution of toluene leads to composition materials with better physical-mechanical properties as strong, elongation, hardness.

Keywords**:** dicyclopentadiene, styrene, hydroxyl containing law molecules butadiene rubber, dihydroxyperoxide, copolymerization.

УДК 678.675'126.002.68

Н. А. Рахимова, Е. Д. Молдавская, А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко

ВЫДЕЛЕНИЕ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ПОЛИФТОРАЛКОГОЛИЗ ОЛИГОМЕРОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИКАПРОАМИДА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

Выделены и идентифицированы олигомеры аминокапроновой кислоты с молекулярной массой 12000–30000 из отходов производства поликапроамида. Установлено, что полифторалкоголиз олигокапроамидов 1,1,5-тригидроперфторпентанолом сопровождается деструкцией олигомерной цепи с образованием полифторалкилпроизводных более низкомолекулярных олигокапроамидов.

Ключевые слова: олигокапроамид, отход, поликапроамид, полифторалкоголиз, полифторированный спирт, деструкция.

Повышение конкурентноспособности производства поликапроамида идет в направлении замены малых мощностей на новые многотоннажные, улучшения качества продукции и снижения количества отходов.

В ходе полимеризации (данные компании Циммер А. Г. [1]) только 90 % капролактама превращается в поликапроамид и образуется значительное количество отходов. Так, на предприятии ОАО «Сибур-Волжский» количество отходов достигает 20 тонн ежемесячно [2].

Анализ этих отходов был проведен разделением веществ способом, основанным на различной их растворимости в воде. Примерно 50 % отходов хорошо растворимы в холодной воде и содержат преимущественно капролактам. Около 25 % отходов растворимы в горячей воде и плохо растворимы в холодной воде. Исследования проводились именно с частью олигомерных отходов, растворимых в горячей воде.

Следующим этапом работы было извлечение олигокапроамидов обработкой отхода водой или органическими растворителями (изопропиловым спиртом и хлороформом). Были получены следующие фракции олигомера: фракция, выпадающая в осадок из изопропилового спирта при охлаждении с температурой плавления 195–196 ºС; плохо растворимый в воде олигомер, $T_{пл}$ = 230–235 ºС; фракция, выпадающая в осадок из воды при охлаждении, $T_{пл}$ = 220–225 ºС. Титрованием водно-спиртовых растворов олигомеров калиевой щелочью определены средние молекулярные массы указанных олигомеров, значения которых приведены в табл. 1. Дальнейшее исследование проводили с олигомером, имеющим среднюю молекулярную массу 20000, поскольку этот олигомер является основным (более 50 %).

Таблица 1

Характеристика олигомеров H-[NH-$(CH_2)_5$C(O)]$_m$OH, выделенных из отхода производства поликапроамида

Отношение к различным растворителям	Температура плавления,°С	Средняя молекулярная масса
Плохо растворим в изопропиловом спирте и растворим в воде	195–196	12000
Растворим в горячей воде (выпадает в осадок при охлаждении)	220–225	20000
Нерастворим в воде	230–235	30000

В ИК-спектре олигомеров присутствуют следующие полосы поглощения, ν, $см^{-1}$: 3284 с.ш. (ν_{NH} в замещенных амидах), 3116 ср. (ν_{NH2}), 2920 о.с.ш. (ν_{CH2}), 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) [3].

Последующим этапом была модификация выделенного олигокапроамида полифторированным спиртом 1,1,5-тригидроперфторпентанолом, так как известно, что полимерные изделия и покрытия, изготавливающиеся на основе олигомеров аминокапроновой кислоты, обладают рядом ценных свойств, таких как маслобензостойкость, высокие адгезионные свойства, износостойкость [4], а введение полифторалкильных групп увеличивает гидрофобность покрытий [5].

Возможность модификации олигокапроамида полифторированными спиртами обусловлена тем, что спирты имеют в своей структуре протонодонорные HCF_2- и HO-группы, вступающие в ассоциацию с протоноакцепторными амидными группами в олигомере [6]. Это способствует N-полифторалкилированию коцевых аминогррупп:

$$H(CF_2CF_2)_nCH_2OH + H\text{-}[HN\text{-}(CH_2)_5C(O)]_mOH \rightarrow$$
$$\rightarrow H(CF_2CF_2)_nCH_2\text{-}[HN\text{-}(CH_2)_5\text{-}C(O)]_mOH + H_2O$$

Выбор 1,1,5-тригидроперфторпентанола продиктован тем, что он является побочным продуктом синтеза 1,1,3-тригидроперфторпропанола. Полифторированный спирт был взят в пятикратном избытке. Модификацию олигомера проводили при температуре 140–150 ºС. В ходе процесса непрерывно удалялась вода, выделяющаяся при протекании реакции (количество определялось в насадке Дина-Старка), процесс вели до прекращения водоотделения. Выделение воды прекратилось через 60 минут после начала реакции. Количество выделившейся воды не соответствует теоретически возможному. Это позволяет предположить, что реакция полифторалкилирования олигомеров в условиях эксперимента идет преимущественно не по концевым группам, а с разрывом амидных связей в олигомерной молекуле.

Кроме того, элементный анализ на содержание азота в полученных образцах модифицированных олигомеров также указывает на то, что реакция полифторалкилалкоголиза идет не только по концевым группам, как это предполагалось ранее в соответствии со схемой, приведенной выше, но и с разрывом амидных связей в олигомерной молекуле. На это также указывает выделение следующих фракций полифторированного олигокапроамида: олигомер, выпадающий в осадок в ходе реакции (нерастворимый в 1,1,5-тригидроперфторпентаноле); олигомер, плохо растворимый в ПФС2 и выпадающий в осадок при отстаивании; хорошо растворимый в ПФС2 олигомер, осажденный диэтиловым эфиром.

Результаты элементного анализа на содержание азота и фтора в полученных фракциях полифторированных олигокапроамидов приведены в табл. 2.

Особенность полифторалкилалкоголиза олигокапроамидов объясняется ассоциативными взаимодействиями полифторированных спиртов с внутренними амидными группами, что способствует разрыву амидных связей в олигомере.

Таблица 2

Характеристика модифицированных 1,1,5-тригидроперфторпентанолом олигомеров

Олигомер	Растворимость в ПФС2	Содержание азота, %вес.	Содержание фтора, %вес.
Олигомер 1	Нерастворимый в ПФС2	7,58–7,61	6,5
Олигомер 2	Плохо растворимый в ПФС2	9,40–9,78	6,35
Олигомер 3	Хорошо растворимый в ПФС2	6,39–6,72	1,79

Таким образом, из отходов производства поликапроамида авторами были выделены три фракции олигомеров с различными средними молекулярными массами (12000, 20000 и 30000) и температурами плавления (195–196 °С, 220–225 °С и 230–235 °С соответственно). В ходе модификации олигомера с молекулярной массой 20000 полифторированным спиртом 1,1,5-тригидроперфторпентанолом получены фторсодержащие олигомеры, которые представляют интерес для изготовления полимерных покрытий и модификации полимерных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Раймер, Д.* Последние достижения в производстве высококачественных нитей из полиамида 6 / Д. Раймер // Химические волокна. – 2005. – № 4. – С. 34–38.

2. *Фисечко, Р. В*. Модификация литьевых композиций на основе олигомерных каучуков отходами производства поликапроамида / Р. В. Фисечко [и др.] // Изв. ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 1(10) / ВолгГТУ. – 2005. – С. 78–81. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 2.).

3. *Рахимова, Н. А*. Полифторалкилирование олигомеров Е-аминокапроновой кислоты / Н. А. Рахимова [и др.] // Изв. ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2(62) / ВолгГТУ. – 2010. – С. 86–90. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 7.).

4. *Сторожакова, Н. А*. Полифторалкилирование олигомеров Е-аминокапроновой кислоты / Н. А. Сторожакова [и др.] // Изв. ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – 2004. – С. 117–120. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 1.).

5. *Сторожакова, Н. А*. Модификация полифторированными спиртами – теломерами поли-ε-капроамида и его свойства: автореф. дисс. ... канд. хим. наук / Н. А. Сторожакова / ВолгГТУ. – Волгоград, 1998. – 23 с.

6. *Рахимов, А. И.* Ассоциация полифторированных спиртов с амидами карбоновых кислот / А. И. Рахимов [и др.] // Изв. ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – 2004. – С. 39–41. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 1.).

N. A. Rakhimova, E. D. Moldavskaya, A. I. Rakhimov, A. V. Miroshnichenko

EXTRACTION, IDENTIFICATION AND POLYFLUOROALKOHOLIZATION OF OLYGOMERS FROM WASTE OF POLYCAPROAMIDE MANUFACTURE

Volgograd State Technical University

Abstract. Oligocaproamides (12000–30000 mol.mass) was extracted from waste of polycaproamide and identificeted. It is shown that polyfluoroalkoholization of oligocaproamides by 1,1,5-threehydroperfluoropentanol leads to destraction og oligomeric chain with formation of polyfluoroalkilcompounds lower oligocaproamides.

Keywords: oligocaproamide, waste, polycaproamid, polyfluoroalkoholization, polyfluoroalkohol, destraction.

547.144.4:615.281

И. Н. Полякова, А. И. Гинак, Б. В. Москвичев, Г. С. Шитикова

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ РЕМАНТАДИНА С ПОМОЩЬЮ ПОЛИСАХАРИДОВ И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННОГО ПРОДУКТА

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

E-mail: mbt@lti-gti.ru

Изучали химическую модификацию ремантадина с помощью декстрана – полиглюкина. Показано, что ремантадин при взаимодействии с окисленным полиглюкином образует полимерное растворимое производное модифицированный ремантадин. Модифицированный ремантадин (МР) обладает острой токсичностью при испытании на куриных эмбрионах в 20 раз меньшей исходного ремантадина. При лечении мышей, зараженных вирусом, МР показал высокий уровень защиты животных. Дальнейшее изучение МР позволит определить возможность применения в медицине.

***Ключевые слова*:** ремантадин, модификация, декстран, противовирусная активность, вирусы гриппа.

Ремантадин в настоящее время широко используется в виде таблеток при лечении гриппа и ОРЗ, причем ремантадин действует только на вирус гриппа А. Он оказывает также подавляющее действие на вирусы Herpes simplex типа I и II, вирусы клещевого энцефалита.

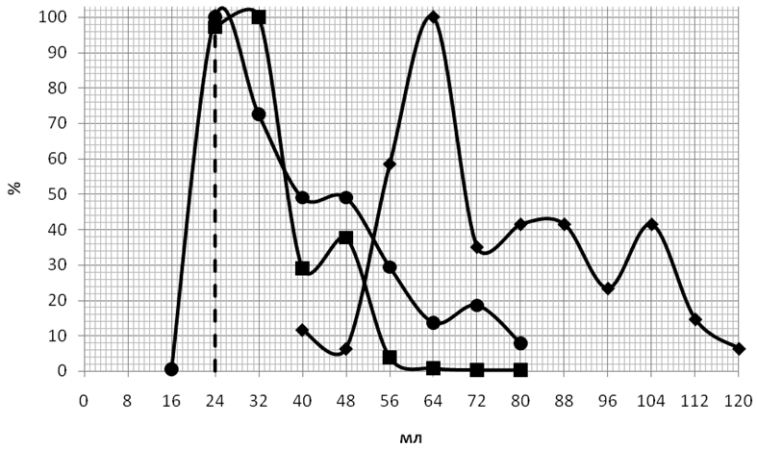
Ремантадин представляет собой солянокислую соль первичного амина (а-метил-1-адамантил-метиламина) $C_{12}H_{21}N{\cdot}HCl$ с молекулярной массой, равной 215,77.

Представляло интерес изучить, как повлияет нейтральная полимерная матрица, ковалентно связанная с ремантадином, на его свойства. Поскольку ремантадин представляет собой соль первичного амина как основания и соляной кислоты, то в своей работе авторы использовали ранее разработанный подход [1, 2], заключающийся в образовании ковалентной связи между первичной ε-аминогруппой остатков лизина в молекуле белков-ферментов и карбонильной группой гидрофильного полимера.

Взаимодействие ремантадина с предварительно активированным полиглюкином происходит с образованием N-замещенного имина (основания Шиффа), возникающего в результате реакции между альдегидными группами полимера и аминогруппой ремантадина. Активация биополимера осуществлялась окислением глюкопиранозных звеньев декстрана – полиглюкина перйодатом калия до альдегидных групп. Следует отметить, что восстановление связей -CH=N в продукте реакции осуществляли так, чтобы происходила не только их полная трансформация в $-CH_2-NH-$ связи, но и трансформация избытка альдегидных групп (непрореагировавших) до первичных спиртовых – CH_2OH. В реакцию восстановления боргидрид натрия (калия) брали в двухкратном избытке по отношению к количеству альдегидных групп.

На начальном этапе изучения модификации ремантадина выбрали молярное соотношение окисленного декстрана – полиглюкина и ремантадина по аналогии с тем, которое было апробировано при связывании белков и полисахаридов, равное $[CO] / [NH_2] \approx 4{,}4$ [2].

При хроматографическом исследовании образовавшегося продукта на колонке размером 50 х 1,2 см с гелем G-75 было показано, что, действительно, зона ремантадина находится во фракциях высокомолекулярных веществ. То есть ремантадин оказался химически связанным с высокомолекулярным полиглюкином. На рисунке, где показана хроматограмма продуктов модификации ремантадина, видно, что зона исходного ремантадина соответствует 62,5 мл, зона голубого декстрана – 24 мл, а после реакции модификации пик зоны полимерного ремантадина – 24 мл практически совпадает с зоной голубого декстрана. Полученное высокомо-лекулярное производное ремантадина предстояло охарактеризовать в зависимости от условий его получения по соотношению ремантадина и полиглюкина.



Гель-хроматограмма исходного ремантадина (♦),
ремантадина (•) связанного с полиглюкином (■),
голубого декстрана (вертикальная линия, соответствующая 24 мл).
Колонка размером 50 х 1,2 см заполнена сефадексом G-75

Большой интерес представляло, как полимерная химическая модификации влияет на основные биологические свойства ремантадина. Для исследования токсичности модифицированного ремантадина был взят образец полимерного производного, в котором доля ремантадина составляла 10 %, остальные 90 % – декстран.

В экспериментах по изучению токсичности модифицированного ремантадина на куриных эмбрионах (кэ) препарат в дозах 15,0 мг/кэ; 7,5 мг/кэ; 4,0 мг/кэ; 1,0 мг/кэ; 0,25 мг/кэ; 0,05 мг/кэ; 0,005 мг/кэ при введении в хорионаллантоисную полость 9–10-дневных эмбрионов не вызывал их гибели. Ранняя гибель куриных эмбри-

онов (2–4 дня инкубации) и поздняя гибель куриных эмбрионов (5–10 дней инкубации) не наблюдалась (0 % во всех группах). Вылупляемость цыплят во всех группах, включая контрольную, составила 80–90 %. Таким образом, модифицированный ремантадин не проявлял раннего и позднего токсического действия на куриных эмбрионах.

Определение противовирусной активности производили на развивающихся куриных эмбрионах. Результаты представлены в табл. 1.

Таким образом, на модели куриных эмбрионов модифицированный ремантадин превосходит по противовирусному действию ремантадин против штаммов вируса гриппа А A/New Caledonia/20/99 (H1N1), A/Pr/8/34/ (H0N1) и штамма вируса гриппа В B/Yamanashi/166/98.

Таблица 1

Индекс защиты на модели куриных эмбрионов

Штамм вируса	Индекс защиты, %	
	Модифицированный ремантадин	Исходный ремантадин
A/Moscow/10/99 (H3N2)	70	70
A/New Caledonia/20/99	100	0
A/Pr/8/34/(H0N1)	100	0
B/Yamanashi/166/98	50	9

Определение острой токсичности проводили в опытах на мышах. Определение токсичности модифицированного ремантадина и ремантадина-субстанции на мышах показало, что: LD_{50} модифицированного ремантадина составляет 740 мг/кг, LD_{50} ремантадина-субстанции составляет 36 мг/кг.

Определение противовирусной активности в опытах на мышах показало, что модифицированный ремантадин превосходит ремантадин при лечении мышей, зараженных вирусом гриппа типа А A/Pr/8/34 (H0N1) при внутривенном введении препаратов в изученных дозах. В диапазоне доз от 60 до 300 мг/кг модифицированный ремантадин показывал стабильно высокий уровень защиты животных.

Результаты изучения противовирусной активности модифицированного ремантадина и ремантадина на мышах приведены в табл. 2.

Таблица 2

Противовирусная защита мышей в зависимости от формы ремантадина

Группа	Доза, мг/кг	Время между заражением и введением исследуемых субстанций, ч		
		24	48	72
		Количество выживших животных/ исходное количество животных (в скобках % от исходного количества животных)		
Контроль	–	8/20 (40%)	5/20 (25 %)	10/20(50%)
Ремантадин	120	10/20(50%)	2/20(10%)	10/20(50%)
Модифицированный ремантадин	30	4/20 (20%)	4/20 (20%)	18/20(90%)*
	60	18/20(90)*	20/20(100)*	18/20(90%)*
	150	15/20(75%)	17/20(85%)*	20/20(100%)*
	300	18/20(90%)*	14/20(70%)*	20/20(100%)*

Примечание. *– $p < 0,05$ по сравнению с соответствующей контрольной группой

Таким образом, первые оценки биологической активности нового продукта – модифицированного ремантадина показали интересные отличия при переходе от основного низкомолекулярного вещества к новой полимерной форме.

Действие модифицированного ремантадина на вирус клещевого энцефалита изучали на препаратах, содержащих 20 % ремантадина и 80 % полиглюкина.

Опыты на мышах проводили следующим образом. Концентрация ремантадина в растворах модифицированного и исходного ремантадина была выбрана одинаковой из расчета по исходной субстанции – 0,1 %. На каждую мышь подкожно вводили 0,2 мл раствора.

Белым мышам, зараженным вирусом клещевого энцефалита (КЭ) (штамм Абсеттаров), вводили ремантадин или ремантадин модифицированный за 24 и 1 час до заражения и через 24, 48 и 72 часа после заражения. В контроле вместо препарата использовали физиологический раствор. Результаты опыта показаны в табл. 3.

Таблица 3

Летальность и коэффициент защиты мышей в зависимости от формы ремантадина

Группы мышей, получивших:	Разведения вируса			Суммарный результат
	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	
Контроль (летальность %)	100	87,5	42,9	77,3
Ремантадин, $\left(\frac{\text{летальность \%}}{\text{КЗ *}}\right)$	$\frac{71,4}{1,4}$	$\frac{50,0}{1,7}$	$\frac{25,0}{1,7}$	$\frac{47,8}{1,6}$
Ремантадин модифицированный, $\left(\frac{\text{летальность \%}}{\text{КЗ *}}\right)$	$\frac{42,8}{2,3}$	$\frac{37,5}{2,3}$	$\frac{25,0}{1,7}$	$\frac{34,8}{2,2}$

Примечание. *КЗ – коэффициент защиты.

Заболеваемость и летальность в опыте в 1,4 раза выше в группе мышей, получивших ремантадин, по сравнению с группой мышей получивших модифицированный препарат.

КЗ мышей, получивших модифицированный ремантадин, оказался выше в 1,4 раза, нежели у мышей, получивших ремантадин в соответствующей концентрации.

Таким образом, можно предположить, что увеличение защитного эффекта привнесено модифицирующим фактором, составляющим дополнительные 4/5 части препарата.

Препараты исходного и модифицированного ремантадина исследовали на штамме клещевого энцефалита, полученного в Научно-исследовательском институте гриппа Северо-Западного отделения РАМН у профессора В. И. Ильенко.

Авторы благодарны А.А. Гаврилову за проведение биологических тестов с модифицированным ремантадином на вирусах гриппа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Тенникова, Т. Б.* Иммобилизация протеолитического фермента террилитина на водорастворимой полимерной матрице / Т. Б. Тенникова, Е. Ф. Панарин, О. А. Миргородская, Г. В. Самсонов и др. // Хим. фарм. журн. – 1977. – № 7. – С. 86–90.

2. *Тенникова, Т. Б.* Изучение физико-химических свойств протеолитического фермента террилитина, модифицированного сополимером на основе винилпирролидона / Т. Б. Тенникова, Б. В. Москвичев, Г. В. Самсонов // Биохимия. – 1980. – Т. 45. – № 3. – С. 438–448.

3. А. С. № 790785 СССР. Способ получения стабилизированной стрептокиназы / Е. И. Чазов, В. Н. Смирнов, В. П. Торчилин и др. (СССР).

N. Polyakova, A. I. Ginak, B. V. Moskvichev, G. S. Shitikova

CHEMICAL MODIFICATION REMANTADIN USING POLYSACCHARIDES AND PROPERTIES AVAILABLE PRODUCT

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University)

Abstract. Studied the chemical modification remantadin with dextran-polyglucin. Shown that remantadin interaction with oxidized forms polyglukin polymer soluble derivative modified remantadin. Modified remantadin (MR) has acute toxicity when tested on chick embryos up to 20 times smaller than the original remantadin. In the treatment of mice infected with the virus, a MR showed a high level of protection of animals. Further study will determine the possibility of MR applications in medicine.

Keywords: remantadin, modification, dextran, antiviral activity, influenza viruses.

УДК 620.22

***И. А. Новаков*[*], *В. Ф. Каблов*[**], *И. П. Петрюк*[***], *А. Е. Михайлюк*[***], *О. В. Половинкина*[*]**

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛАМИ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ, НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СТАРЕНИЕ РЕЗИН НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА

[*]**Волгоградский государственный технический университет**
[**]**Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ**
[***]**Южный научный центр Российской академии наук**

E-mail: lppm@vstu.ru

В работе показана возможность использования наполнителей, модифицированных металлами переменной валентности, для создания эластомерных композиций. Рассмотрено влияние наполнителей, модифицированных никелем, медью и кобальтом, на высокотемпературное старение резин на основе этиленпропиленового каучука.

***Ключевые слова*:** эластомеры, резины, нанокомпозиты, металлические частицы, модификация, модифицирующие добавки.

Стойкость резин к различным видам старения во многом определяет возможные температурные пределы их практического применения. Поэтому одной из важнейших задач является повышение термостойкости эластомерных материалов, что позволяет расширить диапазон режимов эксплуатации резиновых технических изделий.

Одним из перспективных путей решения этой задачи является применение в составе эластомерных композитов модифицированных высокодисперсных наполнителей. Использование для этих целей металлов переменной валентности имеет большой потенциал при разработке новых материалов с разнообразными сочетаниями физических и эксплуатационных характеристик [1–3].

Ранее было показано, что при высокотемпературных воздействиях в эластомерных материалах на основе полиолефинов высокодисперсные частицы металлов переменной валентности обладают стабилизирующим эффектом [4–5].

Учитывая, что многие металлы переменной валентности проявляют высокую химическую активность к сере и ее соединениям, то возникают трудности при разработке эластомерных композиций с серной вулканизующей системой. Одним из путей решения этой проблемы является введение высокодисперсных металлов в резиновые смеси на носителях, например, на поверхности наполнителей.

В работе рассматривается влияние наполнителей, поверхность которых модифицирована наночастицами меди, никеля и кобальта, на термическую стойкость резин на основе этиленпропиленового каучука.

В качестве объекта исследования использовали вулканизаты на основе этиленпропиленового каучука СКЭПТ-40, содержащие серную и пероксидную вулканизующие системы. Время вулканизации образцов при температуре 150 °С составляло 60 минут. Для модификации наполнителей использовался метод высокоскоростного термического разложения металлсодержащих соединений, описанный в работе [6].

Высокотемпературное старение образцов исследуемых резин в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха (ОДКВ) при Т = 250 °С проводилось по методике, описанной в [7–8].

Свойства исследуемых эластомерных композиций представлены в табл. 1 и 2. Как видно из представленных данных, резины, содержащие модифицированные наполнители, обладают удовлетворительными механическими показателями. Исключение составляют образцы с пероксидной вулканизующей системой, наполненные аэросилом, модифицированным частицами меди (табл. 2). Это позволяет говорить о негативном влиянии высокодисперсных частиц меди на физико-механические свойства вулканизатов такого типа.

Таблица 1

Влияние модификации наполнителей на изменение физико-механических свойств резин с серной вулканизующей системой в ходе высокотемпературного старения в условиях ОДКВ

Тип модификации поверхности	До старения				После старения				
	$f_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	θ, %	H, усл. ед.	$f_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	H, усл. ед.	K_f	K_ε
	Наполнитель БС-100								
–	4,0	523	11	48	1,60	108	57	0,41	0,21
Cu	1,2	830	29	22	0,49	96	20	0,40	0,12
Ni	5,2	950	35	32	1,09	160	38	0,21	0,17
Co	1,4	823	23	29	–	–	–	–	–
	Наполнитель БС-120								
–	10,2	623	21	54	2,26	97	64	0,22	0,16
Cu	5,7	913	45	40	2,85	144	57	0,50	0,16
Ni	2,9	1013	53	39	2,47	121	60	0,84	0,12
Co	2,3	917	39	33	0,75	124	24	0,33	0,14
	Наполнитель аэросил А-175								
–	3,8	653	41	49	2,50	96	68	0,65	0,15
Cu	2,8	707	41	39	2,52	90	64	0,92	0,13
Ni	1,8	637	35	40	2,18	100	63	1,19	0,16
Co	1,6	660	28	40	1,99	124	51	1,23	0,19

Окончание табл. 1

Тип модификации поверхности	До старения				После старения				
	$f_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	θ, %	*H*, усл. ед.	$f_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	*H*, усл. ед.	K_f	K_ε
	Наполнитель аэросил А-300								
–	1,2	240	7	44	1,04	94	34	0,84	0,39
Cu	1,3	477	17	34	2,69	172	53	2,01	0,36
Ni	1,7	537	23	42	3,62	218	55	2,13	0,41
Co	2,2	627	24	42	3,26	166	58	1,48	0,26
	Наполнитель ТУ П-324								
–	8,6	410	15	53	1,50	76	52	0,17	0,19
Cu	9,6	930	36	34	1,90	113	57	0,20	0,12
Ni	4,3	910	51	32	1,80	108	56	0,42	0,12
Co	3,2	840	29	32	2,19	132	54	0,68	0,16

П р и м е ч а н и е : $f_р$ – условная прочность при растяжении; $\varepsilon_р$ – относительное удлинение при разрыве; θ – относительное остаточное удлинение после разрыва; *H* – твердость по Шору А; K_f – коэффициент старения по условной прочности; K_ε – коэффициент старения по относительному удлинению при разрыве.

Таблица 2

Влияние модификации наполнителей на изменение физико-механических свойств резин с пероксидной вулканизующей системой в ходе высокотемпературного старения в условиях ОДКВ

Тип модификации поверхности	До старения				После старения				
	$f_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	θ, %	*H*, усл. ед.	$f_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	*H*, усл. ед.	K_f	K_ε
	Наполнитель БС-100								
–	7,3	695	36	45	1,63	265	53	0,22	0,38
Cu	3,3	583	15	38	2,34	280	42	0,72	0,48
Ni	5,0	683	16	40	2,73	414	36	0,55	0,61
Co	4,5	517	9	39	2,89	358	41	0,65	0,69
	Наполнитель БС-120								
–	12,1	1035	40	52	2,59	277	63	0,21	0,26
Cu	6,8	760	27	42	3,06	390	48	0,45	0,51
Ni	8,0	833	29	44	3,96	483	48	0,50	0,58
Co	6,6	703	23	42	3,11	404	45	0,47	0,57
	Наполнитель аэросил А-175								
–	4,6	845	60	49	3,67	320	62	0,80	0,37
Cu	0,9	467	29	32	0,40	82	30	0,44	0,18
Ni	3,6	637	41	46	2,46	372	49	0,68	0,58
Co	4,9	700	44	42	4,01	426	46	0,81	0,61
	Наполнитель аэросил А-300								
–	4,0	785	85	44	3,25	258	63	0,81	0,33
Cu	0,8	370	25	33	0,79	232	37	0,98	0,63
Ni	3,0	607	41	44	1,59	364	42	0,54	0,60
Co	3,2	590	44	42	2,51	334	47	0,78	0,57
	Наполнитель ТУ П-324								
–	18,0	610	20	48	3,03	305	55	0,17	0,50
Cu	11,4	530	15	40	3,98	427	45	0,35	0,81
Ni	11,8	600	40	43	3,79	427	44	0,32	0,71
Co	11,8	713	24	41	3,15	402	40	0,27	0,56

П р и м е ч а н и е : $f_р$ – условная прочность при растяжении; $\varepsilon_р$ – относительное удлинение при разрыве; θ – относительное остаточное удлинение после разрыва; *H* – твердость по Шору А; K_f – коэффициент старения по условной прочности; K_ε – коэффициент старения по относительному удлинению при разрыве.

Из представленных данных видно, что модификация поверхности наполнителей медью, никелем и кобальтом позволяет повышать стойкость резин к высокотемпературному старению по сравнению с базовыми составами. Эффективность модификации зависит от типа наполнителя и вулканизующей системы.

При этом вулканизаты, содержащие модифицированный наполнитель, превосходят базовый состав при старении в условиях ОДКВ по коэффициенту старения по условной прочности в 1,8–3,3 раза и по коэффициенту старения по относительному удлинению при разрыве в 1,3–2,0 раза в зависимости от наполнителя.

Неэффективность модификации для резин, наполненных аэросилом, может быть объяснена низким значением pH поверхности этого типа наполнителей, по сравнению с коллоидной кремнекислотой марок БС и техническим углеродом печного производства. По-видимому, pH поверхности наполнителей влияет не только на механизм вулканизации, что хорошо известно на практике [9], но и на механизм ингибирования процессов старения ультрадисперсными частицами металлов переменной валентности.

Таким образом, в ходе проведенных исследований показано, что использование в составе резиновых смесей наполнителей, поверхность которых модифицирована металлами переменной валентности, позволяет разрабатывать эластомерные материалы для высокотемпературной эксплуатации в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Помогайло, А. Д.* Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000.– 672 с.

2. *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.

3. *Кособудский, И. Д.* Наноразмерные металлические частицы в полимерных матрицах. II. Синтез, физико-химические свойства. Применение / И. Д. Кособудский, Г. Ю. Юрков // Известия вузов. Химия и химическая технология.– 2000.– Т. 43. – № 5. – С. 3–19.

4. *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. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ.– Волгоград, 2008. – С. 154–157. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 5).

5. *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.

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. *Чубарова, Г. В.* Методика испытания резин из силоксановых каучуков на тепловое старение при малой удельной величине их открытой поверхности / Г. В. Чубарова, Е. А. Голдовский, А. С. Кузьминский // Каучук и резина. – 1973. – № 1. – С. 46–48.

8. Особенности поведения эластомеров при высокотемпературном воздействии / А. Н. Гайдадин, И. П. Петрюк, Ж. Н. Малышева, В. Ф. Каблов // Каучук и резина. – 2002. – № 4. – С. 2–3.

9. *Кошелев, Ф. Ф.* Общая технология резины / Ф. Ф. Кошелев, А. Е. Корнев, А. М. Буканов. – М.: Химия, 1978. – 528 с.

***I.A. Novakov*[*], *V.F. Kablov*[**], *I.P. Petryuk*[***], *A.E. Mikhailyuk*[***], *O.V. Polovinkina*[*]**

INFLUENCE OF THE FILLERS MODIFIED BY METALS OF VARIABLE VALENCY, ON HIGH-TEMPERATURE AGEING OF RUBBERS ON THE BASIS OF THE ETHYLENE-PROPYLENE RUBBER

[*] **Volgograd State Technical University**
[**] **Volzhsky Politechnical Institute Department of VSTU**
[***] **Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences**

Abstract. In work the opportunity of use of the fillers modified by metals of variable valency, for creation of elastomeric compositions is shown. Influence of fillers modified by nickel, copper and cobalt on high-temperature ageing of rubbers on the basis of the ethylene-propylene rubber is considered.

Keywords: elastomers, rubbers, nanocomposites, metal particles, modification, modifying agents.

УДК 678.4/6:541.124:620.181.4

А. Н. Гайдадин[*], *И. П. Петрюк*[**], *Я. В. Зарудний*[*]

АНАЛИЗ МЕТОДИК РАСЧЕТА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ДЛЯ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

[*]**Волгоградский государственный технический университет**
[**]**Южный научный центр Российской академии наук**
E-mail: lppm@vstu.ru

Представлен анализ различных методов расчета кинетических параметров термодеструкции полимеров по данным динамического термогравиметрического анализа. Показано, что для эластомеров наиболее целесообразно использовать метод Коутса–Редферна.

Ключевые слова: термический анализ, динамическая термогравиметрия, кинетические параметры термодеструкции полимеров.

В ряде работ, посвященных устойчивости полимеров и композиций на их основе к действию высоких температур, величина эффективной энергии активации термического разложения (Е) рассматривается как один из важнейших показателей. В [1] показано, что Е является важным кинетическим параметром, используемым при изучении механизмов термической деструкции, старения и стабилизации полимеров. В [2, 3] кинетические параметры термодеструкции используются в расчете ряда характеристик процесса горения, например, критического теплоотвода от накаленного тела, скорости линейного пиролиза и других. Поэтому вопрос о том, как точно, быстро и с меньшей трудоемкостью определять Е, является достаточно актуальным.

Для определения величины эффективной энергии активации процесса разложения органических полимеров можно использовать данные динамической термогравиметрии (ТГ) [4–7]. В некоторых методиках для определения Е предагается использовать несколько ТГ-кривых, снятых при разных скоростях нагрева [4–5], что в несколько раз увеличивает время проведения эксперимента. Поэтому больший интерес представляют методы, основанные на обработке одной ТГ-кривой [5–8].

В настоящее время сложилась весьма парадоксальная ситуация – при очень высоких технических характеристиках самих испытательных приборов (у дериватографа погрешность измерения массы – 0,05 %, отклонение температуры от заданного режима – не более 2 %) кинетические параметры, определенные различными расчетными методами могут отличаться значительно. Различие кинетических параметров термодеструкции, приводящихся в различных публикациях, иногда превышает 50 %. Во многом это обусловлено применением различных методов расчета. Поэтому вопрос о том, какой метод является наиболее адекватным для определении кинетических параметров деструкции полимеров и материалов на их основе, до сих пор остается открытым.

Целью работы было проведение сравнительного анализа различных расчетных методик, применяемых для определения кинетических параметров термического разложения композитов на основе полиолефинов по данным динамической термогравиметрии.

В последние годы у нас в стране и за рубежом интенсивно развивается производство и применение смесевых, в том числе и динамически вулканизованных термоэластопластов на основе полиолефинов, которые находят применение и для разработки изделий, работающих при повышенных температурах [9]. Поэтому вопрос о том, с помощью какой методики определять кинетические параметры деструкции этого класса материалов, является актуальным и требует адекватного ответа.

В качестве объектов исследования использовали следующие полимерные материалы: полиэтилен ПЭНД-273 (ПЭ), этиленпропиленовый каучук марки СКЭПТ-40 (СКЭПТ) и их смеси, полученные по методике [10].

Термический анализ проводился на дериватографе типа Паулик–Паулик–Эрдей фирмы «МОМ» (Венгрия) в атмосфере воздуха в интервале температур 20÷500 °С. Запись ТГ-кривых осуществляли при скорости нагрева 10 °/мин. Для проведения оперативных расчетов кинетических параметров по разным моделям использовалась автоматизированная система «ТЕРМО-Расчет» [7].

На практике для определения кинетических параметров деструкции по одной ТГ-кривой применяют приближенные методы. Анализируя различные методы, используемые для расчета

основных кинетических параметров термического разложения полимеров, авторы остановились на следующих: Фримена–Кэррола, Райха–Фуосса, Вахуски–Воборила, Коутса–Редферна [5, 8].

Все они хорошо зарекомендовали себя при обработке данных дифференциально-термического анализа неорганических соединений [8]. Известны работы, в которых рассматривается использование некоторых из них для расчета кинетических параметров деструкции пластмасс и эластомеров в достаточно широком интервале скоростей нагрева (до 10^5 градусов в минуту) [11–12].

При обработке результатов дифференциально-термического анализа делают следующие допущения [5, 8]:

1) химическую реакцию разложения схематически изображают

$$A_{ТВ} \rightarrow B_{ТВ} + C_{Г}\uparrow;$$

2) расчеты кинетических параметров по ТГ-кривой основаны на формальном кинетическом уравнении;

3) зависимость константы скорости процесса термодеструкции от температуры описывается уравнением Аррениуса.

В результате расчета получаются эффективные значения энергии активации, предэкспоненты и порядка реакции.

Сложность вычислений, расхождение результатов, получаемых по разным методикам, отсутствие рекомендаций для определения Е широкого круга полимеров, привели к тому, что при конструировании изделий используются различные технические параметры, например, температура, соответствующая 10 %-ной потере массы материала (T_{10}); температура (T_{max}) и степень превращения (x_{max}), соответствующие максимальной скорости разложения материала, и другие. Эти характеристики находят широкое применение для оценки термостойкости полимерных материалов к действию критических температур [13–15], однако не позволяют получить кинетические параметры термодеструкции полимеров.

В табл. 1 приведены технические характеристики исследуемых полимерных материалов, полученные при термогравиметрическом анализе. Как видно из представленных данных, смесевые термоэластопласты обладают более низкой термостойкостью, по сравнению с исходными термопластом и эластомером.

Таблица 1

Параметры разложения исследуемых композиций при термогравиметрическом анализе

Исследуемая композиция	T_{10}, °C	T_{max}, °C	x_{max}, %
ПЭ	405	460	63,6
СКЭПТ	375	435	78,0
СКЭПТ/ПЭ - 30/70	356	439	49,2
СКЭПТ/ПЭ - 40/60	358	452	71,5
СКЭПТ/ПЭ - 50/50	371	435	53,1
СКЭПТ/ПЭ - 60/40	351	450	75,4
СКЭПТ/ПЭ - 70/30	372	425	53,1
СКЭПТ/ПЭ - 80/20	352	435	60,0

В табл. 2 представлены кинетические параметры, рассчитанные по рассматриваемым методам. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными. Так, для полиэтилена в [13] приводится значение Е – 230–250 кДж/моль, для этиленпропиленового каучука, по данным [14], величина Е составляет 177 кДж/моль.

Таблица 2

Кинетические параметры разложения исследуемых композиций

Исследуемая композиция	Метод расчета							
	Фримена-Кэррола		Вахуски-Воборила		Райха-Фуосса		Коутса-Редферна	
	Е, кДж/моль	*n*	Е, кДж/моль	*n*	Е, кДж/моль	*n*	Е, кДж/моль	*n*
ПЭ	253,3	2,39	147,8	0,0	173,7	0,44	146,6	0,4
СКЭПТ	108,8	1,62	103,2	0,0	84,2	0,47	132,8	1,0
СКЭПТ/ПЭ - 30/70	40,0	1,86	47,7	2,0	69,3	0,89	57,1	0,0
СКЭПТ/ПЭ - 40/60	58,5	3,03	84,4	1,1	27,2	0,28	78,9	0,4
СКЭПТ/ПЭ - 50/50	35,6	7,02	114,6	4,5	95,1	1,84	79,3	0,0
СКЭПТ/ПЭ - 60/40	113,4	21,80	59,1	2,1	63,4	0,85	54,4	0,0
СКЭПТ/ПЭ - 70/30	81,4	27,50	44,0	2,4	65,2	1,13	58,6	0,0
СКЭПТ/ПЭ - 80/20	66,0	0,14	90,5	2,2	74,9	0,97	63,5	0,0

Для установления взаимосвязи результатов расчета с термостойкостью исследуемых композиций был проведен корреляционный анализ между эффективной энергией активации, рассчитанной с помощью различных методов, и температурами T_{10} и T_{max} (табл. 3). Для методов Фримена–Кэрролла и Вахуски–Воборила коэффициент корреляции меньше 0,8, что говорит о слабой корреляции [16] между расчетными и экспериментальными параметрами, характеризующими термическую устойчивость исследуемых материалов.

Таблица 3

Коэффициенты корреляции между E, определенной различными методами, и температурами T_{10} и T_{max}

Метод расчета	T_{10}	T_{max}
Фримена–Кэррола	0,79	0,63
Вахуски–Воборила	0,71	0,47
Райха–Фуосса	0,86	0,36
Коутса–Редферна	0,84	0,41

При этом необходимо отметить, что все рассматриваемые методики показывают слабую корреляцию между эффективной энергией активации термодеструкции и температурой, соответствующей максимальной скорости разложения материала. Это, по-видимому, связано с наличием в системе термопластичной и эластичной фаз, каждая из которых в зависимости от содержания оказывает влияние на процесс термического разложения полимерной композиции (табл. 1).

Анализ результатов позволяет сделать вывод, что наиболее приемлемыми для определения основных кинетических параметров термодеструкции исследуемых полимерных материалов являются методы Райха–Фуосса и Коутса–Редферна. Однако метод Райха–Фуосса позволяет обрабатывать только начальный участок термогравиметрической кривой до точки перегиба, поэтому для определения кинетических параметров термической деструкции предпочтительнее использовать метод Коутса–Редферна.

Таким образом, в ходе проведенных исследований, показано:

1. Для определения основных кинетических параметров термодеструкции эластичных полиолефинов и материалов на их основе, по данным динамического термогравиметрического анализа, наиболее целесообразно использовать метод Коутса–Редферна.

2. Термостойкость смесевых термоэластопластов на основе полиолефинов снижается по сравнению с исходными полимерными матрицами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Гладышев, Г. П.* Стабилизация термостойких полимеров / Г. П. Гладышев, Ю. А. Ершов, О. А. Шустова. – М.: Химия, 1979. – 272 с.

2. *Машляковский, Л. Н.* Органические покрытия пониженной горючести / Л. Н. Машляковский, А. Д. Лыков, В. Ю. Репкин. – Л.: Химия, 1989. – 184 с.

3. *Асеева, Р. М.* Горение полимерных материалов / Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. – М.: Наука, 1981. – 280 с.

4. *Геворкян, Э. Т.* Определение энергии активации термического разложения полимеров с помощью ЭВМ / Э. Т. Геворкян, Л. В. Баркова, Г. Х. Геворкян // Высокомолекулярные соединения. – 1975. – Т.(А) XVII. – № 7. – С. 1627–1629.

5. *Райх, Л.* Новое в методах исследования полимеров / Л. Райх, Д. Леви [и др.]. – М.: Мир, 1968. – 375 с.

6. *Прокопчук, И. Р.* Определение энергии активации деструкции полимеров по данным динамической термогравиметрии / И. Р. Прокопчук // Пластические массы. – 1983.– № 10. – С. 24–25.

7. *Гайдадин, А. Н.* Автоматизированная система для расчетов кинетических параметров методом динамической термогравиметрии / А. Н. Гайдадин, И. П. Петрюк, А. М. Огрель, В. Ф. Каблов // Каучук и резина. – 1994. – № 1. – С. 35–37.

8. *Уэндландт, У.* Термические методы анализа / У. Уэндландт.– М.: Мир, 1978. – 528 с.

9. *Вольфсон, С. И.* Динамически вулканизованные термоэластопласты. Получение, переработка, свойства / С. И. Вольфсон. – М.: Наука, 2004. – 173 с.

10. *Лукасик, В. А.* Разработка и исследование поведения динамических термоэластопластов / В. А. Лукасик, А. Н. Гайдадин, Д. А. Куцов, Е. С. Голикова // Наука – производству. – 2005. – № 1. – С. 9–12.

11. *Шленский, О. Ф.* Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 17 / О. Ф. Шленский, Н. В. Афанасьев [и др.]. – М.: Химия, 1982. – 250 с.

12. *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.

13. *Мадорский, С. Л.* Термическое разложение органических полимеров / С. Л. Мадорский. – М.: Мир, 1967.– 328 с.

14. *Зуев, Ю. С.* Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях / Ю. С. Зуев, Т. Г. Дегтева. – М.: Химия, 1986. – 264 с.

15. *Павлова, С. А.* Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений / С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Ю. И. Толчинский. – М.: Химия, 1983. – 144 с.

16. *Ахназарова, С. Л.* Методы оптимизации эксперимента химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М.: Высш. шк., 1985. – 327 с.

A. N. Gaidadin[*], *I. P. Petryuk*[**], *Y. V. Zarudnii*[*]

THE ANALYSIS OF DESIGN PROCEDURES OF KINETIC PARAMETERS OF THERMODESTRUCTION FOR THERMOPLASTIC ELASTOMERS ON THE BASIS OF POLYOLEFINS

[*]**Volgograd State Technical University**
[**]**Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences**

Abstract. In this text the analysis of various methods of calculation of kinetic parameters of polymers thermodestruction under the data thermogravimetric analysis is presented. It is shown, that for elastomers most acceptable is the Coats – Redfern method.

***Keywords*:** thermal analysis, dynamic thermogravimetric analysis, kinetic parameters of polymers thermodestruction.

УДК 678-419

А. В. Навроцкий, С. Г. Кришталь, Е. Г. Кришталь

МОДИФИКАЦИЯ НАТРИЕВОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА ПОЛИКАТИОННЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ

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

Получены органоглины путем катионного обмена ионов натрия натриевого монтмориллонита на ионы солей с четвертичным атомом азота поликатионных модификаторов. Исследованы реологические свойства суспензии в процессе модификации и седиментационная устойчивость системы. Термогравиметрический метод показал, что органоглины, полученные с содержанием поли(диметилдиаллиламмония) хлорида и сополимера акриламида и (акриламидопропил)триметиламмоний хлорида, имеют лучшую термическую стабильность, чем образцы, полученные с ПАВ(ЦТАБ), поли–1,2–диметил–5–винилпиридинийметилсульфатом, поли-N,N,N-триметилоксиэтилметакрилоиламмоний метилсульфатом.

Ключевые слова: органоглины, поли(диаллилдиметиламмония) хлорид, органосиликаты, монтмориллонит.

Повышенный интерес к модификации поверхности глинистых частиц связан с возможностью придания специфических свойств при получении нанокомпозитных материалов. Нанокомпозиты проявляют, как правило, синергизм свойств исходных компонентов, они отличаются повышенной механической прочностью и термостабильностью, обеспечивают оптимальный теплоперенос, сильно снижают коэффициенты диффузии различных газов. Полимерные нанокомпозиты находят широкое применение в различных отраслях промышленности: при создании чувствительных фильтров и мембран, биосенсоров, катализаторов, используются для повышения биосовместимости инородных тел, как антимикробные гидроколлоидные композиции.

Для использования силикатов в качестве нанокомпозита необходима модификация поверхности частиц. В качестве модификаторов широко применяются катионные ПАВ, аминокислоты, силаны. Модификация поверхности глины позволяет: а) разрушить агломераты, образованные в результате слипания отдельных кристаллитов слоевого силиката; б) 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) достичь такого уровня адгезионного взаимодействия на поверхности наполнителя, который необходим для создания высоких физико-механических характеристик конечного материала. Однако применяемые модификаторы не обладают термической стабильностью при температуре порядка 200 ºС, что затрудняет использование данных композитов в процессе переработки полимерных матриц. Можно предположить, что полимерные аналоги, используемые как модификаторы, будут обладать более высокой термической стабильностью. Это обеспечит более широкое использование органомодифицированных глин в процессах переработки пластмасс (экструдирование, литье под давлением и прочее).

Цель работы – исследование реологических характеристик и седиментационной устойчивости суспензий глины в процессе модификации полимерными четвертичными аммониевыми солями (ПЧАС), а также изучение термической устойчивости модифицированных слоистых силикатов.

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 поликатионные полимеры, представленные в табл. 1.

Суспензию ММТ готовили диспергированием Na-ММТ 2,5 г в 250 мл дистиллированной воды при комнатной температуре и интенсивном перемешивании в течение 24 ч. Сорбцию I (ДАДМАХ) на ММТ проводили следующим образом. Раствор I готовили с концентрацией 0,3 мг-экв/мл. Затем раствор модификатора 3 мл добавляли в стакан с 250 мл водной суспензии глины с емкостью катионного обмена (КОЕ) 0,6, в другой стакан добавляли по 5 мл (1 КОЕ) раствора вещества I и в третий стакан добавляли по 10 мл раствора модификатора (2 КОЕ) при перемешивании в течение суток с температурой 20–25 ºС.

Аналогично растворы II, III, IV готовили в воде с концентрацией 0,3 мг-экв/мл при постоянном перемешивании. Затем раствор модификатора в течение одной минуты добавляли порциями 0,6 КОЕ, 1 КОЕ и 2 КОЕ к суспензии при перемешивании. После перемешивания в течение суток суспензии модифицированной глины переливали в цилиндр и отстаивали 30 минут. Далее по объему осадка и исходному объему суспензии рассчитывали степень разделения суспензии.

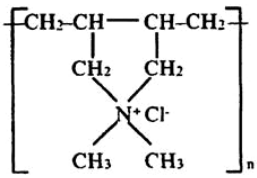
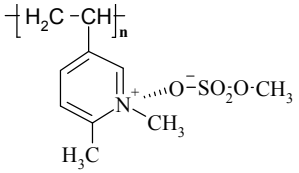
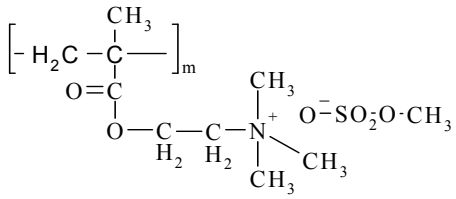
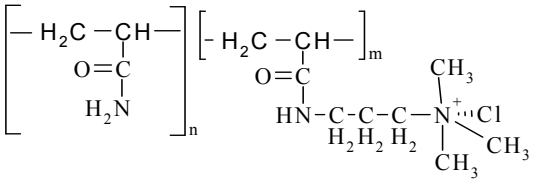
После измерения степени разделения суспензию вновь перемешивали и модифицированную глину фильтровали через бумажный фильтр на воронке Бюхнера при промывании 500 мл дистиллированной воды.

Реологические исследования модифицированных суспензий проводились на вискозиметре «Brookfield DV-II+». При скоростях от 0,1 до 170 $с^{-1}$ регистрировались показания напряжения сдвига систем. Рассчитывали предельное динамическое напряжение сдвига как отрезок, отсекаемый кривой течения на оси ординат.

Термогравиметрические исследования проводились в термической печи. Образцы были предварительно высушены до постоянной массы при температуре 100 ºС. Каждый образец выдерживался в течение 5 часов при 210 ºС и 230 ºС, и гравиметрически определялась потеря масс образцов модифицированной глины.

Таблица 1

Основные характеристики полиэлектролитов

Условное обозначение	Структура звена	Название катионного полиэлектролита	Плотность заряда, мгэкв/г
I		Полидиаллил-диметиламмоний хлорид	6,19
II		Поли–1,2–диметил–5–винил-пиридинийметил-сульфат	4,08
III		Поли- N,N,N-триметилоксиэтил-метакрилоиламмоний метилсульфат	3,53
IV		Сополимер акриламида и акриламидопропилтриметиламмоний хлорида	2,10

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие монтмориллонита с ЧАС приводит к снижению устойчивости водной суспензии ММТ. Данные по степени разделения приведены на рис. 1. Степенью расслоения является отношение объема осадка к общему объему суспензии по истечении 30 минут после добавления последнего модификатора. Через 30 минут отстаивания в суспензии наступает равновесие, высота осадка не изменяется.

При обработке суспензии исходной глины катионным полиэлектролитом II разделение суспензии также сопровождается коагуляцией с образованием крупных агломератов, при больших дозах II высота осадка не изменяется. При добавлении 0,4 от КОЕ наблюдается резкое разделение суспензии, далее при добавлении модификатора в интервале 0,4–2 разделение проходит незначительно, а при добавлении 2 КОЕ модификатора II снова наблюдается увеличение степени расслоения, а при дальнейшем добавлении модификатора расслоение суспензии почти не наблюдается. При добавлении к суспензии исходной глины катионного полиэлектролита III разделение суспензии сопровождается коагуляцией с образованием крупных агломератов, в интервале концентраций 0–0,6 от КОЕ наблюдается незначительное разделение суспензии, а при концентрациях выше 0,6 КОЕ наблюдается постоянное увеличение степени разделения суспензии.

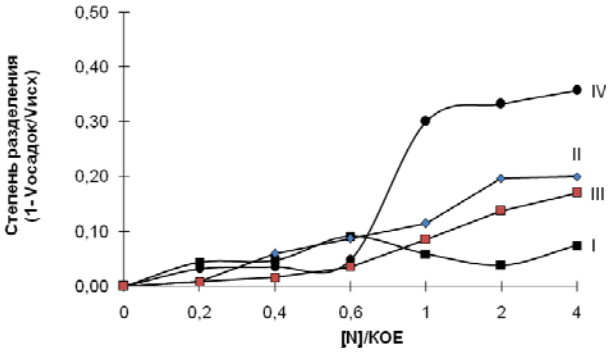


Рис. 1. Зависимость степени разделения от количества модификатора по отношению к КОЕ глины

Аналогичным образом ведет себя суспензия, обработанная катионным полиэлектролитом IV в концентрациях 0,2–1 от КОЕ. В интервале концентраций 1–4 КОЕ наблюдается увеличение степени разделения суспензии.

В случае добавления к суспензии глины катионного полиэлектролита I (ПолиДАДМАХ) в исходную суспензию глины расслоение суспензии не наблюдается при любых концентрациях добавляемого модификатора.

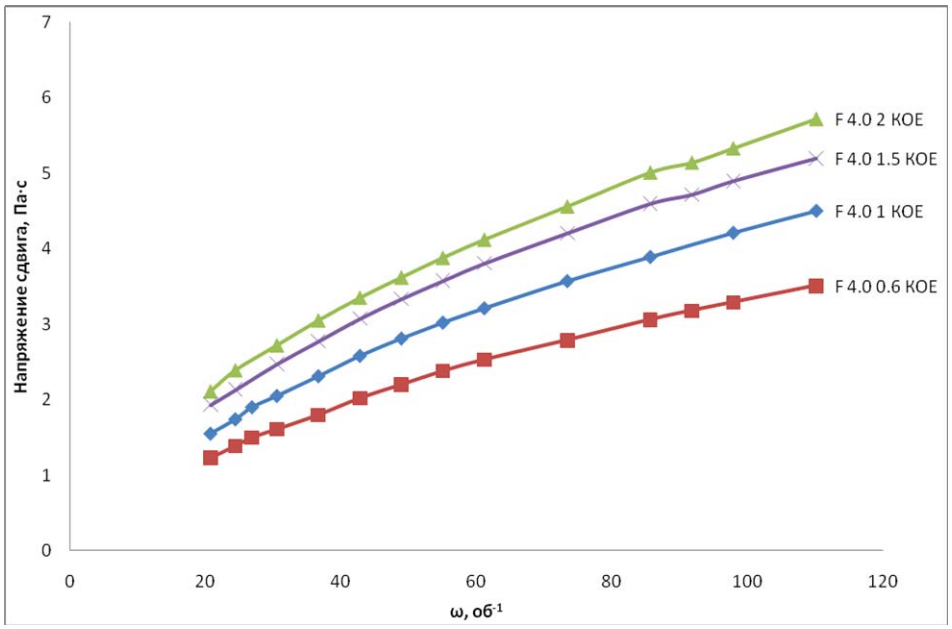


Рис. 2. Кривые течения суспензии глины, модифицированной катионным полиэлектролитом III

На рис. 2 показаны кривы течения суспензии глины после добавления модификатора III. Из кривых течения видно, что данные системы являются нелинейно псевдопластическими системами, подчиняющимися закону течения жидкостей Балкли–Гершеля, который описывается уравнением $\tau = \tau_0 + \kappa\left(\frac{du}{dn}\right)^n$ [8]. Глинистая суспензия ведет себя аналогичным образом при

добавлении других трех модификаторов. По зависимости предельного динамического напряжения сдвига от количества модификатора (рис. 3) можно сказать, что существенного изменения в структурообразовании, при добавлении модификаторов в количестве до 1,5 КОЕ, выявлено не было. Однако при добавлении модификатора в концентрациях более 1,5 КОЕ наблюдается структурообразование. В работе [7] термогравиметрическим методом исследовались образцы, обработанные ЦТАБ и ПолиДАДМАХ с концентрациями 0,6:1:2КОЕ. Данные эксперимента подтвердили, что глина, модифицированная соединениями с алифатическими цепями, является менее термостабильной по отношению к глине, модифицированной ПЧАС, а также показали, что органоглины, полученные с низким содержанием модификатора, имеют лучшую термическую стабильность, чем образцы, полученные с большей концентрацией модификатора.

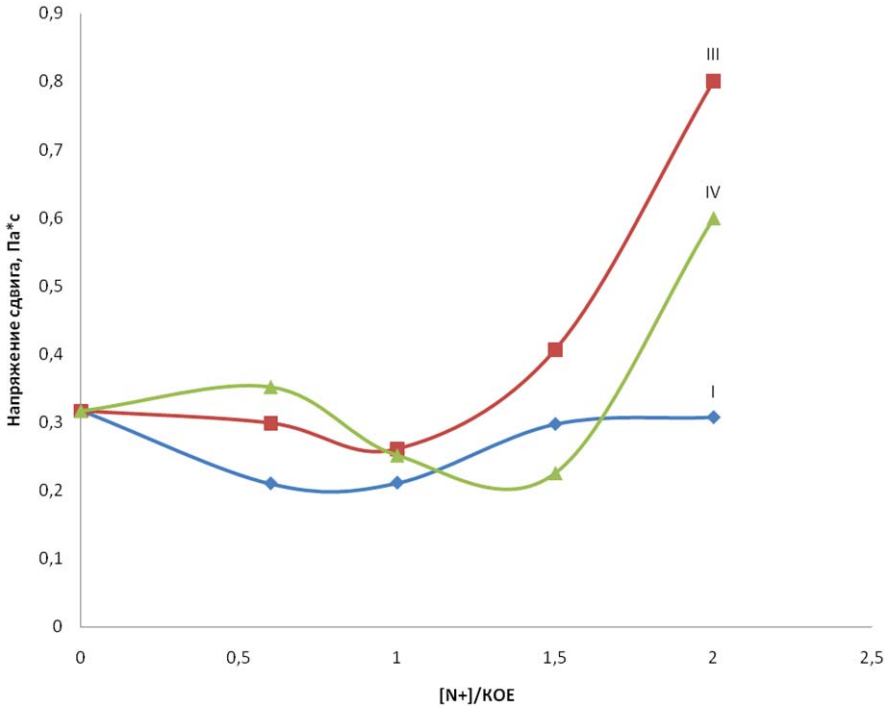


Рис. 3. Зависимость предельного динамического напряжения сдвига от количества модификатора

В данной работе с помощью термогравиметрического метода исследовались образцы, обработанные катионными полиэлектролитами I, II, III и IV с 0,6:1 КОЕ по отношению к глине, которые предварительно были отмыты водой и высушены до постоянной массы при температуре 100 ºС. Каждый образец выдерживался в течение 5 часов при 210 ºС и 230 ºС. По данным эксперимента можно судить о том, что образцы глины, модифицированные соединениями ПЧАС (I и IV), являются более термостабильными по отношению к образцам глины, модифицированным III (поликатионный эфир) и II (катионный полиэлектролит с пирольным кольцом) (табл. 2).

Таблица 2

Данные термогравиметрического анализа образцов глины, обработанных I, II, III и IV

Модификатор	Количество модификатора, КОЕ	Потеря массы при 210 ºС, %	Потеря массы при 230 ºС, %	Органическая составляющая в композите, %
I	0,6	0	2,66	4,65
	1	0	3,43	7,75
II	0,6	2,05	7,72	8,1
	1	2,33	8,11	12,81
II	0,6	1,15	5,43	9,25
	1	1,63	7,12	14,51
IV	0,6	0	3,41	25,53
	1	0	4,26	36,36

Образцы силикатов, модифицированные I и IV, показали термическую устойчивость при 200 ºС, что делает возможным использование полученных модифицированных глинистых частиц в полимерных матрицах. Целесообразнее использовать для модификации катионный полиэлектролит I (ПолиДАДМАХ), так как для модификации 1 КОЕ глины, приходится использовать модификатора IV в 4,7 раза больше по массе, чем I. Это связанно с тем, что IV является сополимером, в структуру которого входит акриламид, снижающий плотность заряда катионного полимера на единицу его массы.

Таким образом, получены органо-неорганические слоистые силикаты с использованием ионогенных модификаторов – катионных полиэлектролитов. Изучены реологические и коллоидно-химические характеристики полученных органосиликатов. Термогравиметрический метод показал, что органоглины, полученные с содержанием полидиаллил-диметиламмония хлорида и сополимера акриламида и акриламидопропил-триметиламмоний хлорида, имеют лучшую термическую стабильность, чем образцы, полученные с поли–1,2–диметил–5–винилпиридиний метилсульфатом и поли- N,N,N-триметилоксиэтилметакрилоиламмоний метилсульфатом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Помогайло, А. Д.* Синтез и интеркаляционная химия гибридных органно-неорганических нанокомпозитов / 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 органно-неорганических нанокомпозитов 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 нанокомпозита на основе немодифицированной глины / Р. Д. Максимов, С. Гайдуков, М. Калнинь, Э. Плуме // Пластические массы. – 2007. – № 2. – С. 39–44.

6. *Wang, K. H*. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites / K. H. Wang [et all] // Polymer. – 2001. – V. 42. – P. 9819–9826.

7. *Навроцкий, А. В*. Модификация натриевого монтмориллонита поли(диаллилдиметиламмония) хлоридом / А. В. Навроцкий, С. Г. Кришталь, Е. Г. Кришталь // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2(62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – 176 с.

8. *Шрамм, Г.* Основы практической реологии и реометрии / Г. Шрам; пер. с англ. И. А. Лавыгина; под. ред. В. Г. Куличихина. – М.: КолосС, 2003. – 312 с.

S. G. Krishtal, A. V. Navrotskiy, E. G. Krishtal

MODIFICATION OF NA^+- MONTMORILLONITE USING A CATIONIC POLYELECTROLYTES

Volgograd State Technical University

Abstract: Organoclays were obtained by the cationic exchange of sodium ions for polyelectrolytes in an aqueous solution with Na-montmorillonite (Na-MMT). Rheology and sedimentation stability of suspensions were investigated during modification. Differential thermal analysis showed that the organoclays prepared with poly(diallyldymetilammonium) chloride and copolymer acrylamide and acrylamidepropiltrimetilammonium chloride has better thermal stability than those prepared with alkyl surfactant (cetyltrimethylammonium bromide), poly-1,2-dymetil-5-vinilpyridinemetilsulphate, poly-N,N,N-trimetiloxyetilmetacrylammonium metilsulphate.

Keywords: Organoclays, poly(diallyldymetilammonium) chloride, organocsilicates, montmorillonite.

УДК 678.684.82.04

И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИФТОРИРОВАННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Сообщение 1. ВЛИЯНИЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ И СТРУКТУРУ НАПОЛНЕННЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

Изучено влияние новых полифторированных пластификаторов и ускорителей вулканизации тиоколовых олигомеров на процесс отверждения и структуру наполненных вулканизатов. Показано влияние природы и содержания полифторированной добавки на эффективность поляризации связи ~S-H олиготиола.

Ключевые слова: полисульфидный олигомер, монтмориллонит, нанокомпозит, полифторированный спирт.

Материалы на основе полисульфидных олигомеров (ПСО) обладают высокой маслобензостойкостью, газонепроницаемостью, атмосферостойкостью, стойкостью к тепловому и УФ-старению. Это обусловило их широкое применение в качестве герметиков в авиационной промышленности, машиностроении и строительстве [1].

Одним из направлений создания полимерных композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками является применение *микро-* и *нано*модификаторов. В качестве таких модификаторов могут быть использованы полифторированные соединения, что позволяет существенно улучшать свойства полимеров благодаря уникальной природе поли- и перфторированных групп [2].

Цель работы – исследование влияния новых полифторированных пластификаторов и ускорителей на структуру и процесс отверждения наполненных вулканизатов ПСО.

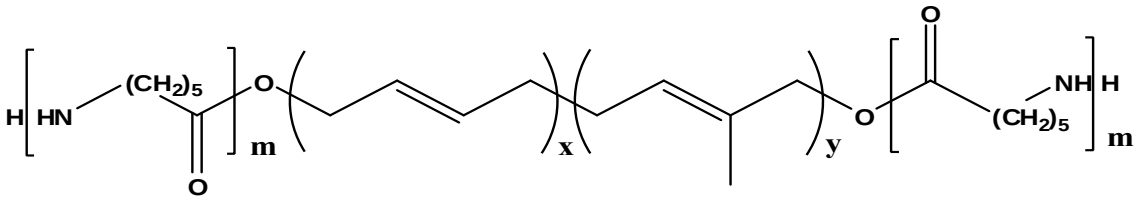
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ПСО использовался промышленно выпускаемый Казанским заводом СК жидкий тиокол марки II, характеризующийся среднечисленной молекулярной массой 1700–5500, среднечисленной функциональностью 2,22–2,68, содержанием ~SH-групп 1,6–4,3 % и вязкостью 7,5–50 Па·с (25 ºС) (ГОСТ 12812–80). В качестве наполнителя использовался композит слоевого натриевого алюмосиликата монтмориллонита (ММТ, нанослои толщиной ~1 нм и диаметром ~20–250 нм) с полифторированным спиртом 1,1,11-тригидроперфторундеканолом-1 (ПФС5) $H(CF_2CF_2)_5CH_2OH$ и диацетатом-ди-ε-капролактаматом меди $[Cu(HN\underline{(CH_2)_5C(O)})_2](OCOCH_3)_2$ (ДДКМ) [2]. Содержание ПФС5 и ДДКМ в композите с ММТ составляло, % масс.: ММТ-ПФС5(44,00)-ДДКМ(5,02) [2].

Исходный высушенный композит ММТ-ПФС5(44,00 %)-ДДКМ(5,02 %) представлял собой тонкодисперсную фракцию в виде отдельных частиц диаметром ~ 50–100 нм (10 %), конгломератов с варьируемыми размерами < 1 мкм (до 80 %) и крупных частиц в виде пластинок с размерами < 10 мкм (10 %) [2].

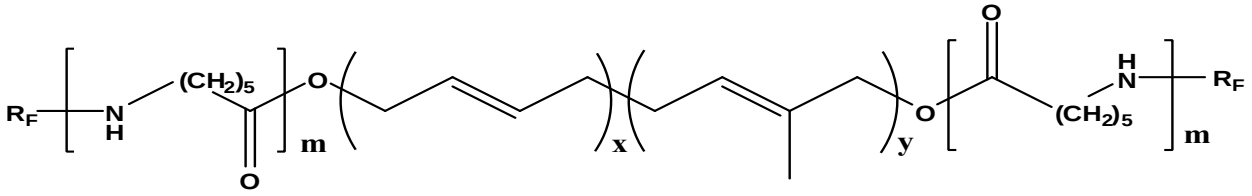
В качестве ускорителя вулканизации использовался форполимер (ФП) (структура 1), полученный по каталитической реакции ε-капролактама с олигодиендиолом марки ПДИ-1, а в качестве пластификаторов – продукты N-полифторалкилирования форполимера полифторированными спиртами (ПФС) типа $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ со степенью теломеризации n = 2–5 (структуры 2.1–2.4) и полифторалкиловые сложные эфиры фталевой кислоты (ПФАЭ), полученные реакцией фталевого ангидрида с ПФС (структуры 3.1, 3.2) [2, 3]:

1) ФП



m = 10-14, x:y = 80:20

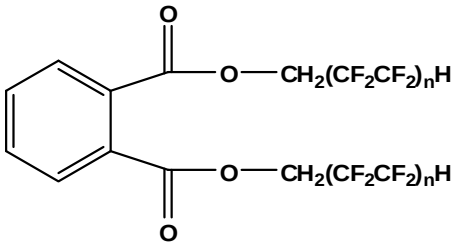
2) ФП-ПФС



R_F - $H(CF_2CF_2)_nCH_2$——— , n = 2-5, m = 10-14, x:y = 80:20

2.1) R_F- $H(CF_2CF_2)_nCH_2$- (n = 2) обозначим как ФП-ПФС2;
2.2) R_F- $H(CF_2CF_2)_nCH_2$- (n = 3) обозначим как ФП-ПФС3;
2.3) R_F- $H(CF_2CF_2)_nCH_2$- (n = 4) обозначим как ФП-ПФС4;
2.4) R_F- $H(CF_2CF_2)_nCH_2$- (n = 5) обозначим как ФП-ПФС5.

3) ПФАЭ-ПФС



3.1) *n* = 2 – обозначим как ПФАЭ-ПФС2;
3.2) *n* = 3 – обозначим как ПФАЭ-ПФС3.

Соотношение компонентов в исследуемых составах было следующим: тиоколовый олигомер – 100 масс.ч., наполнитель – 3 масс. ч., вулканизующая паста № 9 – 15 масс. ч., ускоритель – 0,2–1 масс. ч. Отверждение композиций проводилось диоксидом марганца, входящим в состав вулканизующей пасты № 9 (состав: диоксид марганца – 100 масс. ч., пластификатор – 50–80 масс. ч., аэросил А-175 – 3 масс. ч., стеариновая кислота – 0,42 масс. ч.) (ГОСТ 4470–79). Смешение ингредиентов осуществляли с помощью лабораторной шаровой мельницы.

Эффективность действия ФП как ускорителя сравнивали с дифенилгуанидином (ДФГ) (ГОСТ 40–80), а о пластифицирующем влиянии ФП-ПФС (*n* = 2–5) и ПФАЭ-ПФС (*n* = 2,3) судили, сравнивая с дибутилфталатом (ДБФ).

Исследование кинетики отверждения проводили методом ротационной вискозиметрии на приборах «Brookfeild DV-II+ Pro» и РПЭ-1М с рабочим узлом цилиндр-цилиндр. Отклонение температуры от заданной при исследовании реологических свойств и кинетики отверждения композиций не превышало ±1 ºС. Содержание золь-фракции определяли путем последовательной экстракции вулканизатов холодным и горячим бензолом в течение двух суток [4, 5].

Топологические параметры пространственной сетки оценивали методами Клаффа-Глэддинга (измерялся модуль сжатия равновесно-набухших образцов), золь-гель анализом и определением коэффициента сшивания [4, 5].

Дифрактограммы «на отражение» вулканизатов на основе ПСО были получены на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α, λ = = 0,154 нм). Для проведения квантово-химических исследований электронного и геометрического строения исходных реагентов и их ассоциатов использовали полуэмпирический метод AM1 [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В основе процесса отверждения ПСО лежит реакция окисления концевых меркаптогрупп, скорость и глубина превращения которых зависит от природы вулканизующего агента и ускорителя. Легкость отрыва атома водорода ~S-H группы, обеспечивающего сшивание олигомерных молекул, определяется эффективностью поляризации сульфгидрильной связи (на примере ДФГ) [1]. Значение выигрыша энергии ΔE_0 в результате образования ассоциатов приведены табл. 1.

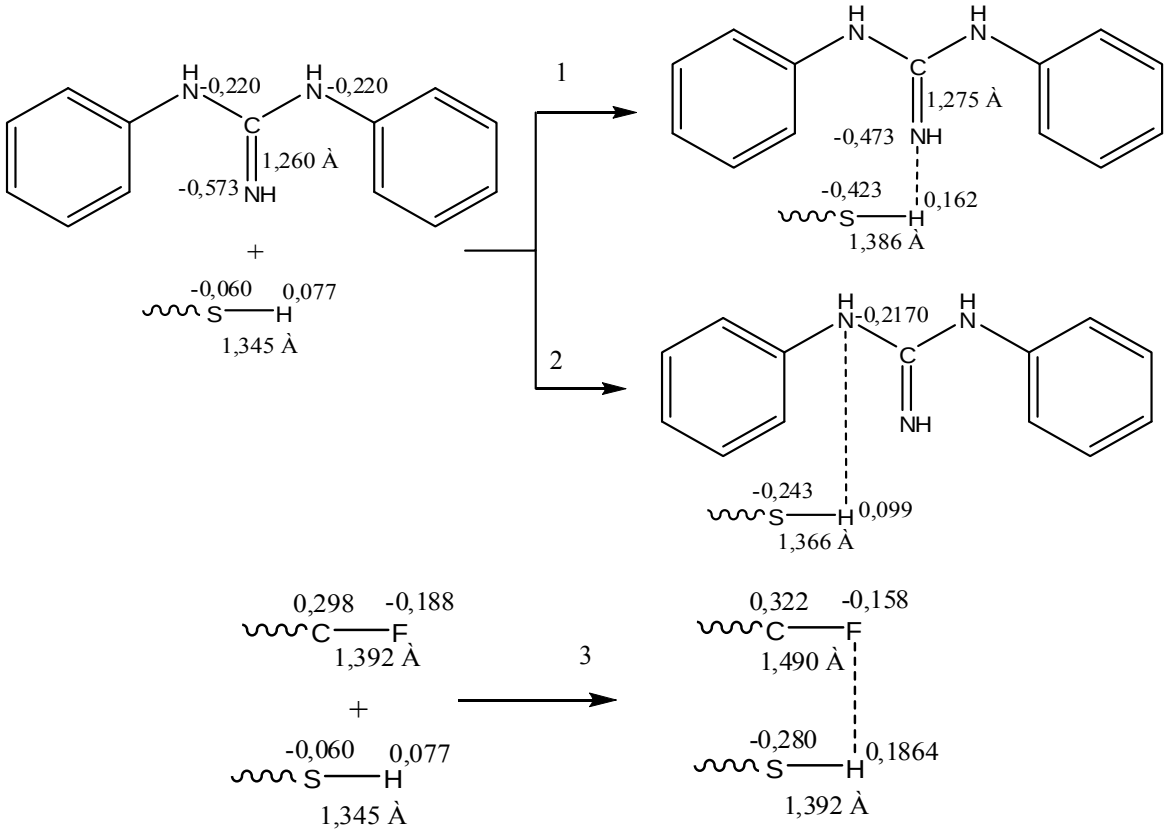
Таблица 1

Значения выигрыша энергии ΔE_0 в результате образования ассоциатов

Номер ассоциата	ΔE_0, эВ
1	0,493
2	0,107
3	0,687
4	0,102
5	0,377
6	0,251

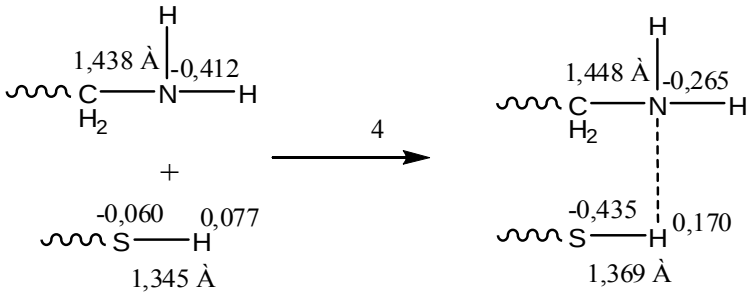
Как видно из рассмотрения электронного строения реагентов и ассоциатов, основополагающую роль играет частичный заряд, сосредоточенный на нуклеофильном центре, который и вступает в ассоциативное взаимодействие с протоном ~S-H группы. Следствием этого является большая устойчивость ассоциата 1 в сравнении со структурой 2.

Введение наполнителя, ускорителя и пластификатора, содержащих полярные перфторметиленовые группы в своем составе, способствует перераспределению электронной плотности в ассоциативной системе, что сопровождается значительным выигрышем энергии до 0,687 эВ. Указанное значение включает эффекты ассоциативного взаимодействия ~S-H группы с перфторалкильной органофильной поверхностью ММТ, а также перфторуглеродной цепью ФП-ПФС и ПФЭ-ПФС (указанный расчет выполнен для моделируемой системы, включающей одну молекулу ПФАЭ-ПФС2, ММТ-ПФС5(44,00 %)-ДДКМ(5,02 %) на несколько молекул ПСО).

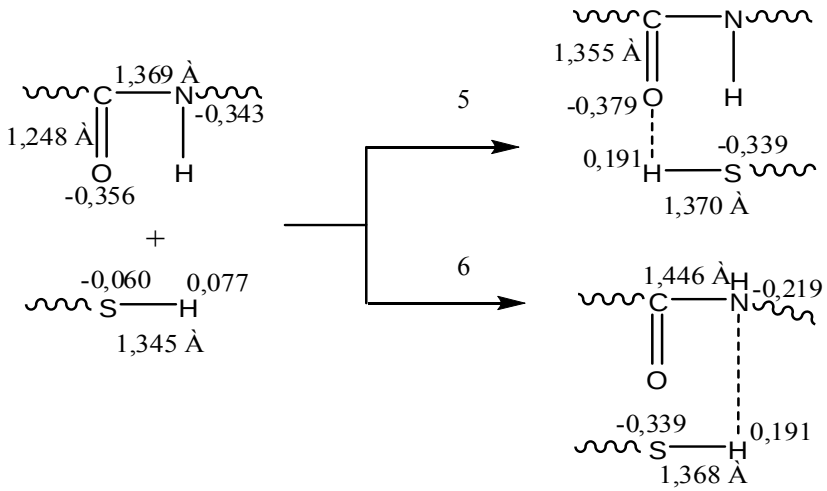


Несколько завышенное значение ΔE_0 для структуры 3 объясняется дополнительной возможностью для ассоциации атомов фтора с атомами водорода углеводородной цепи ПСО и, как следствие, эффективной стабилизации ассоциативного комплекса. Эффективность поляризации связи ~S-H видна и по величине длины связи, которая максимальна в случае использования полифторированных соединений как пластификаторов. Исходя из полученных данных, можно утверждать, что не только ускоритель влияет на процессы удлинения и последующего разрыхления связи ~S-H, но и полифторсодержащие наполнитель и пластификатор.

Наличие концевых первичных аминогрупп в составе ФП способствует эффективному межмолекулярному взаимодействию с соответствующими структурными фрагментами ПСО:



Вклад ассоциата 4 крайне низок, что видно из соответствующего значения выигрыша энергии и связано прежде всего с невысокой концентрацией концевых первичных аминогрупп в составе ФП. Наличие олиго-ε-капроамидного фрагмента в составе ФП способствует участию амидной группы в поляризации сульфгидрильной связи:



Исходя из значения ΔE_0, видно, что вклад структур 5 и 6 равновероятен с небольшим перевесом в сторону ассоциата 5, что связано с соответствующей величиной частичного заряда на нуклеофильном атоме кислорода карбонила амидной группы. По-видимому, совместное использование ФП в качестве ускорителя и ПФАЭ-ПФС как пластификатора будет способствовать эффективному разрыхлению связи ~S-H и дальнейшему сшиванию олигомерных молекул.

Типичные реокинетические кривые, характеризующие процесс отверждения ПСО до точки гелеобразования и результат их аппроксимации, представлены на рис. 1. Анаморфозы реокинетических кривых в полулогарифмических координатах характеризуются двумя прямолинейными участками [4, 5]. Точка перегиба на анаморфозах реокинетических кривых соответствует образованию сетки флуктуационных зацеплений [1]. С увеличением содержания ускорителя разделение анаморфоз реокинетических кривых на участки становится более заметным. В табл. 2 приведены реокинетические константы скорости процесса отверждения на участках I и II, показывающие влияние ускорителя, пластификатора и температуры вулканизации.

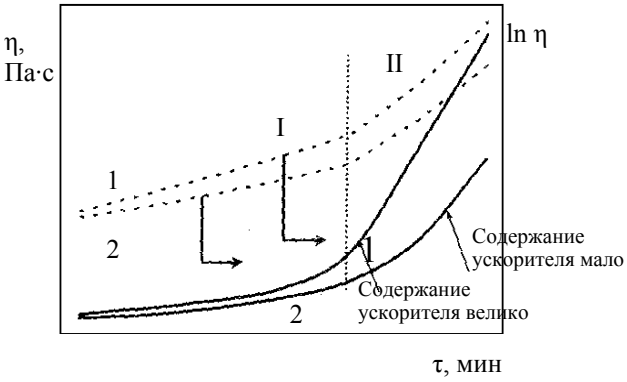


Рис. 1. Реокинетические кривые отверждения ПСО и их анаморфозы

Таблица 2

Зависимость кинетических характеристик процесса вулканизации от природы и содержания ускорителя и пластификатора

Содержание ускорителя или пластификатора, масс.ч.		Температура вулканизации, °С							
		20		40		60		Энергия активации, кДж/моль	
		$^{**}K_{\eta 1}\cdot 10^3$, мин$^{-1}$	$^{***}K_{\eta 2}\cdot 10^3$, мин$^{-1}$	$K_{\eta 1}\cdot 10^3$, мин$^{-1}$	$K_{\eta 2}\cdot 10^3$, мин$^{-1}$	$K_{\eta 1}\cdot 10^3$, мин$^{-1}$	$K_{\eta 2}\cdot 10^3$, мин$^{-1}$	E_1	E_2
Без ускорителя	-	1,01	3,13	1,82	3,74	2,62	7,03	53,2	47,6
ДБФ*	76,7								
ДФГ	0,2	18,92	142,09	25,13	149,25	45,15	154,31	15,4	10,2
ДБФ*	76,7								
Влияние ФП как ускорителя вулканизации (пластификатор ДБФ 76,7 масс.ч.)*									
ФП	0,2	19,31	145,15	29,34	155,17	47,54	157,10	12,7	10
	0,5	21,34	149,24	34,81	159,92	49,35	159,15	10,31	9,8
	1	25,08	153,53	37,30	162,15	52,01	165,51	9,01	8,1
Влияние ПФАЭ-ПФС как пластификаторов (ускоритель ФП 0,5 масс.ч.)*									
ПФАЭ-ПФС2	45	25,87	154,72	27,08	155,09	34,89	158,05	13,01	9,6
	50	28,49	159,13	35,92	163,04	52,05	164,09	6,37	5,0
	76,6	24,05	150,01	36,82	161,92	50,07	164,82	9,97	8,8
ПФАЭ-ПФС3	45	20,74	152,01	24,35	153,11	31,37	155,09	15,04	11,2
	50	22,59	156,15	31,13	160,15	50,29	160,77	12,02	10,0
	76,6	23,01	148,35	34,18	150,71	48,12	149,12	10,07	8,9
Влияние ФП-ПФС как пластификаторов и ускорителей вулканизации*									
ФП-ПФС2	70	16,09	128,15	24,19	134,72	39,17	149,07	17,6	15,9
	80	18,07	132,34	26,13	137,08	43,11	152,14	14,3	9,7
	90	17,35	129,46	25,15	136,57	40,01	150,97	16,0	14,4
ФП-ПФС3	70	15,91	127,77	24,0	128,09	38,07	146,72	26,1	22,7
	80	16,04	128,05	24,15	130,17	41,09	147,13	23,05	17,0
	90	15,39	126,92	23,07	126,15	36,92	145,03	27,5	24,3
ФП-ПФС4	70	14,73	120,07	19,54	122,93	31,92	134,62	28,5	24,3
	80	15,20	124,39	21,73	124,19	34,15	138,09	26,23	20,0
	90	14,0	118,09	19,0	121,99	29,01	132,81	29,7	25,7
ФП-ПФС5	70	14,61	119,21	18,01	117,35	26,51	128,34	29,8	26,4
	80	14,74	121,07	19,07	119,09	29,92	130,31	28,07	23,7
	90	14,02	116,54	17,65	118,47	27,83	129,74	29,7	26,2
Влияние ПФАЭ-ПФС2 как пластификатора и ФП-ПФС5 как пластификатора-ускорителя вулканизации									
ПФАЭ-ПФС2	50*	13,09	118,06	17,05	113,27	26,05	124,47	29,9	25,7
ФП-ПФС5	80*								

Примечание. * В составе пасты № 9.
** Константы скорости нарастания вязкости композиции при отверждении для участка 1 (рис. 1).
*** Константы скорости нарастания вязкости композиции при отверждении для участка 2 (рис. 1).

Установлено, что по эффективности активирующего действия ускорители располагаются в следующий ряд (в скобках показаны используемые пластификаторы): ФП (ПФАЭ-ПФС2) > ФП (ПФАЭ-ПФС3) > ДФГ (ДБФ) > ФП-ПФС2 > ФП-ПФС3 > ФП-ПФС4 > ФП-ПФС5. Высокая скорость вулканизации в присутствии ФП как ускорителя и ПФАЭ-ПФС2 как пластификатора обусловлена значительной поляризацией связи ~S-H олиготиола, что согласу-

ется с данными квантово-химического исследования. Оптимальной концентрацией ФП как ускорителя является 0,5 масс.ч., что несколько выше, чем, например, для ДФГ. Подобный результат связан прежде всего с меньшим содержанием нуклеофильных азотсодержащих центров в сравнении с ДФГ. При этом отчетливо видно, что с увеличением длины перфторуглеродной цепи в составе ФП-ПФС способность ускоряющего действия падает, что связано с мощным электроноакцепторным действием атомов фтора, уменьшающих нуклеофильность амидной группы.

Из табл. 2 и указанного выше ряда видно, что пластификаторы оказывают существенное влияние на кинетические характеристики процесса вулканизации. Оптимальной концентрацией ПФАЭ-ПФС является 50 масс.ч. (в составе

Таблица 3

Зависимость параметров пространственной сетки вулканизатов от природы и содержания ускорителя и пластификатора (вулканизаты получены при 20 ºС)

Содержание ускорителя или пластификатора, масс.ч.		Содержание золь-фракции, %	Коэффициент сшивания, δ	Равновесная степень набухания в бензоле, %	Плотность эффективных цепей, моль/см^3	Плотность химических цепей, моль/см^3
Без ускорителя	-	10	2,8	130,9	1,16	0,73
ДБФ*	76,7					
ДФГ	0,2	4	7,4	91,4	5,39	1,79
ДБФ*	76,7					
Влияние ФП как ускорителя вулканизации (пластификатор ДБФ 76,7 масс.ч.)*						
ФП	0,2	6	7,2	86,1	5,31	1,72
	0,5	5	7,5	88,2	5,44	1,87
	1	8	7,1	89,4	5,26	1,69
Влияние ПФАЭ-ПФС как пластификаторов (ускоритель ФП 0,5 масс.ч.)*						
ПФАЭ-ПФС2	45	5	8,1	74,8	5,91	2,31
	50	4	8,2	75,7	5,93	2,36
	76,6	6	8	76,2	5,89	2,28
ПФАЭ-ПФС3	45	5	7,6	74,9	5,84	2,21
	50	4	7,8	75,1	5,86	2,25
	76,6	6	7,4	76,0	5,81	2,19
Влияние ФП-ПФС как пластификаторов и ускорителей вулканизации*						
ФП-ПФС2	70	6	6,8	89,1	3,23	1,65
	80	5	7,1	90,4	3,24	1,67
	90	7	6,7	91,5	3,20	1,62
ФП-ПФС3	70	6	6,7	94,6	3,18	1,57
	80	5	6,8	95,3	3,20	1,59
	90	7	6,6	95,9	3,17	1,51
ФП-ПФС4	70	5	6,4	96,1	2,84	1,35
	80	5	6,5	96,9	2,88	1,41
	90	7	6,1	97,8	2,81	1,30
ФП-ПФС5	70	5	5,7	97,8	2,60	1,30
	80	5	6,1	98,1	2,64	1,36
	90	9	5,6	99,5	2,55	1,28
Влияние ПФАЭ-ПФС2 как пластификатора и ФП-ПФС5 как пластификатора-ускорителя вулканизации						
ПФАЭ-ПФС2	50*	6	5,9	98,3	1,77	1,26
ФП-ПФС5	80*					

Примечание. * В составе пасты № 9.

пасты № 9), а ФП-ПФС – 80 масс.ч. (в составе пасты № 9). Полученные данные демонстрируют, что повышение содержания атомов фтора в перфторметиленовых цепочках пластификаторов способствует понижению скорости вулканизации. Вероятно, длинная полифторированная цепочка способна разрыхлять структуру формирующейся пространственной сетки, способствуя возрастанию ее дефектности.

Использование ФП и ПФАЭ-ПФС2 позволяет осуществлять вулканизацию с большей глубиной превращения ~S-H связей олиготиола. Это обусловливает высокую плотность цепей вулканизатов. Из табл. 3 видно, что коэффициент сшивания и параметры, характеризующие топологическую структуру сеток вулканизатов, с увеличением содержания ускорителей проходят через экстремум, а затем начинают снижаться. Использование полифторированных ускорителей и пластификаторов способствует снижению набухаемости в растворителях и повышению плотности вулканизационной сетки (табл. 3).

Замена ускорителя ДФГ на ФП приводит к некоторому изменению вида дифрактограмм (рис. 2) [2]. Такие изменения связаны с тем, что небольшие по размеру молекулы ускорителя ДФГ относительно легко проникают в межслоевые пространства ММТ, что в свою очередь весьма проблематично для макромолекул ускорителя типа ФП. Подобные уменьшения межслоевых расстояний влекут за собой усиление эффекта ориентации макромолекул, что выражается в форме и интенсивности базального рефлекса 2θ = 6,09º. Использование в качестве пластификатора сложного полифторалкилового эфира ПФАЭ-ПФС2 приводит к резкому изменению дифрактограммы. Базальный рефлекс претерпевает существенное смещение в область углов Брэгга 2θ = 6,12º и при этом сложным образом расщепляется. По-видимому, пластификатор ПФАЭ-ПФС2 способствует формированию смешаннослойного нанокомпозита.

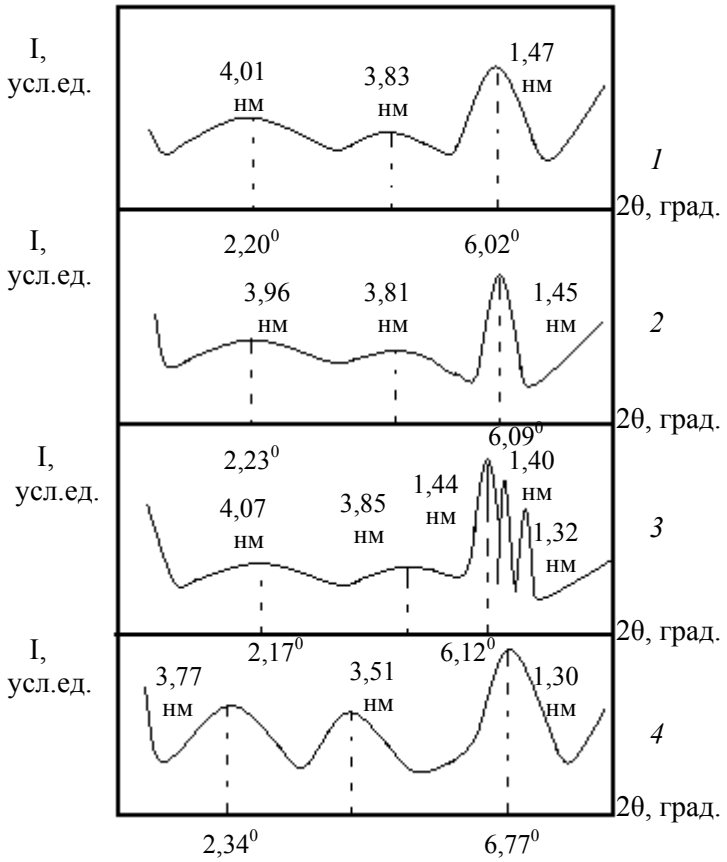


Рис. 2. Дифрактограммы вулканизатов ПСО, наполненных 3 % масс. ММТ-ПФС5(44,00%)-ДДКМ(5,02 %):

1 – ускоритель ДФГ (0,2 масс.ч.), пластификатор ДБФ (76,7 масс.ч. в составе пасты № 9); *2* – ускоритель ФП (0,5 масс.ч.), пластификатор ДБФ (76,7 масс.ч. в составе пасты № 9); *3* – ускоритель ФП (0,5 масс.ч.), пластификатор ПФАЭ-ПФС2 (50 масс.ч. в составе пасты № 9); *4* – ускоритель-пластификатор ФП-ПФС2 (80 масс.ч. в составе пасты № 9)

Таким образом, совместное использование полифторалкильного органофильного ММТ, форполимера, содержащего олиго-ε-капроамидный фрагмент в качестве ускорителя и ди(1,1,5-тригидроперфторпентилового) эфира фталевой кислоты как пластификатора, способствует получению полимерных композиционных материалов, характеризующихся более высокими значениями плотности вулканизационной сетки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Минкин, В. С.* Промышленные полисульфидные олигомеры: синтез, вулканизация, свойства / В. С. Минкин, Р. Я. Дебердеев, Ф. М. Палютин, Ю. Н. Хакимуллин. – Казань: Новое издание, 2004. – 176 с.

2. *Кудашев, С. В.* Вулканизаты полисульфидных олигомеров, наполненные медь- и полифторсодержащим слоистым монтмориллонитом: получение, структура и свойства / С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Образование в сфере нанотехнологий: современные подходы и перспективы: сб. науч. тр. Всерос. науч. школы для молодежи. – М., 2010. – С. 229–233.

3. *Рахимова, Н. А.* Применение методов ИК-, ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектроскопии для изучения особенностей реакции получения сложных полифторалкиловых эфиров фталевой кислоты – новых перспективных модификаторов полимеров / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Инновационные материалы и технологии в химической и фармацевтической отраслях промышленности: матер. междунар. конф. – М., 2010. – С. 39–40.

4. *Новаков, И. А.* Исследование влияния наполнителей на свойства материалов на основе полисульфидных олигомеров / И. А. Новаков [и др.] // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – С. 141–150. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 5).

5. *Новаков, И. А.* Исследование влияния ускорителей на структуру и свойства вулканизатов полисульфидных олигомеров / И. А. Новаков [и др.] // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – С. 84–91. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 5).

6. *Stewart, J. J. P.* Optimization of Parameters for Semiempirical Methods. I. Method / J. J. P. Stewart // J. Comput. Chem. – 1989. – № 10. – P. 209–220.

I.A. Novakov, N. A. Rakhimova, A. V. Nistratov, S. V. Kudashev, S. Y. Gugina

DEVELOPMENT OF NEW MATERIALS BASED POLYSULFIDE OLIGOMERS MODIFIED POLYFLUORINATED COMPOUNDS

Message 1: EFFECT OF ADDITIVES ON POLYFLUORINATED PROCESS FOR SETTING AND STRUCTURE OF FILLED VULCANIZATES POLYSULFIDE OLIGOMERS

Volgograd State Technical University

Abstract. The influence of new polyfluorinated plasticizers and accelerators vulcanization tiokol oligomers on the curing process and the structure of the filled vulcanizates. Shows the influence of nature and in the content of polyfluorinated additive on the efficiency of polarization of the ~SH oligotiol.

Keywords: polysulfide oligomer, montmorillonite, nanocomposite, polyfluorinated alcohol.

УДК 678.684.82.04

И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИФТОРИРОВАННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Сообщение 2. ВЛИЯНИЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

Изучено влияние новых полифторированных пластификаторов и ускорителей вулканизации тиоколовых олигомеров на свойства полученных материалов. Показано, что используемые полифторированные добавки способствуют повышению эксплуатационных характеристик наполненных вулканизатов.

Ключевые слова: ускоритель, пластификатор, полифторированные соединения, олигомеры.

Одним из эффективных путей разработки новых типов материалов является создание полимерных композитов, включающих высокодисперсную неорганическую фазу, прикладной интерес использования которых состоит в улучшении ряда физико-механических и эксплуатационных показателей [1]. Несмотря на то, что материалы на основе полисульфидных олигомеров (ПСО) уже нашли широкое применение в качестве герметизирующих материалов и покрытий в авиационной промышленности, машиностроении и строительстве, их существен-

ными недостатками являются низкая адгезионная прочность соединения с различными типами подложек и относительно высокое водопоглощение [2, 3].

Цель работы – исследование влияния природы и содержания новых полифторированных добавок на свойства наполненных материалов на основе вулканизатов ПСО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика исходных реагентов и рецептуры, а также методика приготовления композиции приведены в сообщении 1 [4]. Оценку свойств материалов (отверждение проводилось при 20 ºС) осуществляли в соответствии с известными методиками: условную прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, относительную остаточную деформацию после разрыва – ГОСТ 21751–76 на образцах типа I толщиной 2 мм, сопротивление раздиру – ГОСТ 262–93 (образцы типа Б), твердость по Шору А – ГОСТ 263–75, эластичность по отскоку на маятниковом приборе.

Стойкость к воздействию жидких агрессивных сред определяли в соответствии с ГОСТ 9.068–76 и ГОСТ 12020–72. Исследования защитных свойств покрытий проводили емкостно-омическим методом с помощью измерителя импенданса LCR-819 фирмы «Instek». Образцами являлись одробеструенные металлические пластины стали Ст 3 (ГОСТ 9.402–2004) с размерами 50х50 мм, на которые с двух сторон наносили защитное покрытие. На образцы при помощи стандартного состава (наполненной эпоксидной смолы) приклеивали цилиндр диаметром 25 мм и высотой 40 мм. Определение краевого угла смачивания проводили на поверхностях вулканизатов с помощью микроскопа МИН-2М.

Исследование поведения материалов при различных температурах проводили термомеханическим методом на плоскостном пластомере ПП-1 при скорости подъема температуры 1 ºС/мин, а также методами дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГА) на дериватографе Q-1000 системы «Паулик-Паулик-Эрдей» (МОМ, Венгрия) при скорости нагрева 10 °С/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Практическое применение нашли, в основном, наполненные тиокольные композиции [2, 3]. В качестве добавок к таким композициям в данной работе использовались полифторированные соединения, способные за счет специфики химического строения выполнять роль полифункциональных ингредиентов, то есть являться одновременно ускорителями, пластификаторами и адгезионными добавками. В табл. 1 показано влияние ускорителей и пластификаторов на физико-механические свойства вулканизатов (наполнитель монтмориллонитовая органоглина ММТ-ПФС5(44,00 %)-ДДКМ(5,02 %)). Видно, что наилучшими деформационно-прочностными свойствами обладают вулканизаты, отвержденные при использовании в качестве ускорителя ФП и ПФАЭ-ПФС2 как пластификатора. Использование ФП с аминогруппами в алифатической цепочке позволяет получать вулканизаты с повышенным относительным удлинением. Поэтому материалы, полученные на их основе, могут эффективно использоваться для формирования покрытий в узлах примыканий конструкций, подверженных значительным температурно-деформационным изменениям.

Таблица 1

Влияние природы и содержания ускорителя и пластификатора на физико-механические свойства вулканизатов, наполненных 3 % масс. органоглиной (вулканизаты получены при 20 ºС)

Содержание ускорителя или пластификатора, масс.ч.		Твердость по Шору А, усл. ед.	Условная прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение в момент разрыва, %	Сопротивление раздиру, кН/м	Относительное остаточное удлинение, %	Эластичность по отскоку, %
Без ускорителя	-	66	1,6	174	1,4	5	27
ДБФ*	76,7						
ДФГ	0,2	72	3,7	245	7,8	10	57
ДБФ*	76,7						
Влияние ФП как ускорителя вулканизации (пластификатор ДБФ 76,7 масс.ч.)*							
ФП	0,2	86	3,8	240	7,8	8	46
	0,5	88	3,9	247	7,9	9	48
	1	87	3,7	235	7,7	7	44

Окончание табл. 1

Содержание ускорителя или пластификатора, масс.ч.		Твердость по Шору А, усл. ед.	Условная прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение в момент разрыва, %	Сопротивление раздиру, кН/м	Относительное остаточное удлинение, %	Эластичность по отскоку, %
Влияние ПФАЭ-ПФС как пластификаторов (ускоритель ФП 0,5 масс.ч.)*							
ПФАЭ-ПФС2	45	74	4,2	280	7,6	10	47
	50	72	4,3	283	7,6	11	56
	76,6	73	4,3	273	7,4	9	44
ПФАЭ-ПФС3	45	70	4	263	7,2	7	46
	50	71	4,1	277	7,4	8	47
	76,6	73	3,4	260	7,0	5	42
*Влияние ФП-ПФС * как пластификаторов и ускорителей вулканизации*							
ФП-ПФС2	70	72	2,6	237	7,1	10	40
	80	74	2,8	242	7,2	11	41
	90	74	2,2	224	6,9	8	37
ФП-ПФС3	70	75	2,4	237	7,2	8	40
	80	77	2,6	240	7,1	9	40
	90	78	2,1	230	7,8	8	45
ФП-ПФС4	70	72	2,2	234	7,2	7	47
	80	75	2,4	237	7,1	8	48
	90	73	2,3	220	7,1	9	45
ФП-ПФС5	70	73	2,3	221	7,7	7	40
	80	72	2,1	230	6,9	8	46
	90	74	2,5	219	6,4	5	37
Влияние ПФАЭ-ПФС2 как пластификатора и ФП-ПФС5 как пластификатора-ускорителя вулканизации							
ПФАЭ-ПФС2	50*	78	2,3	215	1,6	12	32
ФП-ПФС5	80*						

Примечание. * В составе пасты № 9

Наполненные вулканизаты ПСО, отвержденные в присутствии ФП и ПФАЭ-ПФС2, обладают повышенной адгезией к основанию, что связано с особенностями реорганизации макромолекулярной системы как нано-центрами, образующимися в результате внедрения макромолекул матричного полимера в межслоевые пространства ММТ, так и ассоциативным взаимодействием полифторированных фрагментов в структуре пластификатора и органофильного наполнителя, что способствует активизации адгезионно-активных центров в приграничном с субстратом слое (табл. 2) [5].

Для оценки защитных свойств материалов, полученных в присутствии исследуемых ускорителей и пластификаторов, в агрессивных средах использовали емкостно-омический метод [6]. Он позволяет получать информацию о состоянии защищаемого металлического основания без нарушения целостности покрытия.

Таблица 2

Влияние ускорителей и пластификаторов на адгезионные характеристики вулканизатов. Содержание наполнителя ММТ-ПФС5(44,00 %)-ДДКМ(5,02%) 3 % масс.

Ускоритель и пластификатор	Прочность сцепления с бетоном, МПа	Прочность сцепления со сталью, МПа
ДФГ (0,2 масс.ч.) + ДБФ (76,7 масс.ч.*)	0,93	1,68
ФП (0,5 масс.ч.) + ПФАЭ-ПФС2 (50 масс.ч.*)	0,94	1,71
ФП-ПФС2 (80 масс.ч.*)	0,95	1,69
ФП (0,5 масс.ч.) + ДБФ (76,7 масс.ч.*)	0,79	1,47

Примечание. * В составе пасты № 9.

Из представленной на рис. 1 зависимости видно, что электроемкость покрытия практически не зависит от частоты переменного тока, то есть покрытие на момент начала испытаний целостно. После экспозиции покрытия в 5 %-ном водном растворе серной кислоты в течение 100 суток наблюдается увеличение электроемкости с возрастанием частоты тока. Меньшей электроемкостью характеризуются материалы, отвержденные в присутствии ФП и ПФАЭ-ПФС2. Это подтверждает выводы об эффективном сшивании вулканизатов в присутствии ускорителя типа ФП [4].

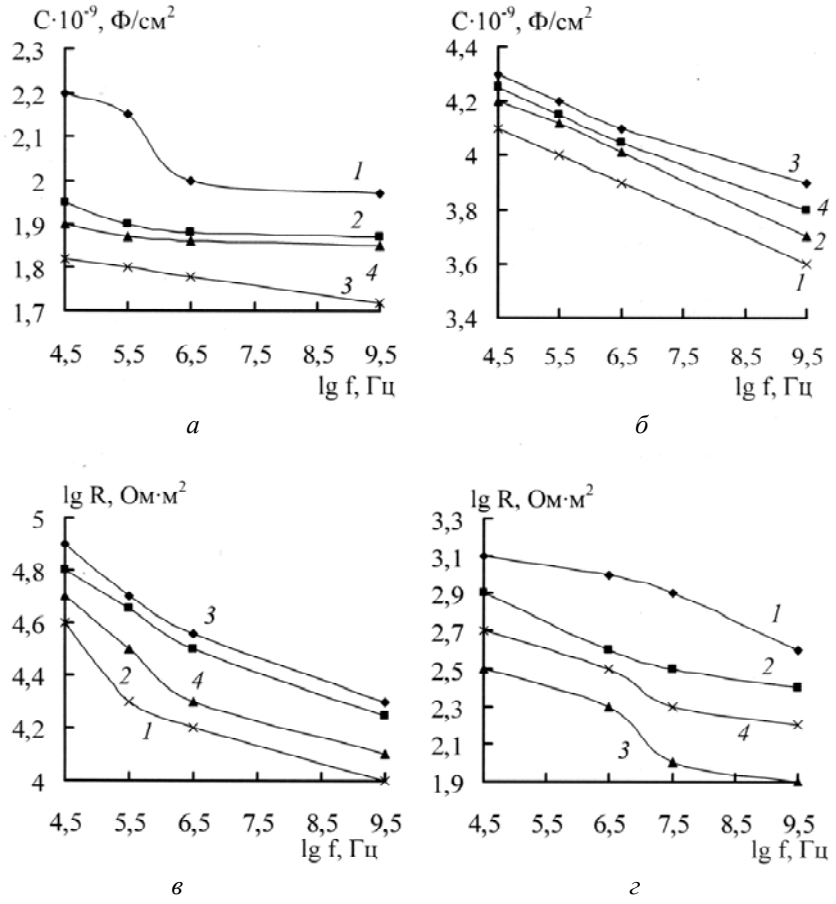


Рис. 1. Влияние природы ускорителей и пластификаторов на изменение электроемкости C и электрического сопротивления R от частоты тока f для покрытий до (*а, в*) и после (*б, г*) 100 сут экспозиции в 5 %-ной серной кислоте. Содержание наполнителя ММТ-ПФС5(44,00 %)-ДДКМ(5,02 %) 3 % масс. Толщина покрытия 500±10 мкм: *1* – ускоритель ФП (0,5 масс.ч.), пластификатор ПФАЭ-ПФС2 (50 масс.ч. в составе пасты № 9); *2* – ускоритель ФП (0,5 масс.ч.), пластификатор ДБФ (76,7 масс.ч. в составе пасты № 9); *3* – ускоритель-пластификатор ФП-ПФС2 (80 масс.ч. в составе пасты № 9); *4* – ускоритель ДФГ (0,2 масс.ч.), пластификатор ДБФ (76,7 масс.ч. в составе пасты № 9), наполнитель отсутствует

Из рис. 1 следует, что уменьшение электрического сопротивления покрытий после экспозиции в агрессивной среде наблюдается для материалов, отвержденных в присутствии следующих систем: ФП + ПФАЭ-ПФС2 > ФП + ДБФ > ФП-ПФС2. Данный факт обусловлен регулярностью пространственной сетки и уменьшением ее дефектности в указанном ряду. Водопоглощение наполненных вулканизатов ПСО закономерно снижается по мере увеличения числа атомов фтора в полифторированном фрагменте пластификатора, что связано с гидрофобизацией полимерной матрицы органофильными полифторалкильными ММТ-частицами, распределенными в объеме вулканизата, и полифторированными фрагментами в составе пластификаторов и ускорителей. Данный вывод хорошо согласуется с данными по измерению краевого угла смачивания вулканизатов, согласно которым происходит его рост с повышением числа теломерных перфторметиленовых групп (табл. 3).

Таблица3

Влияние полифторированных добавок на краевой угол смачивания и водопоглощение наполненных 3 % масс. ММТ-ПФС5(44,00 %)-ДДКМ(5,02 %) вулканизатов ПСО

Ускоритель и пластификатор	Краевой угол мачивания θ, град	Водопоглощение, % масс.	
		Через 1 сут	Через 120 сут
ДФГ (0,2 масс.ч.) + ДБФ (76,7 масс.ч.*), наполнитель отсутствует	56	5,8	39,1
ДФГ (0,2 масс.ч.) + ДБФ (76,7 масс.ч.*)	78	1,6	17,0
ФП (0,5 масс.ч.) + ДБФ (76,7 масс.ч.*)	68	1,5	16,8
ФП (0,5 масс.ч.) + ПФАЭ-ПФС2 (50 масс.ч.*)	85	1,0	15,7
ФП (0,5 масс.ч.) + ПФАЭ-ПФС3 (50 масс.ч.*)	92	0,9	14,3
ФП-ПФС2 (80 масс.ч.*)	86	0,9	15,4
ФП-ПФС5 (80 масс.ч.*)	97	0,84	15,1

Примечание. * В составе пасты № 9.

При исследовании поведения вулканизатов в жидких агрессивных средах выявлено, что диффузионно-сорбционные показатели, определяющие защитные свойства материалов, возрастают при использовании следующих систем: ФП + ПФАЭ-ПФС2 > ФП + ДБФ > ФП-ПФС2 (табл. 4). При этом наибольшая диффузионная проницаемость сред в наполненных вулканизатах ПСО обнаружена для дистиллированной воды. Однако диффузионно-сорбционные показатели полученных полимерных композитов, отвержденных в присутствии ФП как ускорителя и ПФАЭ-ПФС2 как пластификатора, имеют более низкие показатели, чем, например, при использовании в качестве ускорителей производных азометинов, аминов и имидазолов [7].

Исследование влияния пластификаторов и ускорителей на термомеханические кривые вулканизатов, отверженных в присутствии 3 % масс. наполнителя ММТ-ПФС5(44,00 %)-ДДКМ(5,02 %), показали, что в отличие от исходного ненаполненного вулканизата, отвержденного в присутствии ускорителя ДФГ и пластификатора ДБФ, деструкция которого начинается при 175 ºС и интенсифицируется в интервале температур 180–190 ºС, в модифицированных материалах, отвержденных в присутствии полифторированных пластификаторов и ускорителей, этот процесс протекает при более высоких температурах, что обусловлено их стабилизирующим действием [1, 8]. Стабилизирующий эффект наиболее выражен для полимерного композита, содержащего в качестве пластификатора ПФАЭ-ПФС2, для которого интенсивная деструкция образца происходит при температуре 210 ºС. Удлинение перфторметиленовой цепочки пластификатора до степени теломеризации n = 3 (ПФАЭ-ПФС3) способствует некоторому понижению температуры деструкции до 205 ºС. Таким образом, температура деструкции для используемых пластификаторов изменяется в следующем ряду: 210 ºС (ПФАЭ-ПФС2) > 205 ºС (ПФАЭ-ПФС3) > 198 ºС (ФП-ПФС3) > 191 ºС (ФП-ПФС2) > 175 ºС (ДБФ).

Полифторалкильные органофильные слои, сформированные как на поверхности, так и в слоевом пространстве наполнителя, способствуют повышению совместимости (сродства) полифторсодержащих пластификаторов с полимерной матрицей [5]. Введение полифторированных пластификаторов в наполненный 3 % масс. органоглиной ММТ-ПФС5(44,00 %)-ДДКМ (5,02 %) вулканизат приводит к повышению температуры стеклования: –69 ºС (ДБФ, наполнитель отсутствует) < –64 ºС (ПФАЭ-ПФС2) < –57 ºС (ПФАЭ-ПФС3) < –55 ºС (ФП-ПФС3) < –54 ºС (ФП-ПФС2) < –52 ºС (ДБФ).

Таблица 4

Влияние ускорителей и пластификаторов на диффузионно-сорбционные характеристики материалов на основе ПСО. Содержание наполнителя ММТ-ПФС5(44,00%)-ДДКМ(5,02%) 3 % масс.

Ускоритель и пластификатор	Коэффициент диффузии· 10^7, $см^2/с$			Коэффициент сорбции, $г/см^3$			Коэффициент проницаемости· 10^8, $г·см/(см^2·с)$		
	Дист. вода	5 % H_2SO_4	5 % NaOH	Дист. вода	5 % H_2SO_4	5 % NaOH	Дист. вода	5 % H_2SO_4	5 % NaOH
ФП (0,5 масс.ч.) + ПФАЭ-ПФС2 (50 масс.ч.*)	19,57	5,23	1,52	0,021	0,026	0,015	5,37	1,65	0,03
ФП (0,5 масс.ч.) + ДБФ (76,7 масс.ч.*)	23,35	6,97	1,90	0,026	0,029	0,023	6,00	2,01	0,38
ФП-ПФС2 (80 масс.ч.*)	26,52	7,68	2,37	0,074	0,082	0,075	16,11	6,36	1,69

Примечание. * В составе пасты № 9.

Полученные данные свидетельствуют о том, что ПФАЭ-ПФС являются эффективными пластификаторами вулканизатов ПСО. Причиной снижения температуры стеклования в пластифицированных системах на основе ПСО является наличие $–(CF_2\text{-}CF_2)_5–$ фрагментов в составе ПФАЭ-ПФС значительно более активных, чем, например, *н*-бутильные заместители в структуре ДБФ. Кроме того, электронно-донорная группа $-CH_2OH$ молекул ПФС5, внедряющаяся в пространственную сетку вулканизатов, способствует некоторому усилению пластифицирующего эффекта ПФАЭ-ПФС. Выброс полярных молекул ПФС5 в объем полимерной матрицы возможен в результате их частичного вытеснения из межслоевого пространства ММТ в результате внедрения в слои глины макромолекул вулканизата [1, 5]. Такой выброс молекул ПФС5 способствует также их поверхностно-активному действию за счет наличия олефильной и олеофобной групп, повышая тем самым равномерность распределения дисперсной фазы в эластомерной матрице.

Формирование наноцентров в объеме полимерной матрицы и сетки водородных связей между полифторированными фрагментами пластификаторов и ускорителей с атомами водорода ПСО способствует некоторому термостабилизирующему эффекту наполненных эластомерных композитов (табл. 5) [1, 5, 9]. Наиболее явно термостабилизирующий эффект, по данным ТГА, проявляется в случае использования ФП как ускорителя и ПФАЭ-ПФС2 как пластификатора. При этом увеличение атомов фтора в структуре пластификатора приводит к некоторому уменьшению термостабилизирующего эффекта и увеличению дублетного эндотермического пика на кривых ДТА при 525–527 ºС. Подобный вид этого минимума, вероятно, связан с первоначальным процессом дегидрофторирования полифторированной цепочки, а затем и деструкцией полимерной структуры эластомеров (рис. 2).

Таблица 5

Влияние природы ускорителей и пластификаторов на термостабильность материалов на основе ПСО. Содержание наполнителя ММТ-ПФС5(44,00 %)-ДДКМ(5,02 %) 3 % масс.

Ускоритель и пластификатор	Температура, при которой происходит соответствующая потеря массы, ºС			
	$T_{нач}$	Δm = 10 %	Δm = 20 %	Δm = 50 %
ДФГ (0,2 масс.ч.) + ДБФ (76,7 масс.ч.*)	257	284	322	408
ФП (0,5 масс.ч.) + ПФАЭ-ПФС2 (50 масс.ч.*)	283	298	329	413
ФП (0,5 масс.ч.) + ДБФ (76,7 масс.ч.*)	259	286	323	410
ФП-ПФС2 (80 масс.ч.*)	267	285	325	409

Примечание. * В составе пасты № 9.

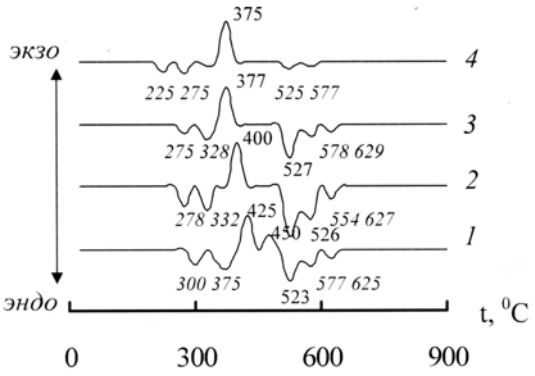


Рис. 2. Кривые ДТА вулканизатов ПСО, полученных в присутствии различных пластификаторов и ускорителей. Содержание наполнителя ММТ-ПФС5(44,00 %)-ДДКМ(5,02 %) 3 % масс: *1* – ускоритель ФП (0,5 масс.ч.), пластификатор ПФАЭ-ПФС2 (50 масс.ч. в составе пасты № 9); *2* – ускоритель ФП (0,5 масс.ч.), пластификатор ПФАЭ-ПФС3 (50 масс.ч. в составе пасты № 9); *3* – ускоритель-пластификатор ФП-ПФС2 (80 масс.ч. в составе пасты № 9); *4* – ускоритель ДФГ (0,2 масс.ч.), пластификатор ДБФ (76,7 масс.ч. в составе пасты № 9)

Таким образом, использование полифторированных пластификаторов и ускорителей способствует повышению физико-механических, адгезионных, диффузионно-сорбционных характеристик вулканизатов, а также повышению термостабильности наполненных органоглиной вулканизатов ПСО за счет формирующейся полифтормодифицированной пространственной сетки вулканизатов и влияния наноцентров, образующихся в полимерной матрице.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Alexandre, M.* Polymer layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials / M. Alexandre, Ph. Dubois // Mater. Sci. and Eng. – 2000. – V. 28. – P. 1–63.

2. *Минкин, В. С.* Промышленные полисульфидные олигомеры: синтез, вулканизация, свойства / В. С. Мин-

кин, Р. Я. Дебердеев, Ф. М. Палютин, Ю. Н. Хакимуллин. – Казань: Новое издание, 2004. – 176 с.

3. *Минкин, В. С.* Изучение вулканизации полисульфидных олигомеров методом ЯМР / В. С. Минкин, Л. А. Аверко-Антонович, В. Н. Ястребов, Т. З. Мухутдинова // Высокомолекулярные соединения. – 1987. – Т. 16. Сер. А. – № 8. – С. 1709–1713.

4. *Новаков, И. А.* Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных полифторированными соединениями. Сообщение 1. Влияние полифторированных добавок на процесс отверждения и структуру наполненных вулканизатов полисульфидных олигомеров / И. А. Новаков [и др.] // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – С. 114–121. – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 8).

5. *Рахимова, Н. А.* Органофилизация Na^+-монтмориллонита полифторированными спиртами / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83. – № 11. – С. 1905–1910.

6. *Селектор, С. Л.* Исследование защитных свойств лакокрасочных покрытий электрохимическими методами. Обзор / С. Л. Селектор, В. П. Лапшин // Лакокрасочные материалы. – 1987. –№ 3. – С. 40–43.

7. *Новаков, И. А.* Исследование влияния ускорителей на структуру и свойства вулканизатов полисульфидных олигомеров / И. А. Новаков [и др.] // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – С. 84–91. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 5).

8. *Тейтельбаум, Б. Я.* Термомеханический анализ полимеров / Б. Я. Тейтельбаум. – М.: Наука, 1979. – 236 с.

9. *Альмяшев, В. П.* Термические методы анализа / В. П. Альмяшев, В. В. Гусаров. – СПб: ЛЭТИ, 1999. – 140 с.

I. A. Novakov, N. A. Rakhimova, A. V. Nistratov, S. V. Kudashev, S. Y. Gugina

DEVELOPMENT OF NEW MATERIALS BASED POLYSULFIDE OLIGOMERS MODIFIED POLYFLUORINATED COMPOUNDS
Message 2: EFFECT OF ADDITIVES ON POLYFLUORINATED PROPERTIES OF FILLED VULCANIZATES POLYSULFIDE OLIGOMERS

Volgograd State Technical University

Abstract. The influence of new polyfluorinated plasticizers and accelerators of vulcanization tiokol oligomers on the properties of the materials obtained. Shown that the use polyfluorinated additive improves the performance of the filled vulcanizates.

Keywords: accelerator, plasticizer, polyfluorinated compounds, oligomers.

УДК 678.684.82.04

И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИФТОРИРОВАННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Сообщение 3. МОДИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПОЛИФТОР- И МЕДЬСОДЕРЖАЩИМ Na^+-МОНТМОРИЛЛОНИТОМ

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

Изучено влияние монтмориллонита, модифицированного полифторированными спиртами и медным комплексом, на структуру и свойства полученных вулканизатов на основе тиоколовых олигомеров. Установлено, что введение полифтор- и медьсодержащих органофильных Na^+-монтмориллонитов позволяет повысить свойства материалов на основе промышленно выпускаемых герметизирующих составов.

Ключевые слова: монтмориллонит, вулканизат, полисульфидный олигомер, полифторированные спирты.

Среди наполнителей для получения полимерных композитов особое место занимают минералы, обладающие выраженной анизотропией формы, высокой дисперсностью и емкостью катионного обмена. Вследствие чего слоистый натриевый алюмосиликат монтмориллонит (ММТ), способный расслаиваться на отдельные пластины толщиной порядка 1 нм и диаметром 20–250 нм, обладает неоспоримыми преимуществами по сравнению с другими глинистыми минералами [1].

Цель работы – исследование влияния полифтор- и медьсодержащих органофильных ММТ на структуру и свойства вулканизатов на основе полисульфидных олигомеров (ПСО).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика исходных реагентов и рецептуры, а также методика приготовления композиции приведены в сообщении 1 [2]. В качестве объектов исследования были также использованы герметизирующие пасты У-30М и

УТ-31 (ГОСТ 13489-79). В качестве наполнителей использовались слоистый алюмосиликат ММТ и его композиты с полифторированными спиртами (ПФС) $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ со степенью теломеризации n = 2-5 – 1,1,5-тригидроперфторпентанол-1 (ПФС2), 1,1,7-тригидроперфторгептанол-1 (ПФС3) и 1,1,9-тригидроперфторнонанол-1 (ПФС4), 1,1,11-тригидроперфторундеканол-1 (ПФС5) и диацетатом-ди-ε-капролактаматом меди $[Cu(HN(CH_2)_5C(O))_2](OCOCH_3)_2$ (ДДКМ) [3, 4]. Содержание органического модификатора в композитах составляло, % масс.: ММТ-ПФС2(22,29), ММТ-ПФС3(33,33), ММТ-ПФС4(40,04), ММТ-ПФС5(44,00), ММТ-ДДКМ (20,56) и ММТ-ПФС5(44,00)-ДДКМ(5,02) [3, 4].

Морфологию поверхности пленок вулканизатов ПСО изучали на атомно-силовом сканирующем зондовом микроскопе «Solver PRO» в полуконтактном режиме.

Соотношение компонентов в исследуемых составах было следующим: тиоколовый олигомер марки II – 100 масс. ч., наполнитель – 1–4 масс. ч., вулканизующая паста № 9 – 15 масс. ч., дифенилгуанидин – 0,2 масс. ч. [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение распределения ММТ в полимерной матрице имеет большое значение, так как свойства получаемых полимерных композитов напрямую зависят от степени распределения органоглины [3–5]. Процесс формирования нанокомпозита протекает через ряд промежуточных стадий (рис. 1). На первой стадии происходит образование тактоида – полимер окружают агломераты органоглины. На второй стадии происходит проникновение (интеркаляция) полимера в межслойное пространство органоглины. По мере насыщения межслоевых пространств макромолекулами они расширяются до пределов, ограниченных координационной способностью кристаллической структуры глины. Дальнейшее увеличение расстояния между слоями (третья стадия) приводит к частичному расслоению и дезориентации слоев органоглины. Этому состоянию отвечает дезинтеграция глины на элементарные пластины, которые в истинном смысле являются наночастицами, обладающими колоссальной поверхностной энергией и способностью адсорбировать макромолекулы [5].

На рис. 2 представлены дифрактограммы «на отражение» вулканизатов ПСО, наполненных полифтор- и медьсодержащим ММТ.

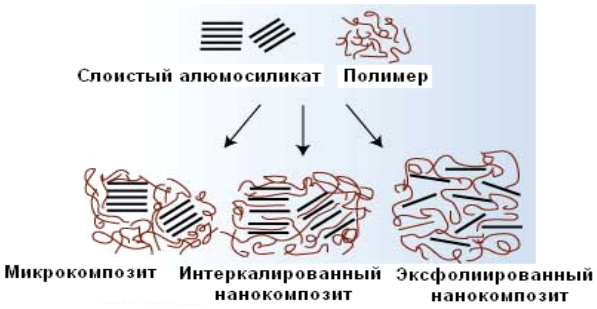


Рис. 1. Образование микро- и нанокомпозиционных морфологий при введении ММТ в полимерную матрицу

Характер фоновой линии на малых углах Брэгга позволяет предположить наличие относительно широкого распределения межслоевых расстояний в ММТ, что видно из соответствующего смещения базального рефлекса 2θ = 7,07º. Это свидетельствует о значительном интеркалировании (внедрении) цепей матричного полимера в межслоевые пространства ММТ и формировании наноцентров, то есть структурных элементов, образованных путем интеркаляции макромолекул в межслоевые пространства ММТ в объеме полимерной матрицы [5].

Некоторое уширение вторых и третьих порядков отражения рефлексов на малых углах Брэгга для образцов 4 и 7 свидетельствуют о частичном приближении нанокомпозиционной системы к эксфолиационному типу деламинирования слоев ММТ [3, 5].

При исследовании влияния наполнителей на физико-механические свойства вулканизатов выявлено повышение прочностных свойств с увеличением содержания наполнителя до 3 % масс., в то время как, например, такой эффект наблюдается на материалах на основе ПСО, наполненных 40-60 % масс. техническим углеродом П-803, белой сажей БС-120, каолином и тальком [6]. Наиболее высоким уровнем прочности характеризуются материалы, отвержденные в присутствии ММТ-добавок, содержащих максимальную длину перфторуглеродной цепи и ДДКМ в составе ММТ-композита (табл. 1). По-видимому, при содержании 3 % масс. наполнителя доля наноцентров, армирующих эластомерную матрицу, становится наиболее максимальной, что приводит к выигрышу свободной энергии системы в целом за счет выравнивания состава.

Длина полифторалкильной цепочки ПФС, составляющего органофильную основу ММТ, влияет на адгезионные характеристики материалов на основе ПСО таким образом, что ее

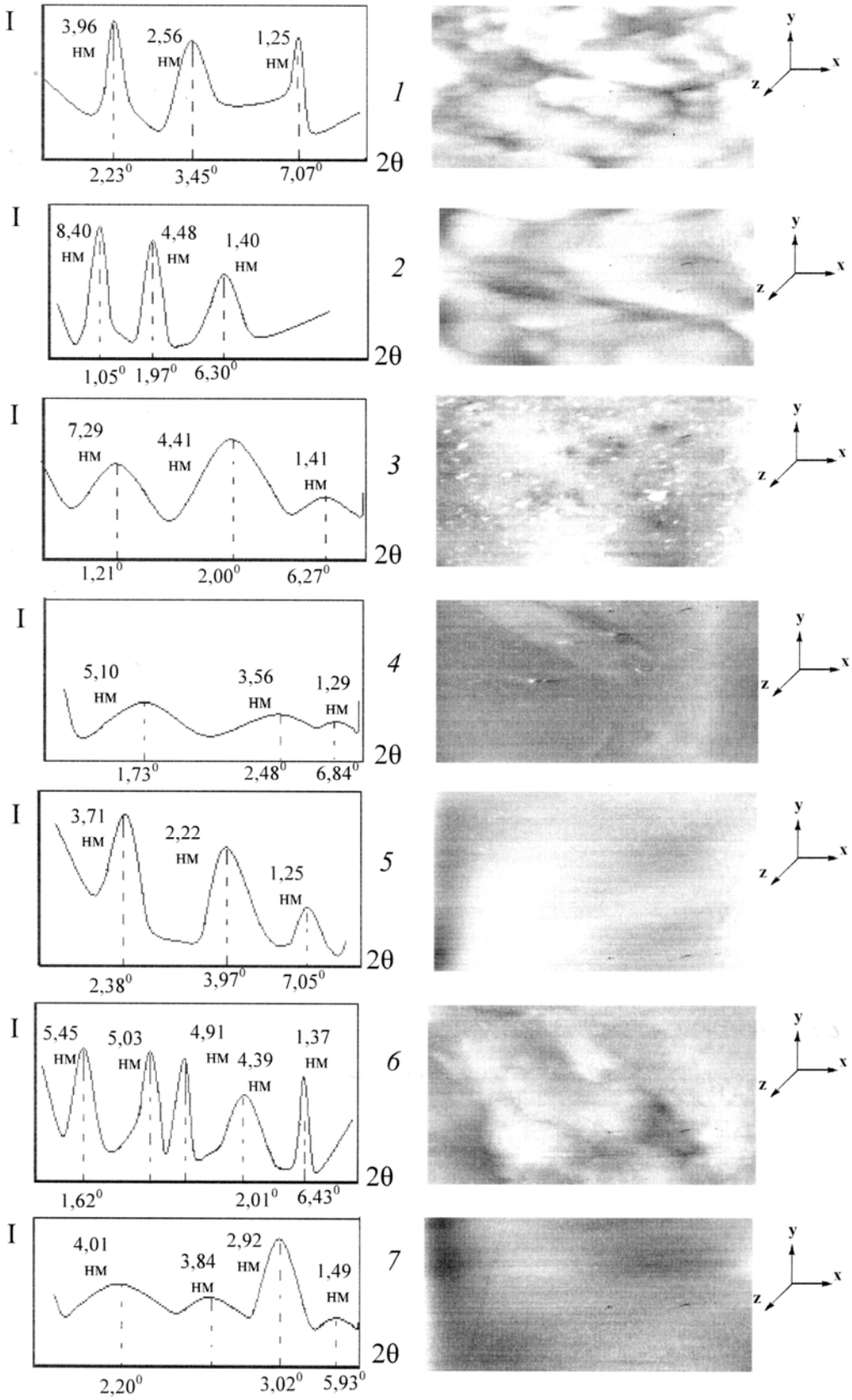


Рис. 2. Дифрактограммы (слева) и микрофотографии (справа) вулканизатов на основе ПСО, наполненных ММТ и его композитами с ПФС и/или ДДКМ. I – интенсивность (усл. ед.), 2θ – угол Брэгга (град.). x = 500 нм, y = 80 нм и z = 500 нм. Содержание наполнителя 3 % масс:
1 – ММТ, *2* – ММТ-ПФС2, *3* – ММТ-ПФС3, *4* – ММТ-ПФС4, *5* – ММТ-ПФС5, *6* – ММТ-ДДКМ, *7* – ММТ-ПФС5-ДДКМ

Таблица 1

Влияние природы и содержания наполнителей на физико-механические характеристики вулканизатов

Содержание наполнителя, % масс.		Твердость по Шору А, усл. ед.	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Относительное остаточное удлинение, %	Сопротивление раздиру, кН/м	Эластичность по отскоку, %	Жизнеспособность, мин
Без наполнителя		57	0,75	150	6	1,2	38	70
ММТ	1	69	1,7	165	8	1,5	38	75
	2	66	2,1	90	5	1	37	80
	3	63	2,3	80	6	1,3	40	110
	4	65	1,9	60	3	1,4	39	90
ММТ-ДДКМ	1	58	1,8	160	5	4,7	44	80
	2	56	2	150	4	5	46	100
	3	64	2,4	100	2	5,2	49	120
	4	55	1,9	120	3	4,8	42	90
ММТ-ПФС2	1	62	2	180	6	4,7	46	80
	2	56	2,4	170	5	5	57	90
	3	66	2,7	150	3	5,2	50	125
	4	57	2,5	160	4	4,9	48	100
ММТ-ПФС3	1	65	2,1	200	8	4,7	42	90
	2	62	2,6	190	6	5,1	45	110
	3	70	2,9	160	4	5,4	51	130
	4	63	2,2	170	5	5,2	46	100
ММТ-ПФС4	1	59	2,5	210	10	5,3	46	130
	2	57	2,9	200	8	5,4	49	150
	3	75	3,2	170	7	5,7	53	160
	4	58	2,6	190	8	5,2	50	140
ММТ-ПФС5	1	71	2,8	260	12	5,7	47	130
	2	68	3,1	240	10	5,9	50	140
	3	77	3,5	200	8	6,2	54	175
	4	67	2,9	220	9	5,8	52	160
ММТ-ПФС5-ДДКМ	1	72	3,1	280	16	6,1	48	160
	2	70	3,4	270	14	6,6	50	170
	3	82	3,7	245	10	7,8	57	195
	4	71	3,2	265	12	7,1	51	180

удлинение приводит к стабильному возрастанию прочности сцепления с субстратами в среднем в 1,3 раза для прочности сцепления с бетоном и в 1,8 раза для прочности сцепления со сталью (табл. 2). На примере адгезионных характеристик ПСО-материалов отчетливо проявляется положительное усиливающее адгезию влияние медьорганических слоев, сформированных в добавках ММТ-ДДКМ и ММТ-ПФС5-ДДКМ. Эти результаты связаны с совокупным структурированием, то есть структурным фрагментированием сетки водородных связей в эластомерной матрице как органофильными слоями на поверхности глины, так и влиянием микро- и нанокомпозиционных морфологий, формирующихся при внедрении в слои ММТ макромолекул [5].

Одним из методов, позволяющих получать информацию о структурированности полимера в присутствии наполнителя, является термомеханический метод [7, 8]. Установлено, что температура стеклования наполненных вулканизатов, содержащих 3 % масс. органоглины, изменяется в ряду: -69 ºС (ненаполненный образец)

Таблица 2

Влияние наполнителей (3 % масс.) на адгезионные характеристики вулканизатов ПСО

Наполнитель	Прочность сцепления с бетоном, МПа	Прочность сцепления со сталью, МПа
ММТ	0,70	0,90
ММТ-ДДКМ	0,91	1,59
ММТ-ПФС2	0,79	1,23
ММТ-ПФС3	0,83	1,33
ММТ-ПФС4	0,89	1,54
ММТ-ПФС5	0,90	1,60
ММТ-ПФС5-ДДКМ	0,93	1,68

< -64 ºС (ММТ-ПФС2) < -62 ºС (ММТ) < -60 ºС (ММТ-ДДКМ) < -59 ºС (ММТ-ПФС3) < -57 ºС (ММТ-ПФС3) < -56 ºС (ММТ-ПФС5) < -54 ºС (ММТ-ПФС4) < -52 ºС (ММТ-ПФС5-ДДКМ). Температура деструкции наполненных вулканизатов закономерно повышается по мере удлинения перфторуглеродной цепи: 175 ºС (ММТ-ПФС5-ДДКМ) > 173 ºС (ММТ-ПФС4) > 171 ºС (ММТ-ПФС5) > 167 ºС (ММТ-ПФС3) > 165 ºС (ММТ-ПФС2) > 160 ºС (ММТ-ДДКМ) > 135 ºС (ММТ) > 110 ºС (ненаполненный образец).

Представляло интерес исследование поведения наполненных вулканизатов при повышенных температурах. Для кривых ДТА, представленных на рис. 3, характерно наличие интенсивного экзотермического пика, соответствующего десорбции активных фрагментов матрицы с поверхности наполнителя и началу деструкции поперечных связей сетки вулканизатов. Наблюдаемый эндотермический пик, предшествующий интенсивному экзотермическому максимуму, связан с образованием новых дисульфидных связей после соответствующей деструкции фрагментов -S-S-, от которых во многом зависит термостабильность вулканизатов [6–10]. Дальнейшее повышение температуры приводит к интенсивному протеканию деструктивных процессов в образцах с последующим коксообразованием.

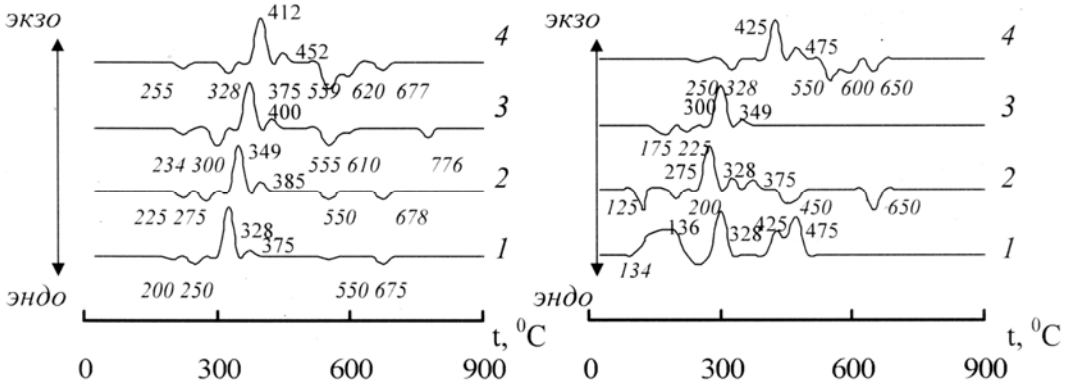


Рис. 3. Кривые ДТА материалов на основе ПСО. *t* – температура. Содержание наполнителя 3 % масс. *а – 1* – ненаполненный образец, *2* – ММТ, *3* – ММТ-ДДКМ, *4* – ММТ-ПФС5-ДДКМ; *б – 1* – ММТ-ПФС2, *2* – ММТ-ПФС3, *3* – ММТ-ПФС4, *4* – ММТ-ПФС5

Механизм термостабилизирующего действия эластомерных образцов органофильными композитами ММТ достигается путем влияния нано-центров таким образом, что происходит значительное осложнение для диффузии летучих продуктов разложения как прямого результата затрудненной проходимости, свойственной для слоистых нанокомпозитов, обусловленной также формированием более плотной упаковкой адсорбционного слоя на границе эластомер-твердая фаза, которая достигается эффективным армированием наноцентрами полимерной эластомерной матрицы [1–5].

Метод ТГА позволил установить, что полифтор- и медьсодержащие ММТ-композиты проявляют наиболее явный термостабилизирующий эффект, сдвигая температуру начала термодеструкции в более высокотемпературную область: 257 ºС (ММТ-ПФС5-ДДКМ) > 250 ºС (ММТ-ПФС5) >239 ºС (ММТ-ПФС4) > 236 ºС (ММТ-ПФС3) > 232 ºС (ММТ-ПФС2) > 227 ºС (ММТ-ДДКМ) > 220 ºС (ММТ) > 180 ºС (ненаполненный образец). По-видимому, такой положительный эффект влияния наполнителей также связан с синергетическим действием медь- и полифторсодержащей органофильной основы и слоистой глинистой структуры [11].

Данные, полученные при исследовании водопоглощения наполненных вулканизатов ПСО, свидетельствуют о принципиальной роли микро- и нанокомпозиционных морфологий, образующихся в результате интеркаляции мат-

ричных полимерных цепей в межслоевые пространства глины и, как результат, ее частичного расслаивания. Введение в полимерную матрицу полифтормодифицированных органофильных ММТ-добавок приводит к уменьшению водопоглощения материалов и повышению значения краевого угла смачивания (табл. 3), что указывает на гидрофобизацию полимерной матрицы органофильными полифторалкильными ММТ-частицами, распределенными в объеме вулканизата [3, 4, 11].

Значительный научно-практический интерес представляло влияние используемых наполнителей на свойства промышленно выпускаемых герметизирующих материалов. В табл. 4 представлены свойства разработанных материалов в сравнении с производимыми на Казанском заводе синтетического каучука. Найдено, что введение 3 % масс. добавки ММТ-ПФС5-ДДКМ позволяет повысить упругопрочностные, деформационные и адгезионныесвойства материалов. Однако полученные материалы характеризуются несколько пониженным значением относительного удлинения и более высокой твердостью.

Таблица 3

Влияние природы наполнителей (3 % масс.) на краевой угол смачивания и водопоглощение вулканизатов на основе ПСО

Наполнитель	Краевой угол смачивания θ, град	Водопоглощение, % масс.	
		Через 1 сут	Через 120 сут
Без наполнителя	56	5,8	39,1
ММТ	60	3,4	29,7
ММТ-ДДКМ	64	2,6	18,1
ММТ-ПФС2	70	2,5	17,8
ММТ-ПФС3	72	2,1	17,4
ММТ-ПФС4	76	1,1	16,2
ММТ-ПФС5	77	1,2	16,3
ММТ-ПФС5-ДДКМ	78	1,0	16,1

Таблица 4

Сравнительные характеристики материалов

Свойства материала	Вулканизат на основе герметика У-30М	Вулканизат на основе герметика У-30М, модифицированный 3 % масс. ММТ-ПФС5-ДДКМ	Вулканизат на основе герметика УТ-31	Вулканизат на основе герметика УТ-31, модифицированный 3 % масс. ММТ-ПФС5-ДДКМ
Жизнеспособность, ч	6	7	7	8
Твердость по Шору А, усл. ед.	55	83	47	89
Плотность, кг/м^3	1400	1450	1740	1780
Прочность при растяжении, МПа	2,65	2,87	1,70	1,93
Относительное удлинение, %	230	150	360	180
Остаточное удлинение, %	5	3	7	4
Сопротивление раздиру, кН/м	1,3	1,5	1,0	1,2
Адгезионная прочность соединения с бетоном, МПа	0,54	0,72	0,40	0,52
Адгезионная прочность соединения со сталью Ст3, МПа	0,74	0,83	0,58	0,70
Температура хрупкости, ºС	-41	-45	-43	-46
Температура начала трещинообразования при изгибе на брусе с закруглением радиусом 5,0±0,2 мм	-34	-37	-32	-34

Таким образом, установлено, что введение небольших количеств (до 3 % масс.) полифтор- и медьсодержащих ММТ в вулканизаты на основе ПСО приводит к формированию микро- и нанокомпозиционных морфологий в объеме полимерной матрице, что способствует улучшению свойств полученных композиционных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *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.

2. *Новаков, И. А.* Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных полифторированными соединениями. Сообщение 1. Влияние полифторированных добавок на процесс отверждения и структуру наполненных вулканизатов полисульфидных олигомеров / И. А. Новаков [и др.] // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. 2(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – С. 114–121. – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 8).

3. *Рахимова, Н. А.* Органофилизация Na^+-монтмориллонита полифторированными спиртами / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83. – № 11. – С. 1905–1910.

4. *Рахимова, Н. А.* Получение органофильного Na^+-монтмориллонита, модифицированного диацетатом-ди-ε-капролактаматом меди / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Химическая технология. – 2010. – Т. 11. – № 11. – С. 672–676.

5. *Wang, Z.* Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane / Z. Wang, T. J. Pinnavaia // Chem. Mater. – 1998. – №10. – P. 3769–3771.

6. *Новаков, И. А.* Исследование влияния наполнителей на свойства материалов на основе полисульфидных олигомеров / И. А. Новаков [и др.] // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – С. 141–150. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 5).

7. *Липатов, Ю. С.* Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.

8. *Тейтельбаум, Б. Я.* Термомеханический анализ полимеров / Б. Я. Тейтельбаум. – М.: Наука. 1979. – 236 с.

9. *Аверко-Антонович, Л. А.* Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе / Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, Р. А. Смыслова. – Л.: Химия, 1983. – 128 с.

10. *Альмяшев, В. П.* Термические методы анализа / В. П. Альмяшев, В. В. Гусаров. – СПб: ЛЭТИ, 1999. – 140 с.

11. *Рахимова, Н. А.* Полифтор- и медьсодержащие органофильные монтмориллонитовые композиты – новые потенциальные системы для создания хемо- и биоустойчивых материалов / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Нанобиотехнологии: проблемы и перспективы: сб. тез. III Всерос. школы-семинара для студентов, аспирантов и молодых ученых. – Белгород, 2010. – С. 117–119.

I.A. Novakov, N.A. Rakhimova, A.V. Nistratov, S.V. Kudashev, S.Y. Gugina

DEVELOPMENT OF NEW MATERIALS BASED POLYSULFIDE OLIGOMERS MODIFIED POLYFLUORINATED COMPOUNDS

Message 3. MODIFICATION OF MATERIALS BASED ON POLYSULFIDE OLIGOMERS POLYFLUOR- AND COPPER Na^+-MONTMORILLONITE

Volgograd State Technical University

Abstract. The effect of montmorillonite, modified with polyfluorinated alcohols and copper complexes, on the structure and properties of the vulcanizates based tiokol oligomers. Found that the introduction polyfluor- and copper-containing organophilic Na^+-montmorillonites enhances the properties of materials based on industrial and manufactured sealing compounds.

Keywords: montmorillonite, vulcanized rubber, polysulfide oligomer, polyfluorinated alcohols.

УДК 678.684.82.04

Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ПОЛИИЗОЦИАНАТА С ПОЛИФТОРИРОВАННЫМИ СПИРТАМИ

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

Изучены особенности реакций полифторированных спиртов с полиизоцианатом и установлена активность четырехвалентного олова и двухвалентной меди как катализаторов реакции. Методами ИК- и ЯМР ^1H спектроскопии проанализированы возможные ассоциативные взаимодействия между регентами.

Ключевые слова: полифторированные спирты, полиизоцианат, ассоциаты.

Полиизоцианаты (ПИЦ) содержат группу –N=C=O, способную взаимодействовать со многими соединениями, содержащими активный атом водорода [1]. В большинстве случаев, особенно при взаимодействии с соединениями, содержащими активный водород, ароматические ПИЦ являются более реакционноспособными, чем алифатические, что позволяет при-

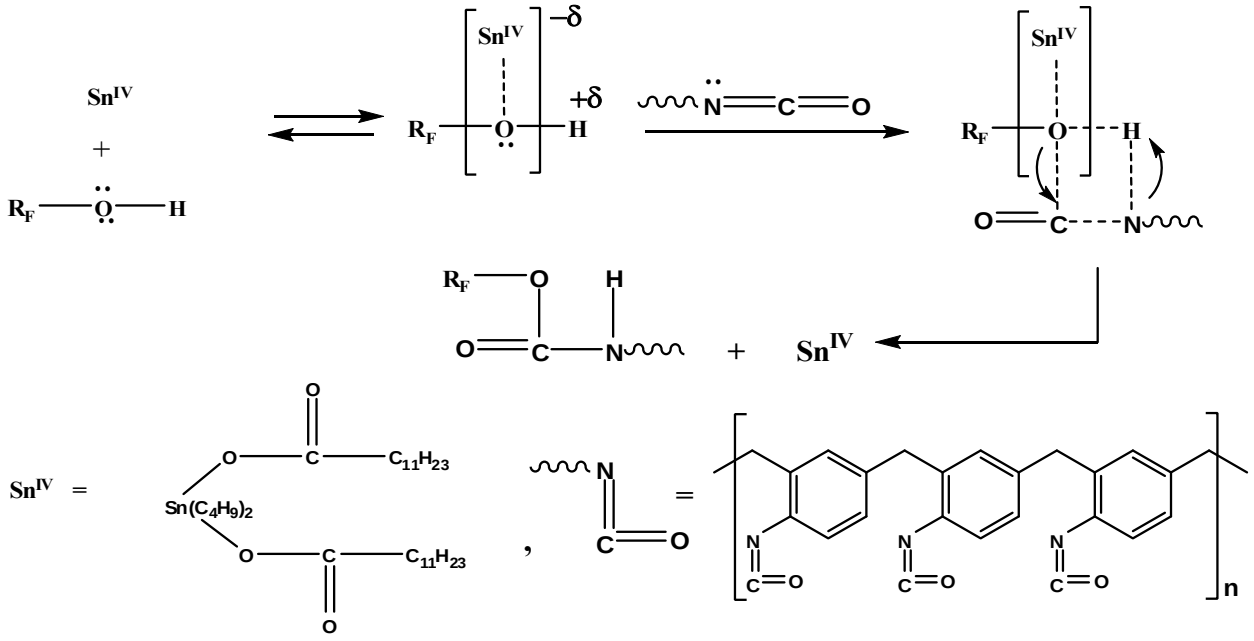
менять их как исходные реагенты для получения полиуретанов, широко использующихся в качестве покрытий для беговых дорожек и спортивных площадок [1–3].

Механизм и кинетика реакций изоцианатных групп со спиртами наиболее изучены [1]. При этом представляет интерес изучение каталитических реакций ПИЦ с полифторированными спиртами-теломерами (ПФС) общей формулы $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ со степенью теломеризации $n = 2 \div 5$ [4]. Фторсодержащие спирты в реакциях с ПИЦ характеризуются пониженной реакционной способностью, но представляют интерес как модификаторы полиуретановых и тиоуретановых систем ввиду повышения эксплуатационных характеристик указанных полимерных материалов [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Катализ реакции полиизоцианата с полифторированными спиртами четырехвалентным оловом

Специфика действия ди-*н*-бутилдилаурина-та олова (ДБДЛО) как катализатора заключается в возможности образования донорно-акцеп-торных комплексов с ПФС, причем активный промежуточный продукт в каталитической реакции ПИЦ-ПФС образуется за счет вакантных 5*d*-орбиталей олова и неподеленной пары электронов кислорода спирта. Вероятно, реакция протекает в один акт с синхронной передачей неподеленной пары электронов от атома азота ПИЦ к протону ПФС, с одной стороны, и от атома кислорода ПФС к атому углерода ПИЦ – с другой [6]:



При таком механизме реакции удлинение НО-связи и приближение ее размеров к длине C=N связи в ПИЦ должно существенно облегчать образование четырехчленного активированного комплекса [1]. Из табл. 1 видна следующая закономерность: с увеличением длины перфторалкильной цепочки спирта-теломера происходит понижение степени превращения ПФС в реакции с ПИЦ. Данный факт согласуется с работами [6–8], согласно которым повышение степени теломеризации ПФС способствует возрастанию кислотности спиртов-теломеров и появлению стерических затруднений для протекания реакции. Сравнение значений степеней превращения ПФС в реакции с ПИЦ при различных температурах показывает, что повышение температуры до 40 ºС способствует резкому увеличению степени превращения ПФС. Дальнейшее повышение температуры синтеза до 60 ºС не приводит к существенной конверсии ПФС в реакции с ПИЦ.

Возможно, небольшая степень превращения ПФС связана с относительно невысокой каталитической активностью ДБДЛО реакции ПИЦ с ПФС и с отсутствием в реакционной системе растворителя (например, хлорбензола) [5, 9].

2. Совместный катализ реакции полиизоцианата с полифторированными спиртами четырехвалентным оловом и двухвалентной медью

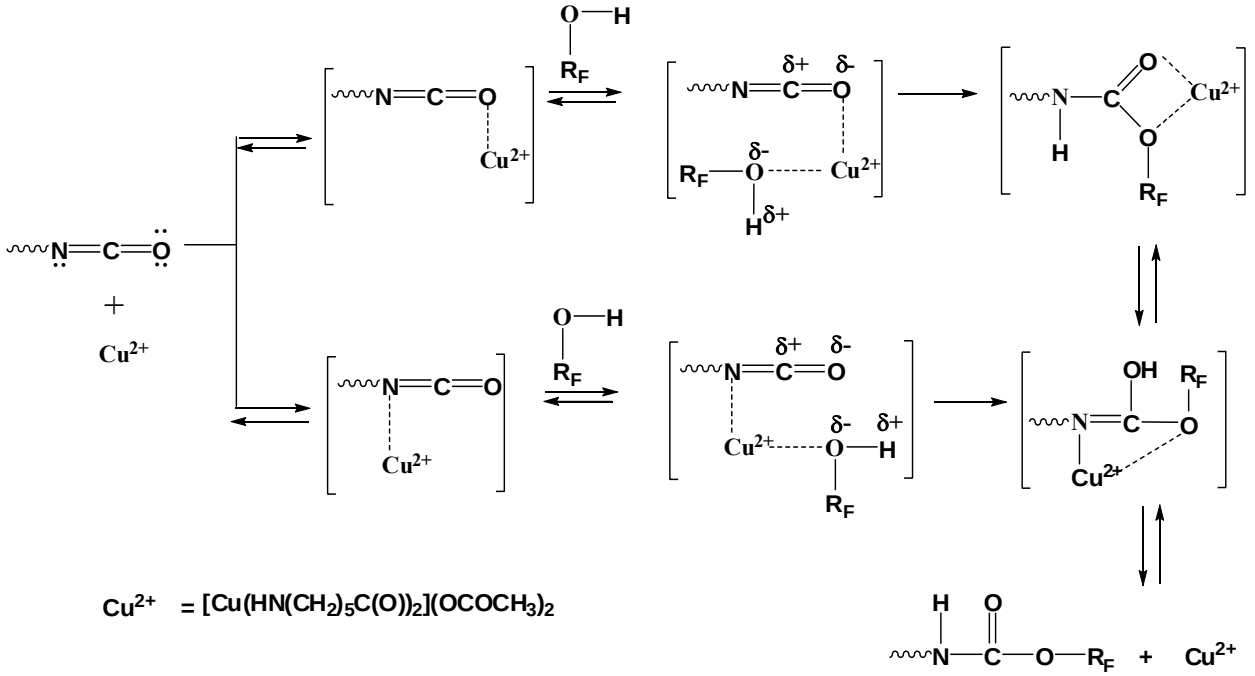
Использование диацетата-ди-ε-капролактамата меди (ДДКМ) как катализатора взаимодействия ПФС с ПИЦ оказалось малоэффективным, а спирты-теломеры со степенью теломеризации $n = 3 \div 5$ вообще не вступают во взаимодействие с изоцианатными группами ПИЦ. Совместное же использование ДБДЛО и ДДКМ как каталитической системы реакции ПИЦ с ПФС способствует существенному возрастанию степени превращения спиртов-теломеров (табл. 1).

Таблица 1

Влияние длины перфторуглеродной цепи ПФС на его степень превращения в реакции с ПИЦ при катализе четырехвалентным оловом и/или двухвалентной медью

Катализатор	Степень превращения ПФС, %			
	ПФС (n = 2)	ПФС (n = 3)	ПФС (n = 4)	ПФС (n = 5)
Температура синтеза 25 °С				
ДБДЛО	36,7	29,5	21,2	15,9
ДДКМ	12,4	-	-	-
ДБДЛО + ДДКМ	62,4	49,5	37,2	26,8
Температура синтеза 40 °С				
ДБДЛО	45,8	36,5	29,7	24,8
ДДКМ	15,6	-	-	-
ДБДЛО + ДДКМ	68,3	56,4	46,9	37,4
Температура синтеза 60 °С				
ДБДЛО	47,2	37,9	33,5	26,1
ДДКМ	17,2	-	-	-
ДБДЛО + ДДКМ	70,1	57,9	48,3	38,7

Общий механизм катализа реакции ПИЦ с ПФС медьорганическим ДДКМ комплексом включает две схемы образования тройного комплекса, активного в реакции между катализатором, ПИЦ и ПФС [1]:



3. Ассоциативные взаимодействия в системе полиизоцианат+полифторированный спирт+катализатор

Методами ИК- и ЯМР ^{1}H-спектроскопии авторами были изучены возможные ассоциативные взаимодействия ПФС с молекулами ПИЦ, ДБДЛО и ДДКМ, а также их влияние на прочностные свойства водородной связи в образующихся ассоциатах в разбавленных растворах четыреххлористого углерода (ЧХУ, CCl_4). С этой целью была подобрана минимально допустимая концентрация реагентов в ЧХУ, что позволило сравнивать и обсуждать возможности для формирования различных ассоциатов [10–12].

Значения Δν, указанные в табл. 2, это разность между частотой валентных колебаний мономерных гидроксильных групп (значения волновых чисел получены при минимально допустимой концентрации ПФС в ЧХУ) в самоассоциатах и ассоциатах с ПИЦ, ДБДЛО и ДДКМ. Величина Δδ, приведенная в табл. 3, характеризует способность к ассоциации различных протонсодержащих структурных фрагментов молекул, а также устойчивость образованных ассоциатов и равна разности химических сдвигов протонов функциональных групп до и после добавления протоноакцептора.

Таблица 2

Положение полосы поглощения полифторспиртовой гидроксильной группы $\nu_{O\text{-}H}$ ПФС в ИК-спектрах (растворитель ЧХУ)

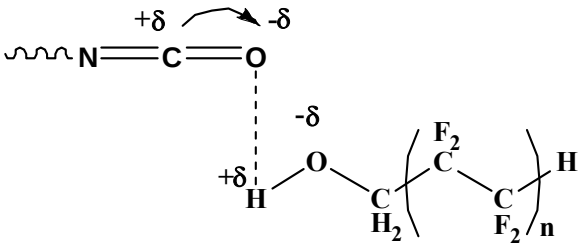
Система	Концентрация, моль/л	Положение $\nu_{O\text{-}H}$, см$^{-1}$		В ассоциатах	Δν, см$^{-1}$
		Мономер	Полиассоциация		
ПФС2	0,1092	3608	3460	-	148
ПФС3	0,1234	3582	3407	-	175
ПФС4	0,1329	3570	3382	-	188
ПФС5	0,1374	3562	3364	-	198
Ассоциация ПФС с ПИЦ					
ПФС2+ПИЦ	0,1043 (ПФС2) 0,1000 (ПИЦ)	–	–	3415	193
ПФС3+ПИЦ	0,1087 (ПФС3) 0,1020 (ПИЦ)	–	–	3355	227
ПФС4+ПИЦ	0,1100 (ПФС4) 0,1070 (ПИЦ)	–	–	3313	257
ПФС5+ПИЦ	0,1140 (ПФС5) 0,1080 (ПИЦ)	–	–	3281	281
Ассоциация ПФС с ДБДЛО					
ПФС2+ДБДЛО	0,1040 (ПФС2) 0,053 (ДБДЛО)	–	–	3400	208
ПФС3+ДБДЛО	0,1070 (ПФС3) 0,054 (ДБДЛО)	–	–	3350	232
ПФС4+ДБДЛО	0,1100 (ПФС4) 0,057 (ДБДЛО)	–	–	3290	280
ПФС5+ДБДЛО	0,1300 (ПФС5) 0,060 (ДБДЛО)	–	–	3274	288
Ассоциация ПФС с (ДБДЛО+ДДКМ)					
ПФС2+ДБДЛО+ДДКМ	0,1030 (ПФС2) 0,040 (ДБДЛО) 0,080(ДДКМ)	–	–	3338	270
ПФС3+ДБДЛО+ДДКМ	0,1070 (ПФС3) 0,030 (ДБДЛО) 0,070(ДДКМ)	–	–	3262	320
ПФС4+ДБДЛО+ДДКМ	0,1100 (ПФС4) 0,020 (ДБДЛО) 0,060(ДДКМ)	–	–	3226	344
ПФС5+ДБДЛО+ДДКМ	0,1300 (ПФС5) 0,010 (ДБДЛО) 0,050 (ДДКМ)	–	–	3202	360

Таблица 3

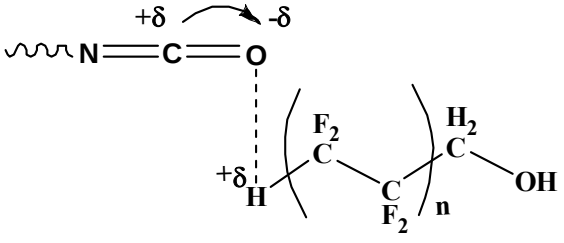
Химический сдвиг протона $\underline{H}(CF_2CF_2)_n$-группы (в виде триплета триплетов) в ассоциатах ПФС в спектрах ЯМР ^1H (растворитель ЧХУ)

Система	Концентрация, моль/л	Полиассоциаты ПФС	Ассоциаты $\underline{H}CF_2CF_2$-группы ПФС с субстратами	
		$\underline{H}CF_2CF_2$-, δ, м.д.	δ, м.д.	Δδ, м.д.
ПФС2	0,177-0,354	5,88	–	–
ПФС3	0,177-0,354	5,89	–	–
ПФС4	0,177-0,354	5,92	–	–
ПФС5	0,177-0,354	5,96	–	–
Ассоциация ПФС (0,177 моль/л) с ПИЦ				
ПФС2+ПИЦ	0,068(ПИЦ)	–	5,95	0,07
ПФС3+ПИЦ	0,067 (ПИЦ)	–	5,94	0,05
ПФС4+ПИЦ	0,066 (ПИЦ)	–	5,95	0,03
ПФС5+ПИЦ	0,060 (ПИЦ)	–	5,98	0,02
Ассоциация ПФС (0,177 моль/л) с ДБДЛО				
ПФС2+ДБДЛО	0,820 (ДБДЛО)	–	6,04	0,16
ПФС3+ДБДЛО	0,800 (ДБДЛО)	–	6,03	0,14
ПФС4+ДБДЛО	0,700 (ДБДЛО)	–	6,03	0,11
ПФС5+ДБДЛО	0,650 (ДБДЛО)	–	6,06	0,10
Ассоциация ПФС (0,177 моль/л) с (ДБДЛО+ДДКМ)				
ПФС2+ДБДЛО+ДДКМ	0,820 (ДБДЛО) 0,250 (ДДКМ)	–	5,96	0,08
ПФС3+ДБДЛО+ДДКМ	0,800 (ДБДЛО) 0,200 (ДДКМ)	–	5,95	0,06
ПФС4+ДБДЛО+ДДКМ	0,700 (ДБДЛО) 0,150 (ДДКМ)	–	5,97	0,05
ПФС5+ДБДЛО+ДДКМ	0,650 (ДБДЛО) 0,100 (ДДКМ)	–	5,97	0,01

3.1 Ассоциация ПФС с ПИЦ. Особенности структуры ПФС – наличие протонодонорных HCF_2- и HO-групп позволяет говорить о возможности образования ассоциатов с ПИЦ:



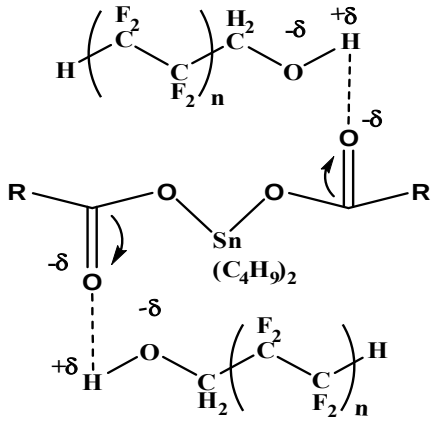
(1)



(2)

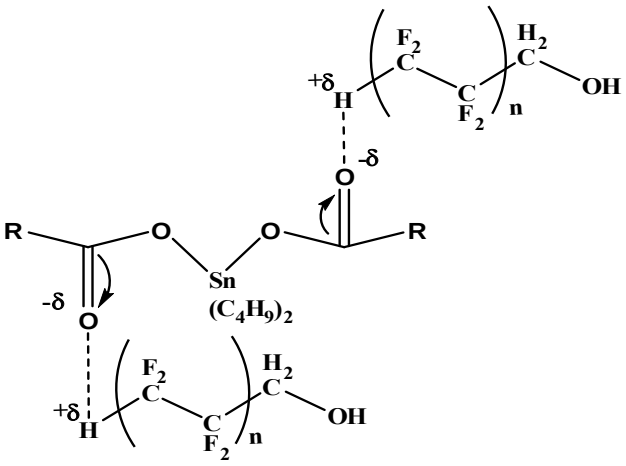
В ИК-спектрах ПФС имеются полосы валентных колебаний $\nu_{O\text{-}H}$, характерные для свободных (несвязанных) гидроксильных групп (мономеры) и связанных межмолекулярными водородными связями в самоассоциатах [10]. В ассоциатах с ПИЦ проявляются полосы поглощения, характерные для HO-групп ПФС, связанных водородной связью. Интересно, что при добавлении ПИЦ интенсивность полимерной полосы резко увеличивается и происходит ее сдвиг в область более низких волновых чисел. При этом увеличение степени теломеризации ПФС $n = 2 \div 5$ приводит к повышению прочности ассоциатов (*1*) в 1,5 раза. При анализе ЯМР ^1H-

спектров установлено, что разность Δδ является относительно малой величиной и указывает на небольшую вероятность формирования ассоциата (*2*).



R = $C_{11}H_{23}$ (3)

3.2 Ассоциация ПФС с ДБДЛО. Наличие протоноакцепторных карбонильных групп в молекуле ДБДЛО способствует возможному формированию ассоциатов типа:



(4)

Как видно из табл. 2, повышение числа перфторметиленовых групп в молекуле ПФС также способствует стабилизации ассоциата (*3*) как и в случае структуры (*1*). Однако резкое увеличение значения Δδ в ЯМР ^{1}H-спектрах показывает, что в случае системы ПФС-ДБДЛО равновероятно формирование структур (*3*) и (*4*) с близким их содержанием в равновесной смеси, что согласуется с небольшой каталитической активностью четырехвалентного олова в реакции ПИЦ с ПФС и принципиально худшей возможностью для поляризации связи О-Н спиртов-теломеров с последующим ее разрыхлением (табл. 3).

3.3 Ассоциация ПФС с каталитической системой (ДБДЛО+ДДКМ). В данном случае наблюдаются похожие закономерности при анализе ИК-спектров, связанные с повышением прочности комплексов в 1,3 раза по мере возрастания числа перфторметиленовых групп в спиртах-теломерах, образованных путем ассоциации протона гидроксила ПФС с протоноакцепторными группами ДБДЛО и ДДКМ. Важно, что использование системы ДБДЛО-ДДКМ приводит к уменьшению доли формирования ассоциатов с протоном $H(CF_2CF_2)_n$-группы, что способствует превалированию структур, образованных путем межмолекулярных взаимодействий «кислого» протона гидроксильной группы ПФС со структурными фрагментами ДДКМ и ДБДЛО. При этом вполне равновероятно дополнительная стабилизация ассоциатов путем образования взаимодействий типа C-F···H-C и C-F···H-N. Найденные закономерности хорошо коррелируют с высокой каталитической активностью системы ДБДЛО+ДДКМ в реакциях ПИЦ с ПФС.

Таким образом, изучены особенности каталитических реакций ПИЦ с ПФС и установлено, что использование системы ДБДЛО-ДДКМ приводит к высокому каталитическому эффекту указанной реакции, что связано с возможностью эффективной поляризации связи О-Н в ПФС с последующим ее разрыхлением и, в конечном итоге, получению систем, содержащих полифторированный сложноэфирный фрагмент в составе уретановой группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного ПИЦ был использован промышленный полиметиленполифениленполиизоцианат (марка ПИЦ) с содержанием изоцианатных групп 29,5–31 % (ТУ 2224-152-04691277–96). В качестве катализаторов реакции ПФС с ПИЦ использовали 2,5 %-ный раствор в уайт-спирите (или толуоле) ДБДЛО (ТУ 6-02-818–78) и ДДКМ [13].

ИК-спектры продуктов реакции снимали на приборе «Specord-M82». ИК-спектры по изучению ассоциативных взаимодействий регистрировали в растворе ЧХУ в кюветах 0,4 мм из хлорида натрия. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C регист-

рировали с накоплением сигнала при 25 ºС в дейтерированном бензоле на приборе «Bruker», рабочая частота – 500 МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Методика синтеза. В реактор, снабженный мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещали 1 г ПИЦ, 1 г ПФС и 0,01 г катализатора (в виде 2,5 %-го раствора в толуоле). Далее реакционную смесь выдерживали в течение 3 ч. О количестве непрореагировавшего ПФС судили путем его экстракции 10 мл абсолютным этанолом (3 раза) в ледяной ванне (-20 ºС). Затем отгоняли этанол из экстракта и по остатку ПФС рассчитывали его степень превращения. Продукт реакции промывали диэтиловым эфиром с последующим его упариванием.

Продукт взаимодействия ПИЦ с ПФС (n = 2). Коричнево-черное маслообразное вещество. ИК-спектр, ν, $см^{-1}$: 3328 (N-H), 2980–2914 (C-H), 1780 (C=O сложноэф.), 1684–1570 ($C_{ар}$-$C_{ар}$), 1216–1198 (C-F). Спектр ЯМР ^{1}H (бензол), δ, м.д.: 2,55 т (2H, C$\underline{H}_2$-CF_2, J = 13,8 Гц), 2,60–3,96 м (2H, C$\underline{H}_2$), 6,08 т.т (1H, C$\underline{H}F_2$, J_1 = 51,9 Гц, J_2 = = 5,1 Гц), 7,00–7,28 м (3H, $C_6\underline{H}_3$), 9,41 с (1H, $\underline{H}$N-C(O)). Спектр ЯМР ^{13}C (бензол), δ, м.д.: 23,40–38,20 (1C, $\underline{C}H_2$), 113,60–140,00 (наложение сигналов 6C, $\underline{C}_6H_3$, 1C, $\underline{C}F_2$), 127,70 (1C, -N=$\underline{C}$=O), 173,00 (1C, HN-$\underline{C}$(O)).

Продукт взаимодействия ПИЦ с ПФС (n = 3). Коричнево-черное маслообразное вещество. ИК-спектр, ν, $см^{-1}$: 3357 (N-H), 2989–2921 (C-H), 1786 (C=O сложноэф.), 1674–1569 ($C_{ар}$-$C_{ар}$), 1210–1201 (C-F). Спектр ЯМР ^{1}H (бензол), δ, м.д.: 2,59 т (2H, C$\underline{H}_2$-CF_2, J = 13,6 Гц), 2,68–3,92 м (2H, C$\underline{H}_2$), 6,12 т.т (1H, C$\underline{H}F_2$, J_1 = 51,7 Гц, J_2 = = 5,2 Гц), 7,05–7,29 м (3H, $C_6\underline{H}_3$), 9,42 с (1H, $\underline{H}$N-C(O)). Спектр ЯМР ^{13}C (бензол), δ, м.д.: 23,48–38,05 (1C, $\underline{C}H_2$), 113,69–143,15 (наложение сигналов 6C, $\underline{C}_6H_3$, 1C, $\underline{C}F_2$), 129,24 (1C, -N=$\underline{C}$=O), 173,25 (1C, HN-$\underline{C}$(O)).

Продукт взаимодействия ПИЦ с ПФС (n = 4). Коричнево-черное маслообразное вещество. ИК-спектр, ν, $см^{-1}$: 3358 (N-H), 2989-2922 (C-H), 1723 (C=O сложноэф.), 1667–1571 ($C_{ар}$-$C_{ар}$), 1215–1110 (C-F). Спектр ЯМР ^{1}H (бензол), δ, м.д.: 2,62 т (2H, C$\underline{H}_2$-CF_2, J = 13,7 Гц), 2,61–3,99 м (2H, C$\underline{H}_2$), 6,23 т.т (1H, C$\underline{H}F_2$, J_1 = 51,8 Гц, J_2 = = 5,3 Гц), 7,11–7,34 м (3H, $C_6\underline{H}_3$), 9,56 с (1H, $\underline{H}$N-C(O)). Спектр ЯМР ^{13}C (бензол), δ, м.д.: 23,41–38,35 (1C, $\underline{C}H_2$), 117,81–142,00 (наложение сигналов 6C, $\underline{C}_6H_3$, 1C, $\underline{C}F_2$), 130,35 (1C, -N=$\underline{C}$=O), 178,29 (1C, HN-$\underline{C}$(O)).

Продукт взаимодействия ПИЦ с ПФС (n = 5). Коричнево-черное маслообразное вещество. ИК-спектр, ν, $см^{-1}$: 3340 (N-H), 2983–2917 (C-H), 1713 (C=O сложноэф.), 1661–1561 ($C_{ар}$-$C_{ар}$), 1211–1123 (C-F). Спектр ЯМР ^{1}H (бензол), δ, м.д.: 2,58 т (2H, C$\underline{H}_2$-CF_2, J = 13,6 Гц), 2,57–3,90 м (2H, C$\underline{H}_2$), 6,02 т.т (1H, C$\underline{H}F_2$, J_1 = 51,9 Гц, J_2 = = 5,1 Гц), 7,25–7,37 м (3H, $C_6\underline{H}_3$), 9,26 с (1H, $\underline{H}$N-C(O)). Спектр ЯМР ^{13}C (бензол), δ, м.д.: 23,47–39,05 (1C, $\underline{C}H_2$), 116,66–147,74 (наложение сигналов 6C, $\underline{C}_6H_3$, 1C, $\underline{C}F_2$), 125,21 (1C, -N=$\underline{C}$=O), 178,16 (1C, HN-$\underline{C}$(O)).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Саундерс, Дж. Х.* Химия полиуретанов / Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш. – М.: Химия, 1968. – 470 с.

2. *Медведев, В. П.* Современные спортивные покрытия на основе полидиенуретанов / В. П. Медведев, Д. В. Медведев, А. В. Нистратов, В. А. Лукасик // Пластические массы. – 2010. – № 3. – С. 3–6.

3. *Могилевич, М. М.* Жидкие углеводородные каучуки / М. М. Могилевич, Б. С. Туров, Ю. Л. Морозов. Б. Ф. Уставщиков. – М.: Химия, 1983. – 215 с.

4. *Максимов, Б. Н*. Промышленные фторорганические продукты / Б. Н. Максимов [и др.]. – Л.: Химия, 1990. – 464 с.

5. *Рахимова, Н. А.* Модификация полидиенуретановых эластомеров композитами, содержащих медь- и полифторированные фрагменты на поверхности и в нанослоевых промежутках Na^+-монтмориллонита / Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев // Инновационные материалы и технологии в химической и фармацевтической отраслях промышленности: сб. тр. междунар. конф. с элементами науч. шк. для молодежи. – М., 2010. – С. 45–46.

6. *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.

7. *Кудашев, С. В.* Полифторалкил-олиго-ε-капроамиды как трибомодификаторы поли-ε-капроамида / С. В. Кудашев, И. А. Новаков, Н. А. Рахимова // Пятнадцатая межвузовская научно-практическая конференция молодых ученых и студентов (г. Волжский, 25–29 мая 2009 г.): тез. докл. / ВПИ (филиал) ВолгГТУ [и др.]. – Волгоград, 2010. – С. 78–79.

8. *Кудашев, С. В.* Получение полифторалкилолиго-ε-капроамидов реакцией ε-капролактама с полифторированными спиртами / С. В. Кудашев, Н. А. Рахимова // XIII Региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области, г.Волгоград, 11–14 ноября 2008 г.: тез. докл. / ВолгГТУ [и др.]. – Волгоград, 2009. – С. 47–49.

9. *Домброу, Б. А.* Полиуретаны / Б. А. Домброу. – М.: ГХИ, 1961. – 154 с.

10. *Рахимов, А. И.* Ассоциация полифторированных спиртов с амидами карбоновых кислот / А. И. Рахимов, А. В. Налесная, О. В. Вострикова, Н. А. Сторожакова // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. научн. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2004. – С. 39–41. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 1).

11. *Сторожакова, Н. А.* Тепловой эффект процесса растворения поликапроамида ПА-6 в октафторпентаноле

и ИК-спектральные свойства растворов ПА-6 в полифторированных спиртах-теломерах / Н. А. Сторожакова, В. Ф. Желтобрюхов, Е. А. Зауэр, А. И. Рахимов // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: сб. научн. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2000. – С. 204–211.

12. *Сторожакова, Н. А.* Закономерности модификации поли-ε-капроамида полифторированными соединениями, особенности свойств и применение: автореф. дисс. … д-ра хим. наук / Н. А. Сторожакова. – Волгоград, 2007. – 43 с.

13. *Ефанова, Е. Ю.* Катализ реакции ε-капролактама с предельными незамещенными и полифторированными одноатомными спиртами в синтезе олигомеров: автореф. дисс. … канд. хим. наук / Е. Ю. Ефанова. – Волгоград, 2002. – 18 с.

N. A. Rakhimova, S. V. Kudashev

FEATURES REACTING A POLYISOCYANATE WITH POLYFLUORINATED ALCOHOLS

Volgograd State Technical University

Abstract. The features of the reactions of polyfluorinated alcohols with the polyisocyanate and the active set of tetravalent tin and copper as cupric catalysts. By IR and ^{1}H NMR-spectroscopy, analyzed the possible association between the interaction of regents.

Keywords: polyfluorinated alcohols, polyisocyanate, associates.

УДК 678.684.82.04

***И. А. Новаков*[*], *Н. А. Рахимова*[*], *А. П. Краснов*[**], *А. В. Наумкин*[**], *Я. В. Зубавичус*[**], *С. В. Кудашев*[*]**

РЕНТГЕНОВСКОЕ ФОТОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО 1,1,3-ТРИГИДРОПЕРФТОРПРОПАНОЛОМ-1, И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИ-ε-КАПРОАМИДА

[*]Волгоградский государственный технический университет
[**]Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (г. Москва)

E-mail: organic@vstu.ru

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучена поверхность композита, полученного путем модификации графита 1,1,3-тригидроперфторпропанолом-1. Показано, что введение органофильного полифторалкильного графита в поли-ε-капроамид способствует повышению его трибологических характеристик.

Ключевые слова: поли-ε-капроамид, полифторированные спирты, графит, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Поли-ε-капроамид (ПКА) под маркой полиамид-6 широко известен как один из основных конструкционных полимеров, широко используемых в промышленности в наполненном и ненаполненном состоянии [1]. Описаны также и недостатки ПКА как конструкционного, антифрикционного материала и, в первую очередь, активное нежелательное трибоокисление [1, 2].

Одним из направлений модификации полимеров является применение *микро*- и *нано*модификаторов. В качестве таких модификаторов могут быть использованы поли- и перфторированные соединения, что позволяет существенно улучшать гидролитическую устойчивость, свето-, термо-, износостойкость и другие полезные свойства полимерных материалов благодаря уникальной природе поли- и перфторированных соединений [3, 4].

В качестве модификатора ПКА был использован 1,1,3-тригидроперфторпропанол-1 $HCF_2CF_2CH_2OH$ (ПФС), интеркалированный (сорбированный) на графите месторождения Завальского [5]. Молекулы ПФС активно взаимодействуют с макромолекулами ПКА благодаря наличию протонодонорных HO- и HCF_2-групп (последние оказываются более кислыми из-за сильного электроноакцепторного влияния атомов фтора) и перфторированной цепочки.

Квантово-химические расчеты межмолекулярных взаимодействий для ПКА, модифицированного ПФС, выявили упрочнение водородных связей -NH···O=C< между соседними макромолекулами под влиянием ПФС уже при достаточно низких концентрациях (одна молекула ПФС на несколько макромолекул ПКА) [4].

Целью данной работы является исследование влияния 1,1,3-тригидро-перфторпропанола-1, сорбированного графитом на трибологические свойства ПКА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монолитные блочные образцы ПКА с модификатором были получены методом компрессионного прессования порошковой композиции при температуре 210–220 ºС и давлении 50 МПа. Модификацию графита ПФС осуществляли по методикам [6–8].

Исследование трибологических характеристик наполненного ПКА проводили на машине трения торцевого типа И47К54 между двумя металлическими контртелами при условиях испытаний: удельная нагрузка (Р) 0,5 кг/см^2 при постепенном повышении скорости (V), начиная с 0,5 м/с. Образцы представляли собой втулки размером Ø22×12 мм, контртело – сталь 3Х13. Износ образцов измеряли весовым способом, а температуру фрикционного нагрева – термопарой в металлическом контртеле на расстоянии ≈ 1 мм от поверхности трения.

Измерение краевых углов смачивания (КУС) проводили на поверхностях образцов (торцы втулок Ø22×12 мм) с использованием микроскопа МИН-2М.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) полифтормодифицированного графита регистрировали на спектрометре XSAM800 фирмы «Kratos» (Великобритания). В качестве источника возбуждения применяли магниевый анод с энергией характеристического излучения MgK_α = 1253,6 эВ. Мощность, выделяемая на аноде во время регистрации спектров, не превышала 90 Вт. Информационная глубина метода РФЭС составляла ≈ 9 нм. Каждая линия спектра была аппроксимирована гауссовым профилем или их суммой, а фон, обусловленный вторичными электронами и фотоэлектронами, испытавшими потери энергии, – прямой линией. Измерения проводили при давлении ~$5\cdot10^{-10}$ торр. Спектры регистрировались в режиме постоянного относительного разрешения по энергии с шагом 0,1 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБУЖДЕНИЕ

1. РФЭС- исследование композита ПФС-графит

В обзорном спектре исходного образца графита из месторождения Завальского (рис. 1, *а*), не подвергавшегося предварительной обработке, наряду с пиками, характерными для С, обнаружены пики, принадлежащие О, Al, Si и Fe. После обработки 0,01 % мас. ПФС в обзорном спектре (рис. 1, *б*) не были обнаружены пики, принадлежащие фтору, что указывает на его малую концентрацию, находящуюся ниже предела обнаружения метода РФЭС, или на десорбцию в условиях сверхвысокого вакуума [9, 10]. Однако при длительном накоплении в спектре высокого разрешения был обнаружен пик F 1s с энергией связи ≈ 688,2 эВ, характерный для состояния атома фтора в ряде полимеров, что указывает на нахож-

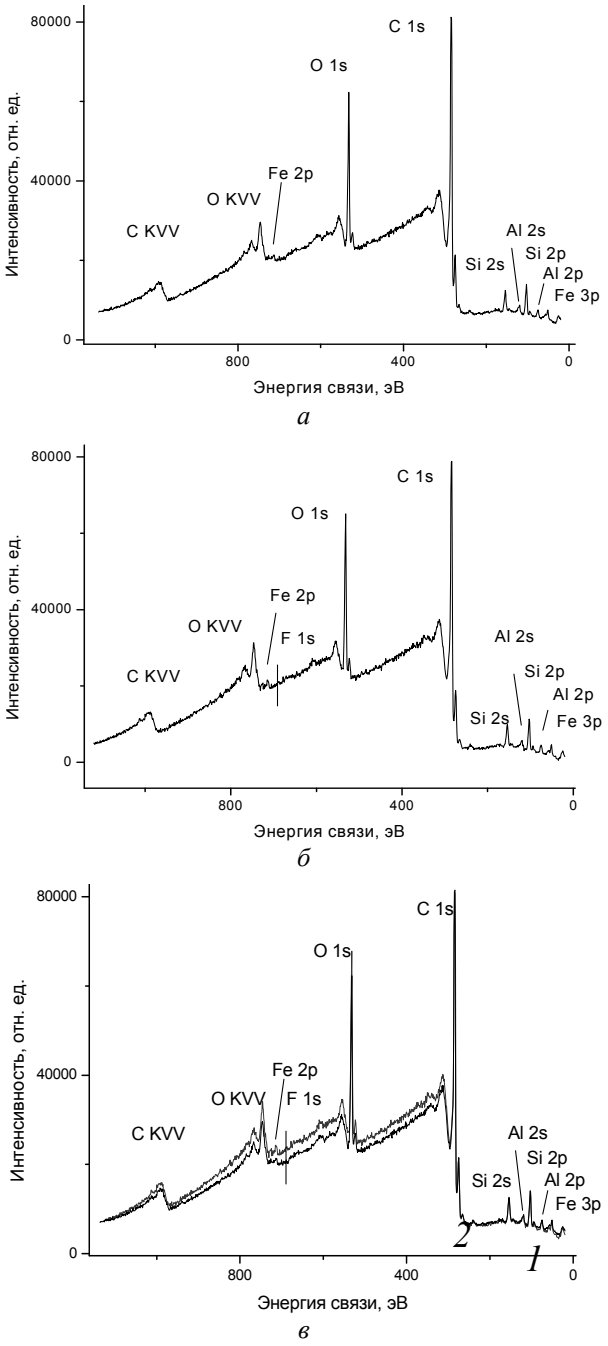


Рис. 1. Обзорные РФЭС-спектры образцов графита до (*а*) и после (*б*) обработки 0,01 % масс. ПФС и РФЭС-спектры сравнения (*в*), нормированные по пику С 1s:
1 – исходный графит, *2* – после обработки ПФС

дение молекул ПФС в сильно связанном состоянии (состав исходного образца $C_{90}O_{10}$, а после обработки ПФС – $C_{87,3}O_{12,4}F_{0,4}$) [9, 10].

С другой стороны, после обработки графита ПФС изменяется характер потерь электронов, что проявляется при сравнении спектров (рис. 1, *в*), нормированных по пику С 1s. Более подробно это показано для выделенной области вблизи пика С 1s (рис. 2, *а*), из которой следует увеличение потерь энергии фотоэлектронов С 1s. Эти изменения могут быть вызваны изменением структуры в подповерхностной области (произошла интеркаляция ПФС в межслоевые галереи), поскольку сохраняется форма фотоэлектронной О 1s линии и оже-линии О KVV (рис. 2, *б, в*) и различным распределением атомов С и О по глубине образца. Ввиду того, что фотоэлектроны С 1s имеют большую информационную глубину, чем фотоэлектроны О 1s (λ_{O1s}) и оже-электроны О KVV, можно утверждать, что влияние ПФС на потери фотоэлектронов проявляется на глубине, превышающей λ_{O1s}. Подтверждением этого предположения является отсутствие изменений в форме спектра С KVV оже-электронов (рис. 2, *г*). Поскольку информационная глубина С KVV оже-электронов для графита составляет около 20 Å и является наименьшей в вышеперечисленном множестве характеристических электронов, то можно утверждать, что обработка ПФС не затрагивает внешних слоев графита, а ПФС располагается частично на поверхности и, по-видимому, в большей степени в глубинных слоях.

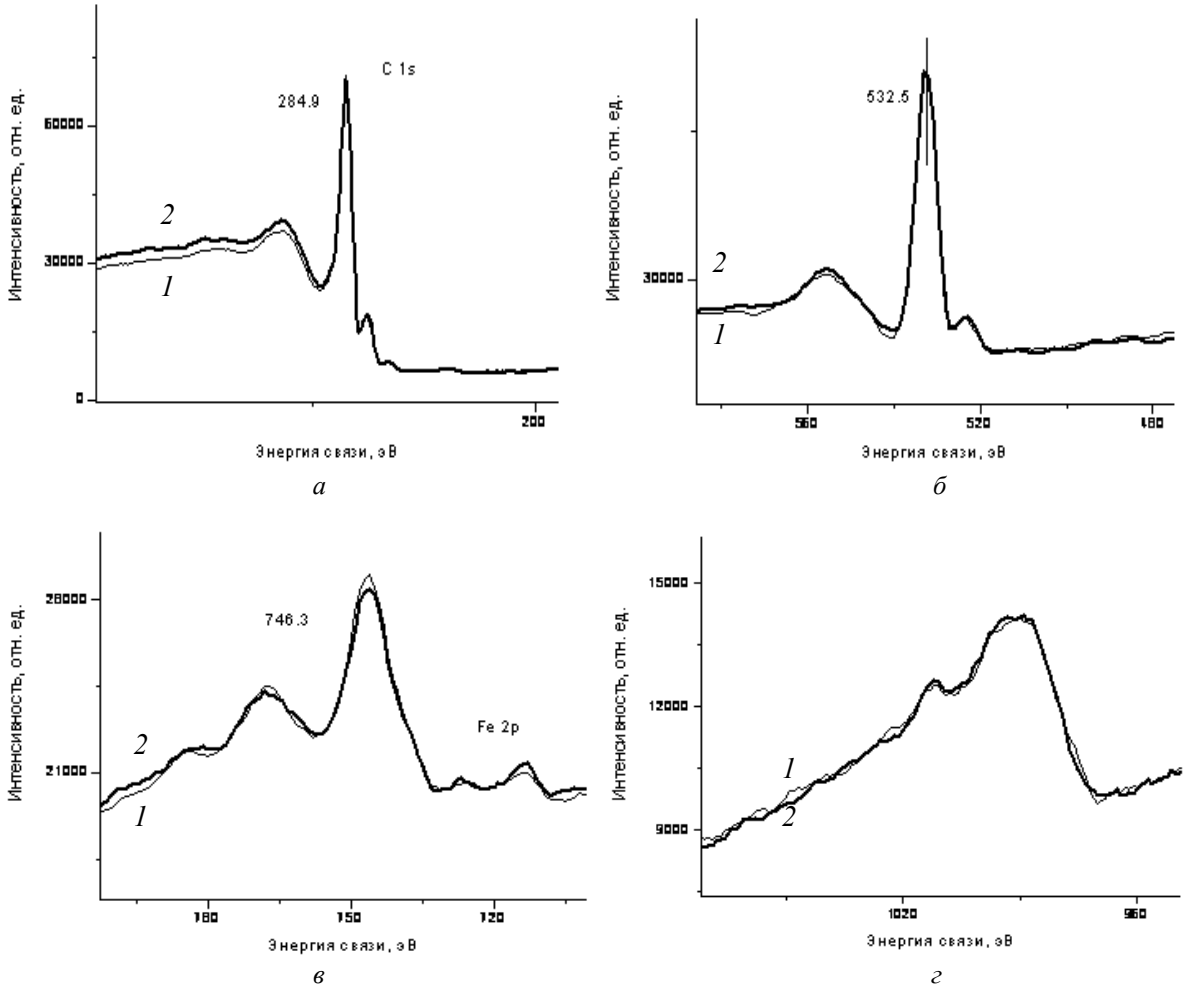


Рис. 2. РФЭС-спектры С 1s (*а*), О 1s (*б*), О KVV оже-спектры (*в*), С KVV оже-спектры (*г*) для образцов исходного графита (*1*) и после обработки (*2*) 0,01 % масс. ПФС, выделенные из обзорных спектров

На рис. 3, *а, б* (для сравнения рис. 4, *а*) приведены фотоэлектронные спектры С 1s исследованных образцов и высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), которые в основном различаются по ширине пика, характеризующей степень совершенства образца.

Спектры исходного и обработанного образцов незначительно отличаются друг от друга по ширине пиков, но сильно отличаются от спектра ВОПГ. Следует также отметить, что в спектре ВОПГ присутствует пик с энергией около 290 эВ, являющийся характеристическим для графита, тогда как в спектрах исследуемых образцов его присутствие находится под вопросом. Также в C KVV-спектрах обоих образцов в области больших кинетических энергий отсутствует пик, отражающий взаимодействие между слоями графита.

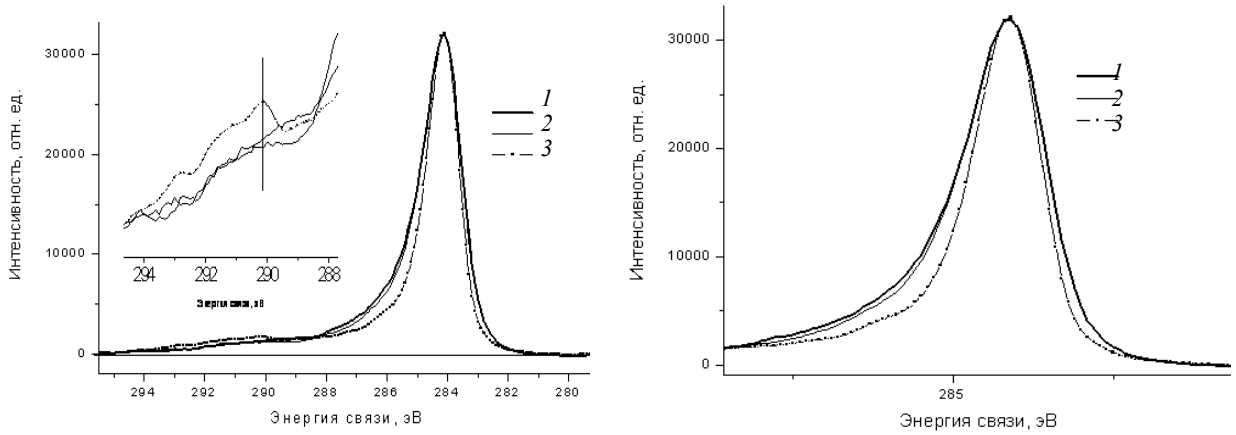


Рис. 3. РФЭС-спектры C 1s высокого разрешения графита, содержащего 0,01 % масс. ПФС (*1*), исходного образца графита (*2*) и высокориентированного пиролитического графита (*3*) в виде обзорного спектра (*а*) и с накоплением по отдельной области (*б*)

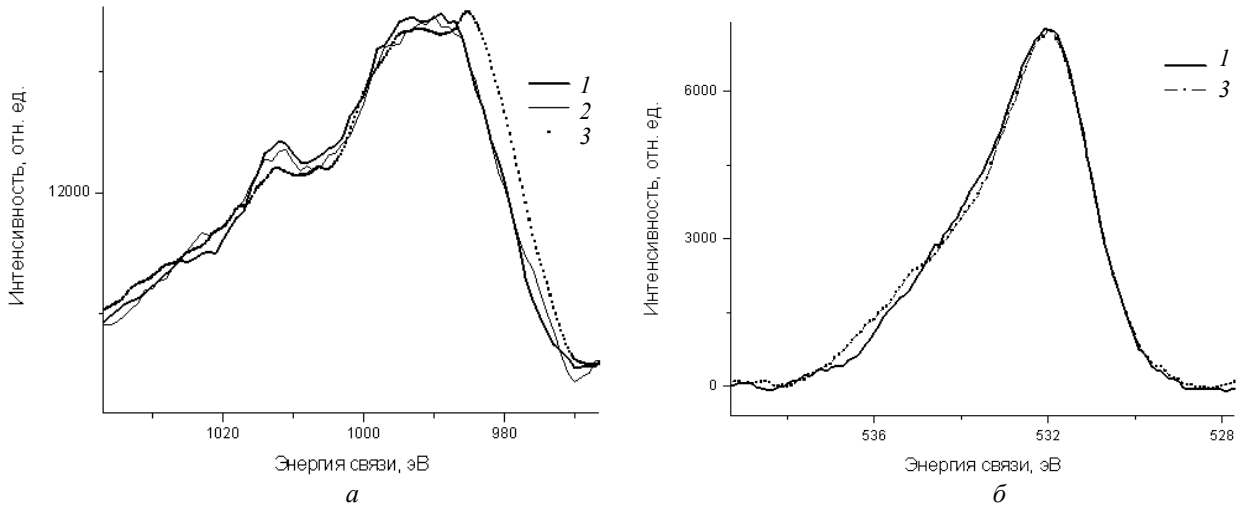


Рис. 4. C KVV оже-спектры (*а*) и РФЭС-спектры O 1s вы-сокого разрешения (*б*) графита, содержащего 0,01 % масс. ПФС (*1*), исходного образца графита (*2*) и высокориентированного пиролитического графита (*3*)

В фотоэлектронных O 1s спектрах (рис. 4, *б*), по крайней мере, можно выделить два состояния с энергиями около 532 и 532,8 эВ, которые могут быть приписаны связям C-O и адсорбированной воде.

2. Трибологические свойства наполненного ПКА

Влияние композита ПФС-графит на трение и износ ПКА приведены в таблице. Трение исходного ПКА при выбранных скорости и нагрузке (P = 0,5 кг/см^2, V = 0,5 м/с) отличается нестабильностью. Образец при трении достигает температуры 108 °C и сильно деформируется. При использовании слоистой модифицирующей системы типа кристаллического графита наблюдается некоторое понижение контактной температуры в конце каждого часа (103–104 °C) и сохраняется небольшая деформация.

Введение 0,1% масс. ПФС в графит приводит к повышению контактной температуры до 115 °C и 142 °C, причем на втором часе испытаний коэффициент трения повысился настолько, что произошло заедание узла трения. Уменьше-

ние концентрации ПФС в графите до 0,01 % масс. не дает ощутимого положительного результата. При этом температура достигает 130 °С и в конце испытания образцы оказываются деформированными. В связи с полученными результатами дальнейшие исследования проводились при менее тяжелых условиях трения, то есть при нагрузке 0,25 кг/см^2.

Влияние ПФС на трение и износ ПКА, наполненного графитом (Р = 0,5 кг/см^2, V = 0,5 м/с)

Наименование материала	Продолжительность трения, ч.	Фрикционная температура, °С	Износ образца, г	Коэффициент трения	Примечание
ПА-6	1	108	–	0,35	Заедание узла, деформация
ПКА + 3 % графит	1 2	103 104	0,08 0,07	0,32 0,32	Небольшая деформация
ПКА + 3% (0,1%ПФС-графит)	1 2	115 142	0,0012 0,15	0,34	На втором часе заедание узла
ПКА + 3% (0,01%ПФС-графит)	1 2	130 130	–	–	Деформация
ПКА + 3% (0,01%ПФС-графит)	1	47	0,0010	0,33	Испытания при Р = 0,25 кг/см^2, V = 0,25 м/с

Результаты трения при различных количествах модификатора свидетельствуют, что оп-ределяющим фактором в развитии температурного эффекта при трении является нагрузка, а изменение скорости с 0,25 до 0,5 м/с изменяет контактную температуру незначительно на 1–4 °С.

Для выяснения характера изменения физико-химического состояния поверхности исследуемых полимерных образцов в процессе были определены их краевые углы смачивания до и после проведения эксперимента. Полученные результаты приведены на рис. 5.

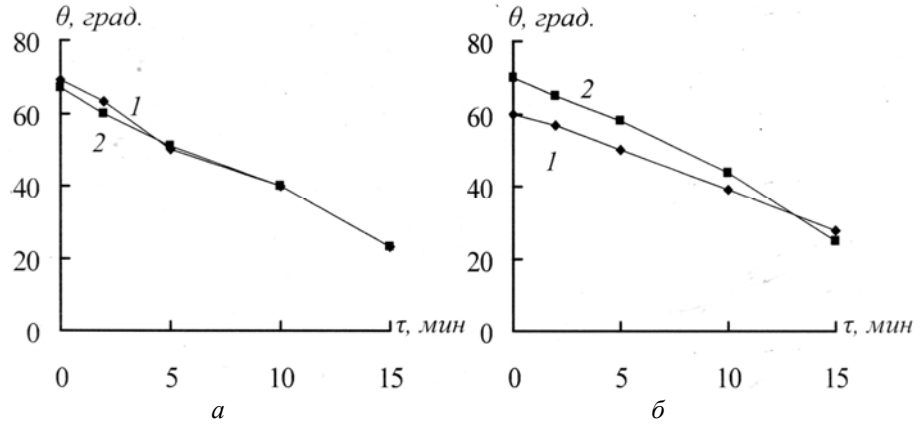


Рис. 5. Краевой угол смачивания образцов ПКА:
а – ПКА исходный: *1* – до трения, *2* – после трения; *б* – ПКА + 0,1 % ПФС1-графит:
1 – до трения, *2* – после трения

Можно видеть, что поверхность образца немодифицированного ПКА оказывается неизменной до и после трения. Причина этого заключается в характере трения, которое закончилось очень значительной деформацией образца и практически обновлением всей поверхности.

Полученные данные при измерении КУС модифицированных форм ПКА свидетельствуют о возрастании исходного его значения при трении с 60 до 70°. Подобные изменения могут быть связаны с ролью вводимого, менее полярного графита, и, что более важно, с влиянием ПФС, (CF_2-CF_2)-группы которого расположены не только в межслоевом пространстве, но и на поверхности графита. В конце эксперимента образец после трения несколько понижает КУС, что, как правило, свидетельствует об образовании микропор, либо достижением каплей более окисленных участков, образующихся на

поверхности в результате трения. Вероятно, ПФС, находящийся на поверхности и в межслоевых пространствах графита, прочно внедряется в систему водородных связей ПКА, формируя устойчивые наноцентры, что оказывает влияние на ориентационные процессы в поверхностных слоях материала.

Таким образом, методом РФЭС показано, что сорбция микроколичеств ПФС графитом сопровождается не только его интеркалированием в межслоевые галереи, но и формированием полифторалкильной органофильной структуры на слоистой поверхности, что способствует генерированию оптимизированной самосмазывающейся пленки, которая обеспечивает пониженное значение коэффициента трения модифицированного ПКА.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Краснов, А. П.* Влияние антифрикционных характеристик углеродных волокон на свойства наполненных термопластов / А. П. Краснов, И. А. Рашкован, М. Е. Казаков и др. // Вестник машиностроения. – 2002. – № 12. – С. 25–28.

2. *Краснов, А. П.* Химическое строение полимеров и трибохимические превращения в полимерах и наполненных системах / А. П. Краснов, И. А. Грибова, А. Н. Чумаевская // Трение и износ. – 1997. –Т. 18. – № 2. – С. 258–279.

3. *Новаков, И. А.* Модификация поликапроамида 1,1,5-тригидрополи-фторпентанолом и свойства полученных волокон / И. А. Новаков [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серии А и Б. – 2005. – Т. 47. – № 12. – С. 2186–2190.

4. *Сторожакова, Н. А.* Закономерности модификации поли-ε-капроамида полифторированными соединениями, особенности свойств и применение: автореф. дисс. … д-ра хим. наук / Н. А. Сторожакова. – Волгоград, 2007. – 43 с.

5. *Максимов, Б. Н.* Промышленные фторорганические продукты / Б. Н. Максимов [и др.]. – Л.: Химия, 1990. – 464 с.

6. *Рахимова, Н. А.* Модификация бентонита полифторированными спиртами для получения нанокомпозиционных материалов / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Инновационные технологии в обучении и производстве: матер. VI Всерос. науч.-практ. конф. – Волгоград, 2010. – С. 137–141.

7. *Рахимова, Н. А.* Гидрофобизация бентонита полифторированными спиртами / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. научн. тр. № 2 (62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – С. 49–53. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 7).

8. *Кудашев, С. В.* Конструирование нанокомпозитов полифторированный спирт/Na^{+}-монтмориллонит / С. В. Кудашев, Н. А. Рахимова // Наноинженерия-2010: сб. тр. Третьей Всерос. школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноинженерия». – М., 2010. – С. 66–70.

9. *Бриггс, Д.* Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Д. Бриггс, М. П. Сиха. – М.: Мир, 1989. – 358 с.

10. *Зигбан, К.* Электронная спектроскопия / К. Зигбан [и др.]. – М.: Мир, 1971. – 310 с.

I. A. Novakov*, N. A. Rakhimova*, A. P. Krasnov**,
A. V. Naumkin**, Y. V. Zubavichus**, S. V. Kudashev*

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDY OF GRAPHITE MODIFIED BY 1,1,3-TRIHYDROPERFLUOROPROPANOL-1 AND ITS IMPACT ON TRIBOLOGICAL PROPERTIES POLY-ε-CAPROAMIDE

***Volgograd State Technical University**
**** Institute of Organoelement Compounds Nesmeyanov**
Russian Academy of Sciences, Moscow

Abstract. X-ray photoelectron spectroscopy, studied the surface of the composite, obtained by modification of graphite 1,1,3-trihydroperfluoro-propanol-1. It is shown that the introduction of organophilic polyfluoroalkyl graphite in a poly-ε-caproamide enhances its tribological characteristics.

Keywords: poly-ε-caproamide, polyfluorinated alcohols, graphite, X-ray photoelectron spectroscopy.

УДК 678.684.82.04

Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев

СИНТЕЗ N-ПОЛИФТОРАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МОНО-ε-АМИНОКАПРОАТА ГЛИЦЕРИНА – НОВЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

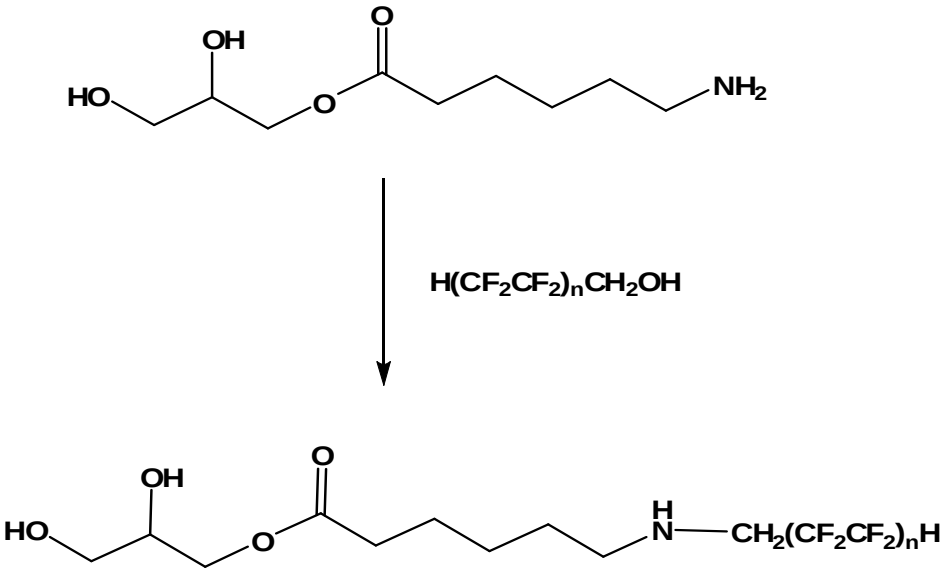
Реакцией моно-ε-аминокапроата глицерина с полифторированными спиртами типа $H(CF_2CF_2)CH_2OH$ со степенью теломеризации n = 2–5 получены N-полифторалкильные производные. Синтезированные полифункциональные продукты могут быть использованы как стабилизаторы полимеров.

Ключевые слова: полифторированные спирты, глицерин, полимеры, модификатор.

Известно, что введение полифторированных фрагментов в молекулы олигомеров ε-аминокапроновой кислоты повышает их гидрофобные свойства, что перспективно при использовании данных соединений для получения покрытий и как добавок в полимерные компози-

ции с целью повышения трибологических свойств, термо- и светостабильности, гидролитической устойчивости, понижения способности к воспламенению и других полезных свойств полимерных материалов [1–5].

Авторы считали необходимым изучить полифторалкоголиз моно-ε-аминокапроата глицерина, полученного каталитической реакцией глицерина с ε-капролактамом [6, 7], полифторированными спиртами-теломерами (ПФС) типа $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ со степенью теломеризации n = 2–5, являющимися отходами производства 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 (ПФС (n=1)), применяемого для обработки лазерных дисков [8]:



Особенностью химического поведения ПФС является их более высокая кислотность по сравнению с одноатомными спиртами и пониженная реакционная способность как нуклеофильных реагентов [9]. Степень теломеризации ПФС определяет главным образом его реакционную способность N-полифторалкилировать сложный эфир. Полученные продукты реакции представляли собой вязкие сиропообразные жидкости с характерной температурой кипения, которая повышается в указанном гомологическом ряду от n=2 к n=5 [10]. Вероятно, подобные изменения связаны с возможными внутри- и межмолекулярными взаимодействиями, которые и определяют главным образом физико-химические свойства полученных полифторированных эфиров.

Таблица 1

Зависимость выхода N-полифторалкильных производных моно-ε-аминокапроата глицерина от условий реакции

ПФС	Температура синтеза, ºС	Время реакции, мин	Выход продукта реакции, %
ПФС(n=2)	140	60	24,8
		90	27,6
		120	29,2
	180	60	45,6
		90	54,3
		120	47,8
	220	60	36,7
		90	32,3
		120	30,4
ПФС(n=3)	180	90	41,8
ПФС(n=4)	180	90	32,4
ПФС(n=5)	180	90	20,6

Влияние условий проведения реакции и природы ПФС на выход N-полифторалкильных производных моно-ε-аминокапроата глицерина отражено в табл. 1. Повышение температуры синтеза и времени его проведения неоднозначно оказывает влияние на выход продукта реакции. При 140 ºС с увеличением времени синтеза наблюдается закономерный рост выхода 2,3-дигидроксипропил-6-(1,1,5-тригидроперфторпентиламино)-гексаноата, в то время как при 180 ºС выход продукта сперва растет до времени выдержки 90 мин, а затем уменьшается. В свою очередь, при 220 ºС наблюдается лишь убыль выхода целевого продукта по мере возрастания времени реакции в интервале 60–120 мин. Такие результаты связаны прежде всего со значительным влиянием доли побочных превращений как самих полифторированных сложных

эфиров, так и исходных ПФС. Таким образом, температура 180 ºС и время реакции 90 мин способствуют получению целевых продуктов N-полифторалкилирования с наибольшим выходом.

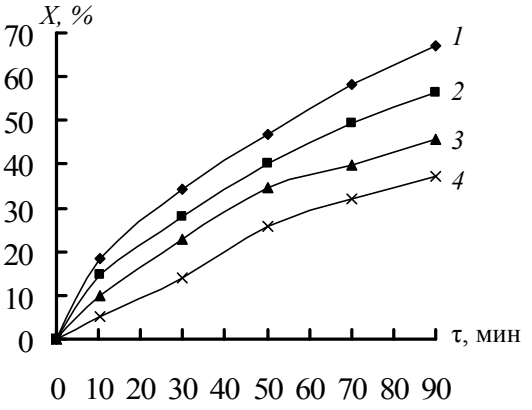


Рис. 1. Зависимость степени превращения (*X*) ПФС от времени синтеза (*τ*) N-полифторалкильных производных моно-ε-аминокапроата глицерина:
1 – ПФС(*n*=2), *2* – ПФС(*n*=3), *3* – ПФС(*n*=4), *4* – ПФС(*n*=5).
Температура синтеза – 180 ºС

Таблица 2

Влияние различных факторов на начальную скорость υ_0 ПФС с моно-ε-аминокапроатом глицерина (температура синтеза 180 ºС)

ПФС		υ_0, мин$^{-1}$
Влияние длины перфторуглеродной цепи спирта-теломера (180 ºС, 90 мин)		
ПФС(*n*=2)		1,84
ПФС(*n*=3)		1,48
ПФС(*n*=4)		1,00
ПФС(*n*=5)		0,52
Влияние температуры (90 мин)		
ПФС(*n*=2)	140 ºС	0,60
	220 ºС	0,78
ПФС(*n*=5)	140 ºС	0,30
	220 ºС	0,48

Из рис. 1 и табл. 2 видно, что с увеличением длины перфторуглеродной цепи спирта-теломера наблюдается закономерное уменьшение степени превращения ПФС и его начальной скорости расходования в 1,8 и 3,5 раза соответственно, что происходит вследствие понижения реакционной способности ПФС при возрастании его кислотности и стерических факторов [11].

Из сопоставления табл. 1 и 2, а также рис. 2 очевидно, что повышение температуры реакции до 220 ºС при времени выдержки реакционной массы 90 мин способствует уменьшению

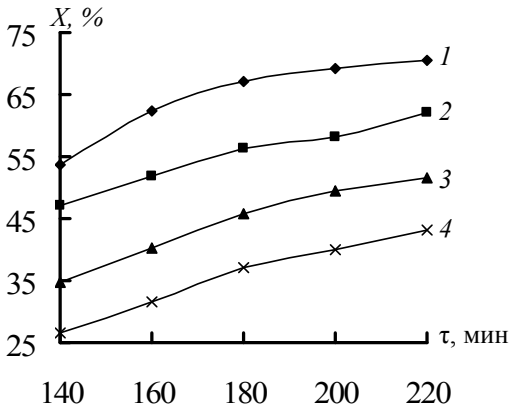


Рис. 2. Влияние температуры (*t*) на степень превращения (*X*) ПФС в реакции с моно-ε-аминокапроатом глицерина:
1 – ПФС(*n*=2), *2* – ПФС(*n*=3), *3* – ПФС(*n*=4), *4* – ПФС(*n*=5).
Время реакции – 90 мин

выхода продукта N-полифторалкилирования при закономерном возрастании степени превращения спирта-теломера, что согласуется с предположением о существенном вкладе нежелательных процессов смолообразования вследствие дегидрофторирования перфторалкильной цепочки как в структуре полученных продуктов, так и, вероятно, у исходных ПФС. На рис. 3 показаны структурные исследования смеси продуктов осмоления, полученных при синтезе N-полифторалкильных производных моно-ε-аминокапроата глицерина методами ИК-Фурье спектроскопии, а также ЯМР ^{1}H и ^{13}C [12, 13].

В ИК-Фурье спектре продуктов осмоления наблюдаются полосы валентных колебаний групп N-H и O-H в виде уширенного пика в области волновых чисел 3463–3820 см$^{-1}$, что, по-видимому, связано также с присутствием в смеси непрореагировавшего исходного ПФС. О преобладающей роли процессов дегидрофторирования перфторуглеродной цепи свидетельствует наличие интенсивных полос поглощения валентных колебаний групп =C-H в интервале 3008–3100 см$^{-1}$, а также >C=C< в области 1607,5 см$^{-1}$. Валентные колебания связи C-F имеют полосы поглощения 1145–1199 см$^{-1}$.

Наличие полифторированного фрагмента в виде сигнала протона -C<u>H</u>F$_2$ 6,08 т.т с соответствующими константами спин-спинового взаимодействия J_1 = 51,9 Гц, J_2 = 5,1 Гц и сигнала протона -C<u>H$_2$</u>-CF$_2$ 4,06 т (J = 14,7 Гц) видно в ЯМР ^{1}H-спектрах продуктов осмоления. Протон гидроксильной группы ПФС проявляется в виде синглета в области 6,32 м.д., частично накладывающегося на сигнал концевого протона перфторуглеродной цепи. Характерной особенностью ЯМР ^{1}H-спектров продуктов осмоления является

наличие узкого сигнала протона группы =C-H, который представляет собой синглет, переходящий при накоплении указанного сигнала в дуплет с J = 15 Гц (6,57 м.д.). Для ЯМР ^{13}C продуктов осмоления характерно наличие сигналов =C-H и C-F, накладывающихся друг на друга.

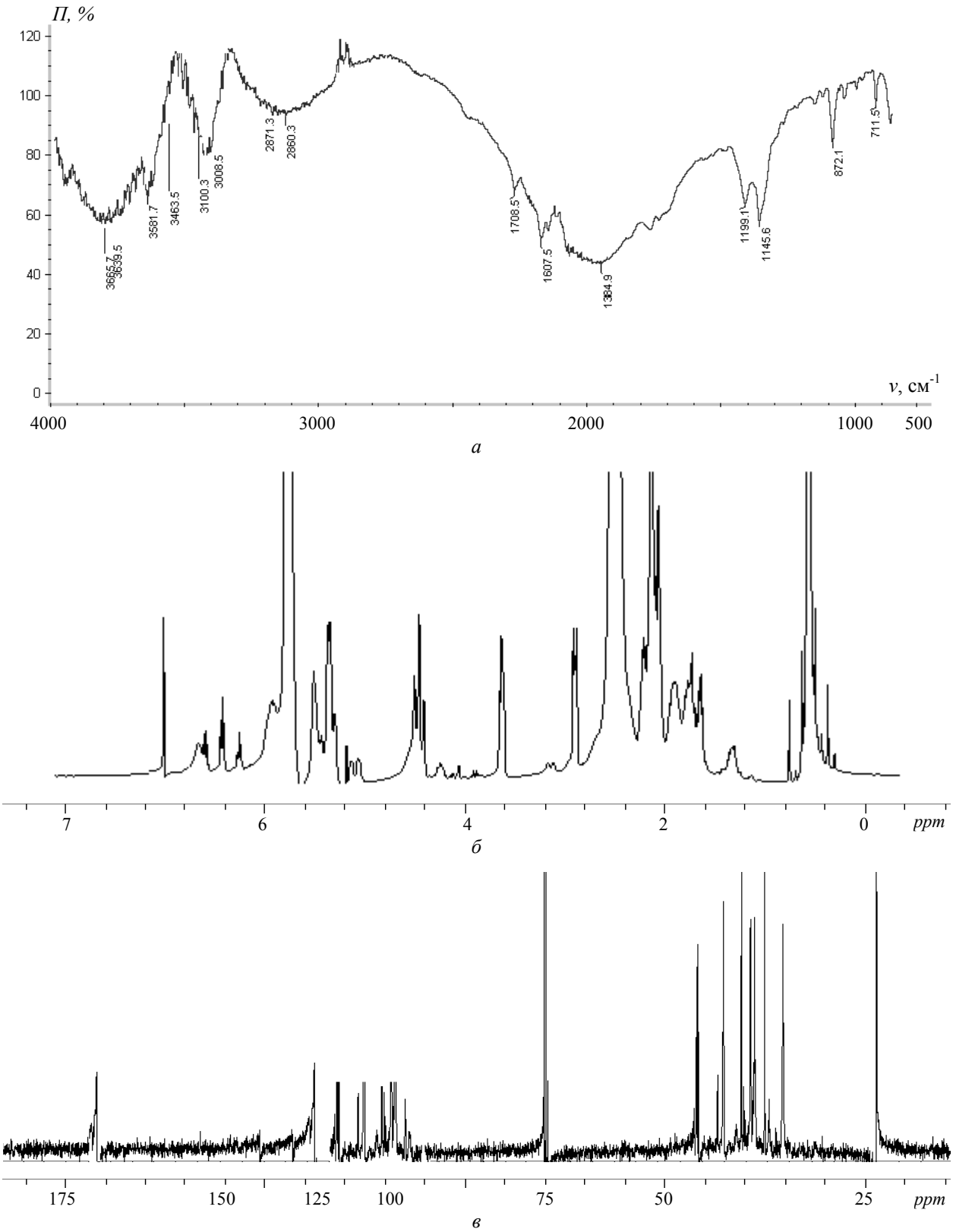


Рис. 3. ИК-Фурье спектр (*а*) и спектры ЯМР ^{1}H (*б*) и ^{13}C (*в*) продуктов осмоления

Таким образом, реакция моно-ε-аминокапроата глицерина с ПФС приводит преимущественно к продуктам N-полифторалкилирования. С увеличением числа перфторметиленовых звеньев в структуре спиртов-теломеров наблюдается уменьшение выхода продуктов реакции. Увеличение температуры (свыше 180 ºС) и времени синтеза (90 мин) приводит к снижению выхода N-полифторалкилированных сложных эфиров и повышению доли продуктов осмоления. Полученные N-полифторалкильные производные моно-ε-аминокапроата глицерина являются полифункциональными соединениями, что позволяет их использовать, в частности, как модификаторы полимеров [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Начальную скорость расходования ПФС определяли методом дифференцирования кривых зависимости степени превращения спирта-теломера от времени [15]. ИК-спектры продуктов реакции снимали на приборах «Nicolet-6700» и «Specord-M82». Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C регистрировали при 25 ºС в дейтерированном диметилсульфоксиде на приборе «Varian Mercury-300», рабочая частота – 300 МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан. Индивидуальность полученных соединений подтверждали методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Sorbfil», в качестве элюента использовали смесь диметилформамид:хлороформ 1:1,5. Проявление пластин осуществляли в УФ свете. Молекулярную массу продуктов реакции определяли криоскопическим методом в уксусной кислоте.

Методика синтеза. В стеклянную ампулу помещали эквимолярные количества моно-ε-аминокапроата глицерина и ПФС. Ампулу запаивали и термостатировали при температуре 180 ºС в течение 90 мин. Далее ампулу извлекали из термостата и охлаждали при комнатной температуре. Реакционную смесь из ампулы переносили в химический стакан и прибавляли 15–20 мл хлороформа и тщательно перемешивали для отделения продукта реакции от исходных реагентов. Полученный продукт промывали последовательно хлороформом и диэтиловым эфиром (3 раза по 5 мл). Очистку продукта реакции осуществляют путем его перегонки под вакуумом.

2,3-дигидроксипропил-6-(1,1,5-тригидроперфторпентиламино)гекса-ноат. Прозрачное сиропообразное вещество. Т. кип. 147,8 ºС. d_4^{20} 1,342, n_d 1,5208, R_f 0,83. $C_{14}H_{21}F_8NO_4$. Найдено: MR_D 75,01, M 425, N 3,32 %, F 36,22 %. Вычислено: MR_D 75,02, M 419,31, N 3,34 %, F 36,25 %. ИК-спектр ν, см$^{-1}$: 3296 (ν N-H), 3671-3405 (ν O-H), 2989-2918 (ν C-H), 1726 (ν >C=O сложноэф.), 1350-1156 (ν C-F). Спектр ЯМР ^{1}H δ, м.д. (ДМСО-d_6): 1,27-2,56 м (10H, -(C<u>H</u>$_2$)$_5$-), 2,01 с (1H, N<u>H</u>), 2,55 т (2H, C<u>H</u>$_2$-CF$_2$, J = 13,7 Гц), 3,56-3,81 м (2H, -C<u>H</u>$_2$-OH), 3,90 м (1H, -C<u>H</u>-OH), 4,12-4,36 м (2H, -C<u>H</u>$_2$-O-C(O)), 4,78 с (2H, -CH$_2$-O<u>H</u>), 4,83 с (1H, -CH-O<u>H</u>), 6,08 т.т (1H, C<u>H</u>F$_2$, J_1 = 51,9 Гц, J_2 = 5,1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C δ, м.д. (ДМСО-d_6): 24,71-49,92 (5H, -(<u>C</u>H$_2$)$_5$-), 63,71 (1C, -<u>C</u>H$_2$-OH), 65,31 (1C, -<u>C</u>H$_2$-O-C(O)), 71,94 (1H, -<u>C</u>H-OH), 110,54-125,01 (4C, <u>C</u>-F), 174,57 (1C, >C=O).

2,3-дигидроксипропил-6-(1,1,7-тригидроперфторгептиламино)гекса-ноат. Прозрачное сиропообразное вещество. Т. кип. 155,3 ºС. d_4^{20} 1,375, n_d 1,5417, R_f 0,71. $C_{16}H_{21}F_{12}NO_4$. Найдено: MR_D 84,38, M 531, N 2,68 %, F 43,94 %. Вычислено: MR_D 84,36, M 519,32, N 2,70 %, F 43,90 %. ИК-спектр ν, см$^{-1}$: 3298 (ν N-H), 3673-3401 (ν O-H), 2982-2911 (ν C-H), 1727 (ν >C=O сложноэф.), 1354-1250 (ν C-F). Спектр ЯМР ^{1}H δ, м.д. (ДМСО-d_6): 1,26-2,56 м (10H, -(C<u>H</u>$_2$)$_5$-), 2,01 с (1H, N<u>H</u>), 2,56 т (2H, C<u>H</u>$_2$-CF$_2$, J = 13,7 Гц), 3,57-3,81 м (2H, -C<u>H</u>$_2$-OH), 3,91 м (1H, -C<u>H</u>-OH), 4,12-4,35 м (2H, -C<u>H</u>$_2$-O-C(O)), 4,78 с (2H, -CH$_2$-O<u>H</u>), 4,83 с (1H, -CH-O<u>H</u>), 6,08 т.т (1H, C<u>H</u>F$_2$, J_1 = 51,9 Гц, J_2 = 5,1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C δ, м.д. (ДМСО-d_6): 24,71-49,93 (5H, -(<u>C</u>H$_2$)$_5$-), 63,71 (1C, -<u>C</u>H$_2$-OH), 65,31 (1C, -<u>C</u>H$_2$-O-C(O)), 71,93 (1H, -<u>C</u>H-OH), 110,54-127,01 (4C, <u>C</u>-F), 175,82 (1C, >C=O).

2,3-дигидроксипропил-6-(1,1,9-тригидроперфторнониламино)гекса-ноат. Прозрачное сиропообразное вещество. Т. кип. 168,7 ºС. d_4^{20} 1,390, n_d 1,5635, R_f 0,81. $C_{18}H_{21}F_{16}NO_4$. Найдено: MR_D 93,65, M 627, N 2,24 %, F 49,12 %. Вычислено: MR_D 93,69, M 619,34, N 2,26 %, F 49,08 %. ИК-спектр ν, см$^{-1}$: 3290 (ν N-H), 3670-3421 (ν O-H), 2987-2916 (ν C-H), 1729 (ν >C=O сложноэф.), 1357-1156 (ν C-F). Спектр ЯМР ^{1}H δ, м.д. (ДМСО-d_6): 1,26-2,56 м (10H, -(C<u>H</u>$_2$)$_5$-), 2,00 с (1H, N<u>H</u>), 2,55 т (2H, C<u>H</u>$_2$-CF$_2$, J = 13,7 Гц), 3,56-3,82 м (2H, -C<u>H</u>$_2$-OH), 3,91 м (1H, -C<u>H</u>-OH), 4,13-4,36 м (2H, -C<u>H</u>$_2$-O-C(O)), 4,78 с (2H, -CH$_2$-O<u>H</u>), 4,83 с (1H, -CH-O<u>H</u>), 6,08 т.т (1H, C<u>H</u>F$_2$, J_1 = 51,9 Гц, J_2 = 5,1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C δ, м.д. (ДМСО-d_6): 24,71-49,95 (5H, -(<u>C</u>H$_2$)$_5$-), 63,73 (1C, -<u>C</u>H$_2$-OH), 65,32 (1C, -<u>C</u>H$_2$-O-C(O)), 71,94 (1H, -<u>C</u>H-OH), 111,50-128,02 (4C, <u>C</u>-F), 176,02 (1C, >C=O).

2,3-дигидроксипропил-6-(1,1,11-тригидроперфторундециламино)гекса-ноат. Прозрачное сиропообразное вещество. Т. кип. 174,6 ºС. d_4^{20} 1,396, n_d 1,5913, R_f 0,74. $C_{20}H_{21}F_{20}NO_4$. Найдено: MR_D 103,01, М 740, N 1,96 %, F 52,87 %. Вычислено: MR_D 103,03, М 719,35, N 1,95 %, F 52,82 %. ИК-спектр ν, $см^{-1}$: 3287 (ν N-H), 3661-3422 (ν O-H), 2981-2976 (ν C-H), 1719 (ν >C=O сложноэф.), 1297-1116 (ν C-F). Спектр ЯМР ^{1}H δ, м.д. (ДМСО-d_6): 1,26-2,56 м (10H, -(C<u>H</u>$_2$)$_5$-), 2,04 с (1H, N<u>H</u>), 2,55 т (2H, C<u>H</u>$_2$-CF$_2$, *J* = 13,7 Гц), 3,57-3,82 м (2H, -C<u>H</u>$_2$-OH), 3,92 м (1H, -C<u>H</u>-OH), 4,13-4,36 м (2H, -C<u>H</u>$_2$-O-C(O)), 4,78 с (2H, -CH$_2$-O<u>H</u>), 4,82 с (1H, -CH-O<u>H</u>), 6,08 т.т (1H, C<u>H</u>F$_2$, J_1 = 51,9 Гц, J_2 = 5,1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C δ, м.д. (ДМСО-d_6): 24,74-49,96 (5H, -(<u>C</u>H$_2$)$_5$-), 63,74 (1C, -<u>C</u>H$_2$-OH), 65,33 (1C, -<u>C</u>H$_2$-O-C(O)), 71,95 (1H, -<u>C</u>H-OH), 111,53-128,85 (4C, <u>C</u>-F), 177,07 (1C, ><u>C</u>=O).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Сторожакова, Н. А.* Полифторалкилирование олигомеров ε-аминокапроновой кислоты / Н. А. Сторожакова, А. В. Налесная, А. И. Рахимов: межвуз. сб. научн. тр. // ВолгГТУ. – Волгоград, 2004. – С. 117–120. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 2).

2. *Сторожакова, Н. А.* Синтез полифторалкиловых эфиров олигомеров ε-аминокапроновой кислоты / Н. А. Сторожакова, С. А. Косенкова, А. И. Рахимов, Р. Г. Федунов / Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. научн. тр. // ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – С. 39–52. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 4).

3. *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.

4. *Краснов, А. П.* Химическое строение полимеров и трибохимические превращения в полимерах и наполненных системах / А. П. Краснов, И. А. Грибова, А. Н. Чумаевская // Трение и износ. – 1997. – Т. 18. – № 2. – С. 258–279.

5. *Сторожакова, Н. А.* Закономерности модификации поли-ε-капроамида полифторированными соединениями, особенности свойств и применение: автореф. дисс. … д-ра хим. наук / Н. А. Сторожакова. – Волгоград, 2007. – 43 с.

6. *Косенкова, С. А.* Синтез олигомеров на основе ε-капролактама и глицерина / С. А. Косенкова, И. Ю. Каменева, Х. Н. А. Халед, А. И. Рахимов // Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития: сб. науч. тр. по матер. науч.-практ. конф., 1–15 октября 2005 г. / Науч.-иссл. проект.-констр. ин-т мор. флота Украины. – Одесса, 2005. – Т. 1. – С. 94–95.

7. *Сторожакова, Н. А.* Каталитическая олигомеризация ε-капролактама с глицерином / Н. А. Сторожакова, С. А. Косенкова, А. И. Рахимов, Р. Г. Федунов: межвуз. сб. научн. тр. // ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – С. 53–57. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 2).

8. *Максимов, Б. Н.* Промышленные фторорганические продукты / Б. Н. Максимов [и др.]. – Л.: Химия, 1990. – 464 с.

9. *Кудашев, С. В.* Получение полифторалкилолиго-ε-капроамидов реакцией ε-капролактама с полифторированными спиртами / С. В. Кудашев, Н. А. Рахимова // XIII Региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области, г. Волгоград, 11–14 ноября 2008 г.: тез. докл. / ВолгГТУ [и др.]. – Волгоград, 2009. – С. 47–49.

10. *Кролевец, А. А.* Химия алифатических фторсодержащих спиртов / А. А. Кролевец // Итоги науки и техники. Серия «Органическая химия» / ВИНИТИ. – М., 1985. – Т. 6. – 144 с.

11. *Кудашев, С. В.* Влияние длины перфторалкильной цепочки спирта-теломера на его реакционную способность в реакции с ε-капролактамом / С. В. Кудашев, Н. А. Рахимова // Городу Камышину – творческую молодежь: матер. Второй Регион. науч.-практ. студ. конф., г. Камышин, 23–24 апреля 2008 г. / ВолгГТУ, КТИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – Т. 3. – С. 128–130.

12. *Беллами, Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Иностранная литература, 1963. – 345 с.

13. *Браун, Д.* Спектроскопия органических веществ: пер. с англ. / Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери. – М.: Мир, 1992. – 300 с.

14. *Рахимова, Н. А.* Модификация полидиенуретановых эластомеров композитами, содержащих медь- и полифторированные фрагменты на поверхности и в наносложных промежутках Na^+-монтмориллонита / Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев // Инновационные материалы и технологии в химической и фармацевтической отраслях промышленности: матер. междунар. конф. – Москва, 2010. – С. 45–46.

15. *Эвери, Г.* Основы кинетики и механизмы химических реакций / Г. Эвери. – М.: Мир, 1978. – 214 с.

N. A. Rakhimova, S. V. Kudashev

SYNTHESIS OF N-POLYFLUOROALKYL DERIVATIVES MONO-ε-AMINOKAPROATE GLYCEROL – NEW POLYFUNCTIONAL POLYMERS MODIFIERS

Volgograd State Technical University

Abstract. The reaction of mono-ε-aminokaproate glycerol with polyfluorinated alcohols such as $H(CF_2CF_2)CH_2OH$ with the degree of telomerization n = 2–5 obtained N-polyfluoroalkyl derivatives. The synthesized multifunctional products can be used as stabilizers of polymers.

Keywords: polyfluorinated alcohols, glycerol, polymer, modifier.

УДК: 678.026.3:541.183

К. А. Королев, К. Такахаши**, Е. В. Брюзгин*, В. А. Навроцкий*, А. В. Навроцкий**

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ПОЛИ-N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДОМ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ЛИОФИЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

***Волгоградский государственный технический университет**
****Университет Васеда (г. Токио, Япония)**

E-mail: viskositat@vstu.ru

На поверхности алюминия получены привитые полимерные покрытия на основе поли-N-изопропилакриламида по методу «привитие к». Поли-N-изопропилакриламид синтезирован методом радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) и исследован с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. Модифицирование поверхности алюминия привитым термочувствительным поли-N-изопропилакриламидом позволяет получить полимерное покрытие, способное обратимо изменять угол смачивания поверхности от 33 до 84° в интервале температур 25–45 ºС, а следовательно позволяющее управлять ее лиофильными свойствами.

Ключевые слова: модифицирование поверхности, алюминий, адаптивные поверхности, гибридные материалы.

Наука о поверхности в настоящее время является энергично развивающейся областью естествознания [1]. Создание гибридных материалов путем нанесения на твердый неорганический субстрат мономолекулярных или тонких полимерных пленок привлекает повышенное внимание исследователей. Использование для этих целей полимеров со специальными свойствами (гидрофобность, гидрофильность, термочувствительность, pH-чувствительность и др.) позволяет перенести их на твердую поверхность [2, 3]. Особый интерес проявляется к созданию «умных» поверхностей, способных осознано реагировать на внешние воздействия, такие как температура, электрическое напряжение, освещение и комплекс свойств растворителя: ионная сила раствора, показатель pH, состав растворителя. В результате модифицирования поверхности субстратов приобретают новые качества, например, устойчивость к биозагрязнению, способность к самоочищению, биосовместимость, управляемую смачиваемость и трение, антибактериальные или антистатические свойства. Такие поверхностно-модифицированные материалы широко используются в технике, медицине, при создании сенсоров, мембран, в качестве защитных покрытий для изделий из стекла, металла, дерева, керамики [4, 5].

Модифицирование поверхности металлов, в частности алюминия, имеющего широкое применение в технике, привитыми полимерными слоями с адаптивным поведением позволит придавать необходимые характеристики поверхности раздела фаз.

Цель работы – получить привитое полимерное покрытие на основе поли-N-изопропилакриламида на поверхности алюминия по методу «привитие к» и изучить его адаптивные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались образцы конструкционного алюминия (ω(Mg) = 6 %) в виде пластинок прямоугольной формы 30 х 10 мм.

В исследовании использовались следующие реактивы: N-изопропилакриламид (N-ИПААм), 97 %; 3-аминопропилтриметоксисилан (АПТМС), 95 %; бромид меди (I), 98 %; этил-2-бромизобутират, 98 % фирмы «Acros»; 1,1,4,7,7-пентаметилдиэтилентриамин, 98 %, (ПМДЭТА), фирмы «Alfa Aesar».

Для закрепления силана сначала проводили гидроксилирование поверхности алюминия (схема 1) обработкой 1 Н раствором гидроксида натрия в течение 1 мин:

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4],$$
$$2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow,$$
$$2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow.$$

Схема 1

Затем пластинки промывали дистиллированной водой и сушили. Закрепление АПТМС по гидроксигруппам с образованием связи Al-O-Si проводили в сухом толуоле в течение 6 ч при 60 °С с концентрацией силана 0,1 моль/л (схема 2). Далее пластинки последовательно промывали в сухом толуоле и ацетоне и сушили при комнатной температуре. Процессы контролировали по изменению смачиваемости поверхности: угол смачивания необработанной поверхности алюминия составлял 81° (при 20 °С), после гидрофилизирования – 28° и в результате закрепления АПТМС – 44°.

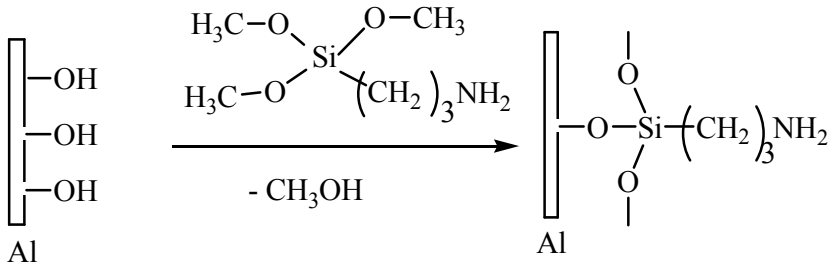


Схема 2

Далее проводили синтез поли-N-ИПААм по методу живой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) (схема 3). В дистиллированную воду (10 мл) помещалась навеска CuBr (0,0072 г) и ПМДЭТА (0,0087 г), раствор продувался аргоном 10–15 мин. Далее помещалась навеска N-ИПААм (1,1430 г) и раствор снова продувался аргоном в течение 10–15 мин, после чего добавлялась навеска инициатора (0,0100 г). Полимеризация велась при комнатной температуре в течение 36 ч. Для удаления каталитического комплекса полученный полимер многократно переосаждали в дистиллированной воде путем нагрева раствора до 40 °С, затем лиофильно сушили.

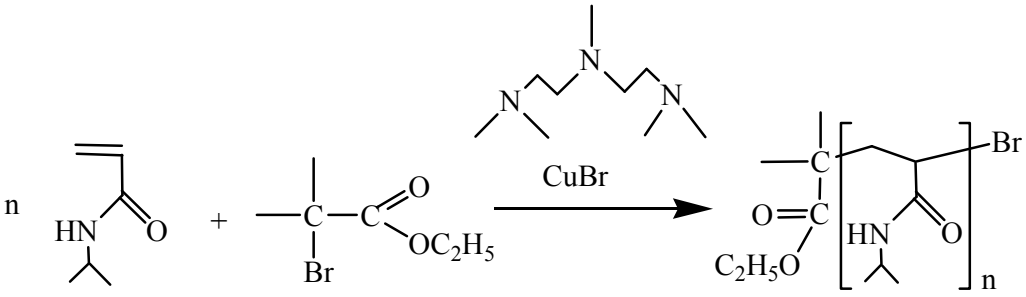


Схема 3

Далее полимер обрабатывали раствором гидроксида натрия 1 Н в течение 24 ч при комнатной температуре, для омыления сложноэфирной концевой группы до карбоксильной (схема 4), после чего полимер промывали дистиллированной водой, многократно переосаждали путем нагрева до 40 °С и лиофильно сушили.

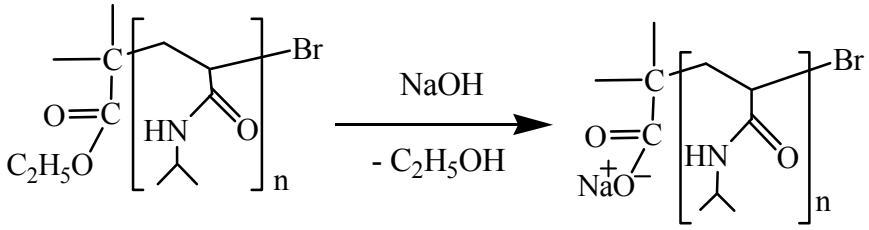


Схема 4

Затем проводили прививку карбоксилированного поли-N-ИПААм на поверхность алюминия с закрепленным АПТМС двумя способами.

1. *Метод «привитие к»*. Процесс вели в водном растворе полимера с концентрацией 1 г/дл в течение 24 ч при различных температурах: комнатной, при 40 °С и при изменении температуры с 25 до 40 °С с интервалом в 1 час, или в растворе метанола с концентрацией полимера 1 г/дл при 40 °С в течение 24 ч (схема 5). После прививки пластинки алюминия несколько раз выдерживали в дистиллированной воде по 10 мин и сушили при комнатной температуре.

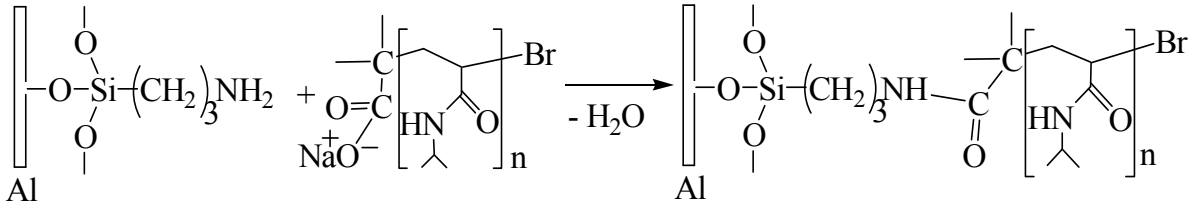


Схема 5

2. *Нанесение пленок поли-N-ИПААм на поверхности алюминия*. На поверхность алюминиевой пластинки с закрепленным АПТМС наносили слой водного раствора поли-N-ИПААм с концентрацией 1 г/дл. Далее пластинки помещали в термический шкаф при температурах 100 или 150 °С и выдерживали в течение 1,5 ч. Процедуру повторяли три раза. Затем пластинки несколько раз промывали в дистиллированной воде по 10 мин и сушили при комнатной температуре.

Образцы поли-N-ИПААм исследовали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на гельпроникающем хроматографе «Shimadzu LCMS-2020». Использовали колонку, заполненную полистиролом, элюент – раствор LiCl в диметилформамиде с концентрацией 0,1 моль/л со скоростью истечения 0,3 мл/мин.

Модифицированные поверхности исследовали методом гравиметрии и измерением равновесного краевого угла смачивания (θ). Гидрофильность полученных покрытий определялась по значению краевого угла смачивания, который находился измерением диаметра и высоты капель дистиллированной воды, нанесенных на модифицированные поверхности, при помощи отсчетного микроскопа «МИР-2» и вычислялся по формуле [6]:

$$\cos\theta^\circ = \frac{r^2 - h^2}{r^2 + h^2},$$

где r – радиус капли, h – высота капли.

Обсуждение результатов

Для некоторых высокомолекулярных соединений характерно явление ограниченной растворимости, когда с изменением температуры изменяется термодинамическое сродство растворителя к полимеру, что определяет тип критической температуры растворения [7]. Из литературы [8, 9] известно несколько полимеров, резко изменяющих свою растворимость в воде в небольшом интервале температур. Это свойство широко применяется в создании наноструктурных термочувствительных материалов [2, 10]. Некоторые примеры таких полимеров: производные целлюлозы – метилцеллюлоза, этилцеллюлоза, производные акриламида и метакриламида, содержащие гидрофобные углеводородные заместители у атома азота; поливиниловый спирт, полиэтиленоксид, их сополимеры.

Для модифицирования поверхности алюминия был выбран поли-N-ИПААм, так как данный полимер имеет сравнительно небольшую нижнюю критическую температуру растворения (НКТР) в воде около 32 °С [11] и мономер является полимеризационно активным. Закрепление на поверхности алюминия слоя поли-N-ИПААм позволит управлять, изменяя температуру в небольшом интервале, лиофильными и сорбционными свойствами поверхности.

Анализ литературных источников позволяет выделить два способа для достижения поставленной цели, это метод «привитие от» (grafting from) и метод «привитие к» (grafting to). Первый метод заключается в закреплении на поверхности субстрата инициатора и проведении поверхностно-инициированной привитой полимеризации; второй – в синтезе полимера с концевыми группами способными селективно реагировать с функциональными группами, расположенными на поверхности подложки [12]. Данные методы позволяют получить гидролитически устойчивые привитые покрытия за счет образования химических связей с поверхностью субстрата. Для осуществления модификации алюминия был выбран второй метод, так как он позволяет регулировать молекулярно-массовые характеристики прививаемого полимера на стадии его синтеза в растворе, и может рассматриваться как альтернатива поверхностно-инициированной полимеризации.

Синтез поли-N-ИПААм проводили методом радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP), так как это живой процесс, позволяющий контролировать свойства и молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров, и менее энергозатратный по сравнению с другими методами живой радикальной полимеризации.

В результате проведенной полимеризации N-ИПААм по методу ATRP выход полимера составил 84 %. Из данных гельпроникающей хроматографии (см. таблицу) видно, что полученный поли-N-ИПААм обладает сравнительно невысокой молекулярной массой и характеризуется узкой полидисперсностью, что согласуется с литературными данными [13, 14].

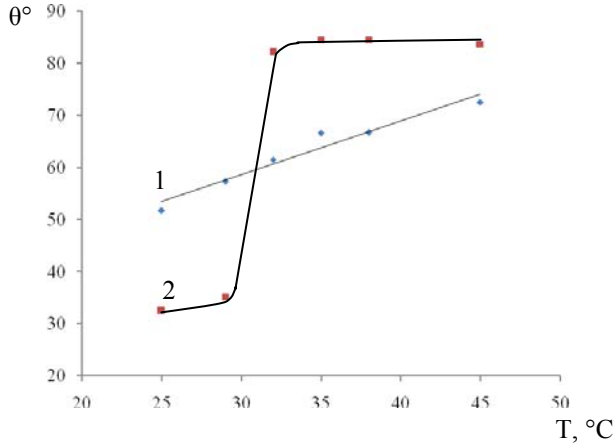
Молекулярно-массовые характеристики поли-N-ИПААм

Полимер	$M_n \cdot 10^3$	$M_w \cdot 10^3$	M_w/M_n
поли-N-ИПААм	21,2	24,4	1,15
поли-N-ИПААм*	21,9	25,6	1,17

Примечание: поли-N-ИПААм* – после стадии карбоксилирования сложноэфирной группы.

Из данных таблицы также следует, что раствор гидроксида натрия не оказывает деструктивного влияния на поли-N-ИПААм на стадии карбоксилирования сложноэфирной концевой группы.

Эксперименты по прививке поли-N-ИПААм в водных растворах при комнатной температуре или при постоянном нагревании (40 °С), а также по получению пленок в термическом шкафу оказались неудачными. Полимерные слои были гидролитически неустойчивы при промывании в дистиллированной воде, и поверхности не обладали термочувствительными свойствами.



Зависимость краевого угла смачивания от температуры поверхности алюминия с привитым поли-N-ИПААм, полученным:
1 – по реакции в водном растворе и изменяемой температуре;
2 – по реакции в растворе метанола при постоянной температуре 40 °С

На рисунке приведены результаты исследований на термочувствительность гидролитически устойчивых поверхностей. Как видно из рисунка, поверхности алюминия, модифицированные привитым поли-N-ИПААм, способны обратимо изменять свою смачиваемость в интервале температур 25–45 °С. Большей термочувствительностью обладает поверхность с привитым поли-N-ИПААм, полученным в растворе метанола при постоянном нагревании: в указанном температурном интервале контактный угол изменялся от 33 до 84° (кривая *2*), причем скачок значений угла смачивания лежит в диапазоне температур 29–32 °С, при температурах ниже и выше указанного интервала наблюдается плавный рост значений угла смачивания. Слой поли-N-ИПААм, полученный в водном растворе и при изменяемой температуре, обеспечивает изменение контактного угла от 52 до 73° и зависимость имеет практически линейный характер (кривая *1*), что свидетельствует о недостаточном количестве привитого полимера. Поэтому закрепление поли-N-ИПААм по концевым функциональным группам на поверхности алюминия предпочтительнее проводить в метаноле при нагревании.

Ранее в работе [15] сообщалось о получении привитого поли-N-ИПААм на алюминии по методу «привитие от» с использованием поверхностно-инициированных ATRP или свободно-радикальных процессов, где привитый полимер обеспечивал изменение контактного угла в интервале температур 25–40 °С с 55 до 82° и с 42 до 65° соответственно. Как видно из рисунка, образец алюминия с привитым поли-N-ИПААм, полученный в метаноле, существенно превосходит по интервалу изменения контактных углов уже известный аналог.

Перегиб кривой *2* говорит об изменении термодинамического сродства растворителя к полимеру, что влечет смену конформации привитых полимерных цепей и значительное изменение смачиваемости поверхности. Таким образом, привитые полимеры поли-N-ИПААм позволяют управлять лиофильными и сорбционными свойствами модифицированной поверхности в незначительном интервале температур.

Такие переходные поверхности могут использоваться для регулирования гидродинамики (управления скоростью течения жидкости в пристенном слое) или для управления скоростью движения тела с этим полимерным покрытием в воде, а также могут найти применение в биотехнологии для выделения биоорганизмов из тканевого субстрата.

Таким образом, модифицирование поверхности алюминия привитым термочувствительным поли-N-изопропилакриламидом по методу «привитие к» позволяет получить полимерное покрытие, способное обратимо изменять угол смачивания поверхности алюминия в широком диапазоне в интервале температур 25–45 ºС, а следовательно позволяющее управлять ее лиофильными свойствами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Лисичкин, Г. В.* Химия привитых поверхностных соединений / Г. В. Лисичкин [и др.]. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.

2. *Luzinov, I.* Adaptive and responsive surfaces through controlled reorganization of interfacial polymer layers / I. Luzinov, S. Minko, V. V. Tsukruk // Prog. Polym. Sci. – 2004. – V. 29. – P. 635–698.

3. *Barbey, R.* Polymer brushes via surface-initiated controlled radical polymerization: synthesis, characterization, properties, and applications / R. Barbey, L. Lavanant, D. Pari-

povic, N. Schüwer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H.-A. Klok // Chem. Rev. – 2009. – V. 109. – № 11. – P. 5437–5527.

4. *Yuan, S. J.* Grafting of antibacterial polymers on stainless steel via surface-initiated atom transfer radical polymerization for inhibiting biocorrosion by desulfovibrio desulfuricans / S. J. Yuan, F. J. Xu, S. O. Pehkonen, Y. P. Ting, K. G. Neoh, E. T. Kang // Biotechnology and Bioengineering. – 2009. – №. 2. – P. 268–281.

5. *Xu, F.J.* Bioactive surfaces and biomaterials via atom transfer radical polymerization / F.J. Xu, K.G. Neoh, E. T. Kang // Prog. Polym. Sci. – 2009. – V. 34. – P. 719–761.

6. *Фролов, Ю. Г.* Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы) / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1989. – 463 с.

7. *Тагер, А. А.* Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.

8. *Хохлов, А. Р.* Лекции по физической химии полимеров / А. Р. Хохлов, С. И. Кучанов. – М.: Мир, 2000. – 192 с.

9. *Bao, H.* Thermo- and pH-responsive association behavior of dual hydrophilic graft chitosan terpolymer synthesized via ATRP and click chemistry / H. Bao, L. Li, L.H. Gan, Y. Ping, J. Li, P. Ravi // Macromolecules. – 2010. – V. 44. – № 13. – P. 5679–5687.

10. *Yoshida, M.* From advanced biomedical coatings to multi-functionalized biomaterials / M. Yoshida, R. Langer, A. Lendlein, J. Lahann // Journal of Macromolecular Science, part C: Polymer Reviews. – 2006. – V. 46. – P. 347–375.

11. *Liu, Y.* Controlled switchable surface / Y. Liu, L. Mu, B. Liu, J. Kong // Chem. Eur. J. – 2005. – V. 11. – P. 2622–2631.

12. *Liu, Y.* Polymer grafting via ATRP initiated from macroinitiator synthesized on surface / Y. Liu, V. Klep, B. Zdyrko I. Luzinov // Langmuir. – 2004. – V. 20. – № 16. – P. 6710–6718.

13. *Matyjaszewski, K.* Atom transfer radical polymerization / K. Matyjaszewski, J. Xia // Chem. Rev. – 2001. – V. 101. – № 9. – P. 2921–2990.

14. *Xia, Y.* Thermal response of narrow-disperse poly(*N*-isopropylacrylamide) prepared by atom transfer radical polymerization / Y. Xia, X. Yin, N.A.D. Burke, H.D.H. Stöver // Macromolecules. – 2005. – V. 38. – P. 5937–5943.

15. *Hyakutake, T.* Poly(*N*-isopropylacrylamide) grafting on aluminium to actively switch its surface drag in water / T. Hyakutake, A. V. Navrotskiy, K. Morita, J. Kato, H. Sakaue, I. A. Novakov, H. Nishide // Polymer International. – 2010. – V. 59, Is. 10. – P. 1436–1440.

***K. A. Korolev*[*], *K. Takahashi*[**], *E. V. Bryuzgin*[*], *V. A. Navrotskiy*[*], *A. V. Navrotskiy*[*]**

MODIFICATION OF ALUMINIUM SURFACE BY POLY-N-ISOPROPYLACRYLAMIDE FOR LYOPHILIC PROPERTIES CONTROL

[*]**Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia**
[**]**Waseda University, Tokyo, Japan**

Abstract. Grafted polymeric coatings on the basis of poly-N-isopropylacrylamide have been obtained on aluminium surface by “grafting to” approach. Poly-N-isopropylacrylamide has been synthesized by the method of atom transfer radical polymerization (ATRP) and analyzed by high-performance liquid chromatography method. The modification of aluminium surface by grafted thermosensitive poly-N-isopropylacrylamide allows to obtain polymer coating capable to reversible change the contact angle of surface from 33 to 84° at the temperature interval 25–45 °C and consequently to control its lyophilic properties.

Keywords: surface modification, aluminium, adaptive surfaces, hybrid materials.

УДК 691.3:620.18:620.174

П. Д. Саркисов, Л. А. Орлова, Н. Н. Клименко, В. Ю. Дулин

ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ, АРМИРОВАННЫЙ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (г. Москва)
Email: orlova@rctu.ru

В работе исследовали влияние углеродных нанотрубок на механические, керамические и диэлектрические свойства высококремнеземистого материала строительного назначения. Показана возможность введения УНТ в различных концентрациях в разрабатываемый композиционный материал, что позволяет в широких пределах варьировать сопротивление получаемых композитов и открывает широкий спектр их применения в качестве радиопоглощающих материалов и покрытий.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, диэлектрическая матрица, жидкостекольное связующее, высококремнеземистый материал.

Работы последних лет демонстрируют перспективность применения углеродных нанотрубок, отличающихся уникальными механическими, электрическими и теплофизическими свойствами, при создании композитов разного функционального назначения [1, 2]. В качестве матрицы в основном используются полимеры, металлы и керамика. Работ в области компози-

тов на основе силикатной матрицы с углеродными нанотрубками немного, но результаты этих работ демонстрируют перспективность их применения [3]. Многие исследователи отмечают, что введение УНТ в количестве 5–10 % приводит к существенному повышению трещиностойкости и прочности на изгиб получаемых композитов. Сегодня известны нанобетоны с использованием углеродных астраленов и фуллеренов и практическое их применение в строительстве. При введении углеродных нанотрубок в керамику, в частности корундовую, отмечается резкое повышение прочностных характеристик. В настоящее время интенсивно ведется разработка композиционных материалов с неметаллической матрицей, упрочненных углеродными нанотрубками [4].

Использование углеродных нанотрубок, обладающих уникальными электрическими, теплофизическими и механическими характеристиками, в качестве армирующего компонента позволяет получить электропроводящие материалы с диэлектрической матрицей и электропроводным наполнителем [5]. При создании таких материалов имеют значения три фактора: собственная проводимость частиц, количество введенного наполнителя и форма частиц наполнителя. При введении электропроводных частиц одного и того же вещества проводимость композита (его сопротивление) ниже определенной концентрации добавки не изменяется. При достижении концентрации, отвечающей порогу перколяции (для изометричных частиц металлов он близок к 30 %), когда хотя бы часть зерен наполнителя оказывается соединенной в непрерывные цепочки или сети, проводимость начинает довольно быстро увеличиваться. Нитевидные волокна образуют электропроводные сети при гораздо меньших концентрациях, чем изометричные частицы, что значительно снижает порог перколяции. Углеродные нанотрубки, имеющие длину, значительно превышающую диаметр, имеют низкий порог перколяции. Рис. 1 иллюстрирует важность применения более анизометричных материалов для упрочнения. При увеличении характеристического отношения размеров наполнителя снижается вводимая концентрация его в матрицу для достижения такого же эффекта.

Керамические композиционные материалы, состоящие из диэлектрической матрицы с переменным количеством электропроводящего наполнителя, могут использоваться для защиты

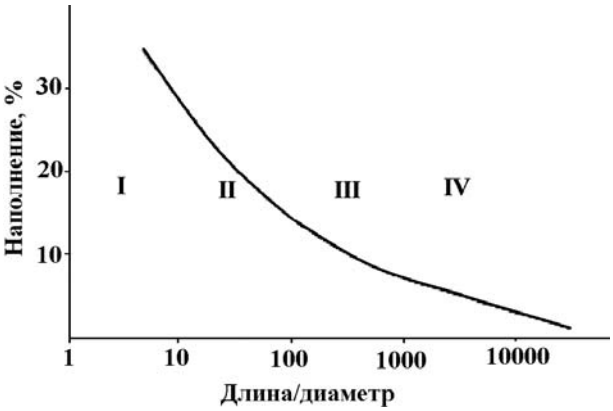


Рис. 1. Влияние формы электропроводных частиц на расчетную величину порога перколяции

от электромагнитного излучения и снятия электростатического заряда, а также в качестве радиопоглощающего материала.

Целью данной работы являлся синтез композита строительного назначения и изучение влияния нанотрубок на механические и электрические свойства получаемого материала для придания ему радиопоглощающих свойств.

В качестве объекта исследования выбран высококремнеземистый материал – идамит строительного назначения, характеризующийся высокими эксплуатационными свойствами и недефицитностью основного сырьевого компонента.

В качестве наполнителя использовали углеродные нанотрубки марки «Таунит» в сухом виде, разработанные в ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет» (ТГТУ, Россия, г. Тамбов) и произведенные ООО «Нанотехцентр» (Россия, г. Тамбов) методом газофазного химического осаждения (CVD) в процессе каталитического пиролиза углеводородов. Их свойства приведены в таблице.

Свойства углеродных нанотрубок «Таунит»

Характеристика	Значение
Наружный диаметр, нм	15–40
Внутренний диаметр, нм	3–8
Длина, мкм	2 и более
Общий объем примесей, %, в том числе аморфный углерод	До 1,5 0,3–0,5
Насыпная плотность, г/см^3	0,4–0,5
Удельная поверхность, м^2/г	120 и более
Термостабильность, ºС	До 700
Средний объем пор, см^3/г	0,22
Средний размер пор, А	70

В качестве заполнителя применяли рядовой и молотый кварцевый песок в соотношении 1:1.

В ходе проведения исследования была отработана методика введения нанотрубок в сухом виде в композит с целью их однородного распределения в объеме получаемого материала. Углеродные нанотрубки смешивали с предварительно измельченным кварцевым песком в планетарной мельнице. Стадия совместного помола играет решающую роль в распределении углеродных нанотрубок по объему получаемого композиционного материала, поскольку гомогенность сырьевой смеси является необходимым условием для получения композита с однородной структурой и, соответственно, изотропными физико-механическими и электрическими свойствами. В качестве связующего использовали водный раствор силиката натрия, поскольку он обладает высокими вяжущими и адгезионными свойствами к материалам различной природы. Для снижения пористости разрабатываемого материала выбран метод прессования, позволяющий контролировать и регулировать как пористость, так и прочность материала. Прессование осуществляли под давлением 100 МПа. Далее образцы подвергали сушке на воздухе и термообработке при температуре 750 ºС. Поскольку известно, что углеродные нанотрубки склонны к окислению при высоких температурах, термообработка проводилась в атмосфере аргона.

Синтезированный высококремнеземистый композит содержит в масс. %: SiO_2–97,7; Na_2O–2,3, что обеспечивается содержанием кварцевого песка в количестве 85 вес. ч. и жидкого стекла в количестве 15 вес. ч. Концентрацию нанотрубок варьировали в диапазоне от 0 до 10 масс.% (рис. 2).

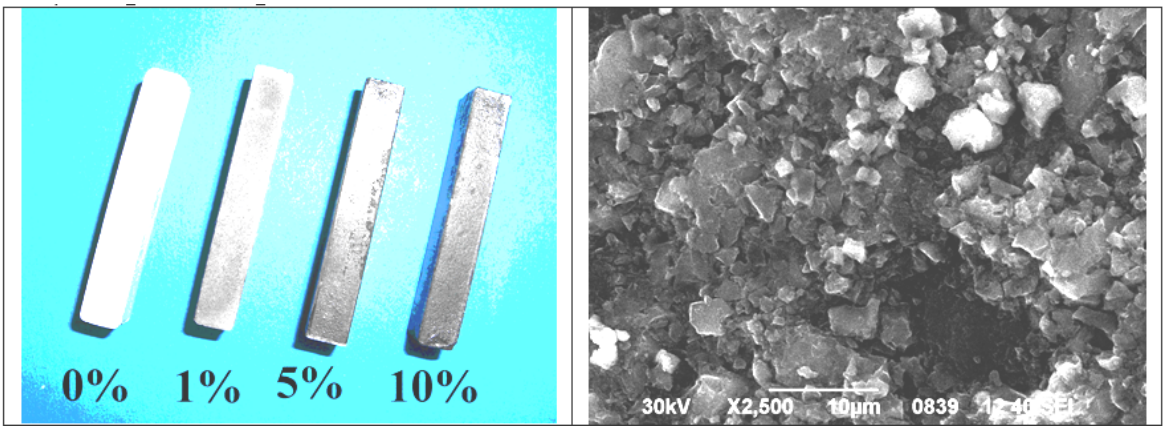


Рис. 2. Внешний вид образцов высококремнеземистого композита с различным содержанием углеродных нанотрубок и микроструктура образца с 10 % УНТ

Для полученных образцов определяли предел прочности при изгибе, пористость, водостойкость и диэлектрические свойства.

Структура композита на основе идамита и УНТ была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. На снимках СЭМ не удалось выявить углеродные нанотрубки, но присутствие в образцах углерода было определено локальным рентгеноспектральным методом (рис. 3).

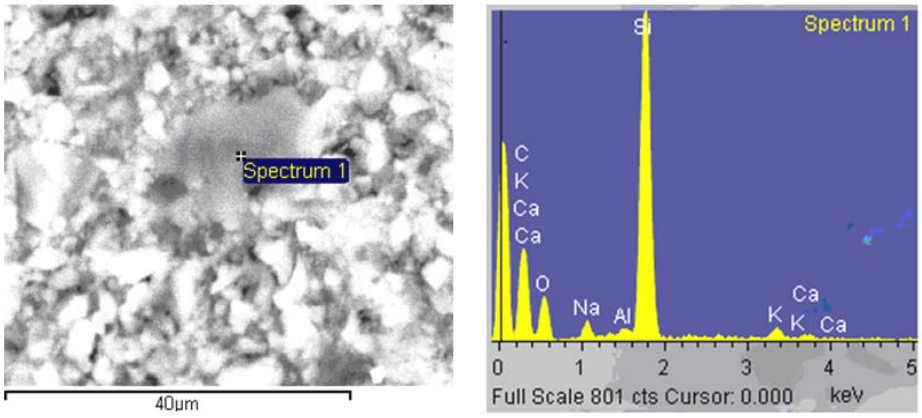


Рис. 3. Результаты сканирующей электронной микроскопии и элементного анализа выделенного участка

Элементный анализ выделенного на микрофотографии участка показал, что основной фазой синтезированного высококремнеземистого композита является SiO_2, присутствует незначительное количество ионов натрия, калия, кальция, регистрируется углерод. Его интенсивность достаточно высока по сравнению с интенсивностью других ионов, что свидетельствует о сохранении УНТ в процессе синтеза материала.

Изучение фазового состава полученных композитов показало, что введение углеродных нанотрубок не оказывает влияния на вид и количество кристаллических фаз. Основной пик на всех рентгенограммах относится к α-кварцу (D(hkl)=3,34), смещение пика не наблюдается (рис. 4).

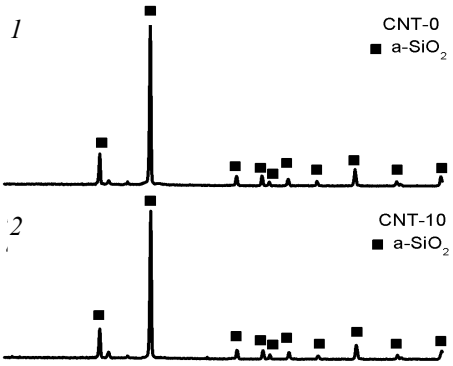


Рис. 4. Результаты рентгенофазового анализа композита, содержащего 0 % (*1*) и 10 % УНТ (*2*)

В результате исследования керамических свойств было выявлено, что введение малых количеств углеродных нанотрубок приводит к небольшому снижению пористости и водопоглощения, при увеличении содержания УНТ эти показатели имеют тенденцию к повышению. Однако все образцы являются водостойкими.

Исследование влияния содержания углеродных нанотрубок на механические свойства композита выявило, что введение небольшого количества углеродных нанотрубок (до 1 %) положительно сказывается на прочности композита. Предел прочности при изгибе повышается в два раза для образцов с содержанием УНТ 1% по сравнению с исходным материалом и достигает 52 МПа (рис. 5). Однако дальнейшее увеличение содержания нанотрубок в композите приводит к падению уровня свойств до уровня исходного материала, что, вероятно, обусловлено разуплотнением структуры композита.

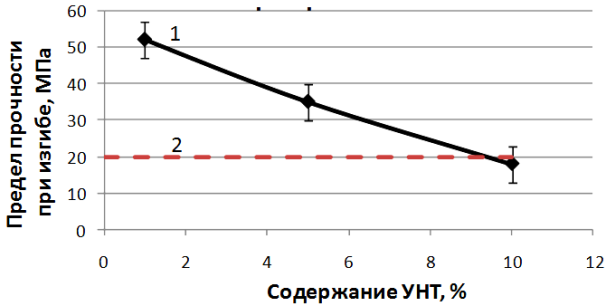


Рис. 5. Влияние содержания углеродных нанотрубок на предел прочности при изгибе высококремнеземистого композита (*1*); значение предела прочности при изгибе идамита без УНТ (*2*)

Для выявления эффекта влияния нанотрубок на диэлектрические свойства (диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь) и электросопротивление были использованы образцы с массовым содержанием в них УНТ 1, 5 и 10 %, а также образец сравнения в виде чистого идамита. На рис. 6 представлена зависимость удельного сопротивления высококремнеземистого строительного композита от содержания в них углеродных нанотрубок «Таунит».

Рис. 6. Зависимость удельного электрического сопротивления высококремнеземистого композита от количества УНТ «Таунит»

Удельное электрическое сопротивление изменяется от 10^7Ом·м для образцов с содержанием УНТ 0 % до 10^2 Ом·м для образцов с 10 % УНТ. На кривой зависимости удельного сопротивления от количества нанотрубок наблюдаются два перегиба в области содержания УНТ 1 и 5 %. Предположительно, до первого перегиба происходит формирование новой структуры в объеме композита. При дальнейшем увеличении концентрации УНТ происходит резкое уменьшение сопротивления до определенного момента, соответствующего соединению частиц наполнителя в непрерывные электропроводные цепи или сети, после чего сопротивление почти не изменяется при увеличении содержания УНТ. Промежуток между этими двумя перегибами соответствует порогу перколяции. Как отмечалось выше, для углеродных нанотрубок, имеющих длину, существенно превосходящую диаметр, порог перколяции наблюдается при существенно более низких концентрациях, чем для изометричных частиц.

При определении диэлектрических характеристик высококремнеземистых композитов, армированных нанотрубками, была выявлена следующая закономерность: увеличение количества УНТ приводит к повышению тангенса угла диэлектрических потерь в три раза от 0,01 до 0,03 и увеличению диэлектрической проницаемости. Для образцов с содержанием 5 и 10 % УНТ измерить данные величины не удалось вследствие их очень низкой емкости и высокой электропроводности.

В результате исследования разработаны технологические принципы синтеза композиционного материала на основе высококремнеземистого материала строительного назначения – идамита с введением в качестве наполнителя многослойных углеродных нанотрубок марки «Таунит». Изучено влияние условий синтеза и концентрации УНТ на фазовый состав, керамические, механические, электрические и диэлектрические свойства полученных композитов. Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективе применения данных строительных высококремнеземистых композитов при введении в них углеродных нанотрубок в качестве радиопоглощающих материалов, а также материалов для снятия электростатических зарядов в аэрокосмической отрасли. Возможность введения УНТ в высококремнеземистый композиционный материал в различных концентрациях позволяет в широких пределах варьировать сопротивление получаемых композитов и открывает широкий спектр их применения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Yamamoto, G.* A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties / G. Yamamoto, M. Omori, T. Hashida, H. Kimura // Nanotechnology. – 2008. – № 19. – P. 3–7.

2. *Ning, J.* Fabrication and mechanical properties of SiO_2 matrix composites reinforced by carbon nanotube / J. Ning , J. Zhang, Y. Pan, J. Guo // Materials Science and Engineering. – 2003. – A357. – P. 392–396

3. *Hwang, G. L.* Carbon nanotube reinforced ceramics / Gan Lin Hwang, Kuo Chu Hwang // Journal of Material Chemistry. – 2001. – № 11. – P. 1722–1725.

4. *Haberecht, J.* Carbon nanostructures on high-temperature ceramics – a novel composite material and its functionalization / J. Haberecht, F. Krumeich, M. Stalder, R. Nesper // Catalysis Today. – 2005. – № 102–103. – P. 40–44.

5. *Раков, Э. Г.* Нанотрубки и фуллерены / Э. Г. Раков. – М.: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.

P. D. Sarkisov, L. A. Orlova, N. N. Klimenko, V. Y. Dulin

THE HIGH-SILICA MATERIAL OF BUILDING PURPOSE REINFORCED CARBON NANOTUBE

Russian Chemical-Technological University after D. I. Mendeleyev,
125047, Moscow. Miusskaya sq., 9(1st Miusskaya st., 3)

Abstract

In work investigated influence carbon nanotube on mechanical, ceramic and dielectric properties high-silica material of building appointment. Possibility of introduction CNT in various concentration in a developed composite material that allows to vary largely resistance of received composites is shown and opens a wide spectrum of their application as radio absorbing materials and coverings.

Keywords: carbon nanotube, dielectric matrix, liquid glass binding, high-silica material.

УДК 661.183.4-911.48

Н. В. Попович, Л. А. Орлова, Ю. Е. Ананьева, А. С. Чайникова

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ В СИСТЕМЕ Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Москва)

Email: glassrctu@mail.ru

В данной работе на основе составов системы Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 золь-гель методом были синтезированы защитные антиокислительные покрытия для карбидкремниевых материалов, отработана методика приготовления пленкообразующих растворов, изучено влияние соотношения компонентов в исходных растворах на физико-химические свойства самих растворов и полученных из них гелей, изучены процессы фазообразования при их термообработке. Отработаны технологические параметры нанесения покрытий и показана перспективность их применения в качестве защиты от окисления материалов на основе SiC в условиях эксплуатации при высоких температурах.

Ключевые слова: иттрийалюмосиликатная система, защитное покрытие, карбид кремния.

Прогресс во многих областях техники определяется эксплуатационными характеристиками разрабатываемых материалов и изделий из них. В настоящее время для работы в жестких условиях температурных, коррозионных и эрозионных воздействий наиболее перспективны керамоматричные композиты типа C/SiC, SiC/SiC [1–3]. Этот класс материалов характеризуется комплексом высоких механических свойств, но при высоких температурах эксплуатации в окислительных средах происходит их деградация, в связи с чем необходимо проводить их защиту.

Задачей настоящего исследования является создание состава и способа нанесения покрытий, позволяющих получать защитные высокотемпературные антиокислительные покрытия на карбидокремниевые структуры.

На основании проведенных научно-технических и патентных исследований перспективными являются стекловидные и стеклокерамические защитные покрытия, составы которых относятся к системе Y_2O_3-Al_2O_3- SiO_2. Интерес к данной системе обусловлен тем, что основные фазы, кристаллизующиеся в системе Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2, обладают высокими эксплуатационными характеристиками: высокими температурами плавления, низкими значениями линейного коэффициента термического расширения, близкими к ТКЛР карбида кремния (табл. 1). Все это делает силикаты иттрия превосходными компонентами для защиты материалов на основе карбида кремния от воздействия высоких температур в окислительной атмосфере.

Таблица 1

Физические свойства соединений, образующихся в Y_2O_3-Al_2O_3- SiO_2 [4, 5]

Соединение	$T_{плавления}$, ºС	Характер плавления	Плотность, г/см3	Показатель преломления		ТКЛР·10^{-7}, K^{-1}
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1870	Конгруэнтно	3,17	ng=1,654	np=1,642	–
Y_2SiO_5	1980	Конгруэнтно	4,45	ng=1,825	np=1,807	22–38
$Y_2Si_2O_7$	1790	Инконгруэнтно	4,30–4,11	ng=1,745	np=1,737	50–77
$2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$	Разлагается в твердом состоянии при 1650		–	ng=1,780	np=1,765	–
$Y_3Al_5O_{12}$	1930	Конгруэнтно	4,57–5,69	1,832–1,873		82
$Y_4Al_2O_9$	1930–2030	Конгруентно	–	–		–
$YAlO_3$	1875	Инконгруентно	4,88	–		20–100

Синтез таких соединений целесообразно проводить с применением золь-гель метода, который позволяет осуществлять получение высокотемпературных материалов при низких температурах, наносить покрытия на большую поверхность подложки, синтезировать многослойные покрытия. Кроме того, этот метод, основанный на процессах гидролиза элементоорганических прекурсоров, позволяет регулировать структуру и свойства материалов путем изменения условий синтеза.

Основными объектами исследования были выбраны составы в иттрийалюмосиликатной системе с содержанием Y_2O_3 в пределах от 8,6 до 30 мол.%, Al_2O_3 – от 8,2 до 30 мол.%.

Для приготовления исходных растворов в качестве прекурсоров были использованы нитрат иттрия 6-водный $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, тетраэток-

сисилан $Si(OC_2H_5)_4$ (ТЭОС) марки «осч.», изобутоксид алюминия $Al[O(CH_2)(CH)(CH_3)_2]_3$ (ИБА) марки «осч.». В качестве растворителя использовали абсолютированный этиловый спирт. Катализ гелеобразования осуществляли азотной кислотой.

Вязкость растворов измеряли методом капиллярной вискозиметрии с помощью вискозиметра ВПЖ-1. Время гелеобразования определяли методом Айлера – по отклонению мениска в течение 1 мин. при наклоне стакана с гелем под углом 45º. Сушку полученных гелей проводили при температуре 70 ºС. Высушенные гели подвергали кальцинированию, а далее термообработке в интервале температур 1000–1400 ºС. В качестве основных методов исследования использовали ДСК, РФА, атомно-силовую, оптическую и электронную микроскопию.

При получении покрытий золь-гель методом важнейшим технологическим свойством является вязкость растворов, которая зависит не только от соотношения основных оксидов и природы используемых прекурсоров, но и количества воды, добавляемой для гидролиза элементоорганических соединений. Мольное соотношение вода/алкоголяты (R) в растворах составляло 10, 40 и 60. Полученные зависимости вязкости исходных растворов, измеренной непосредственно после их приготовления, от соотношения $Y_2O_3/Al_2O_3+SiO_2$ и значения R представлены на рис. 1.

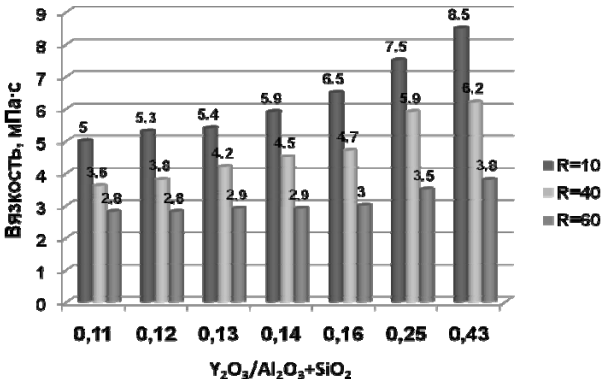


Рис. 1. Зависимость вязкости исходных растворов от соотношения $Y_2O_3/Al_2O_3+SiO_2$ и значения R

Видно, что вязкость растворов с увеличением соотношения $Y_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3)$ возрастает. Это может быть обусловлено тем, что в высокоиттриевых растворах уменьшается содержание элементоорганических соединений (ТЭОС, ИБА), участвующих в процессе гидролиза. Соответственно, уменьшается количество спирта, образующегося в ходе этой реакции, следовательно, растворы становятся менее разбавленными, их вязкость возрастает. Наоборот, увеличение мольного соотношения вода/алкоголяты (R) и, соответственно, степени разбавления растворов вызывает снижение вязкости.

Изменение соотношения основных компонентов существенно влияет и на кинетику процессов гидролиза, поликонденсации и гелеобразования в целом (рис. 2). Результаты исследований показали, что наибольшее влияние на процессы структурообразования оказывает содержание ИБА в растворах.

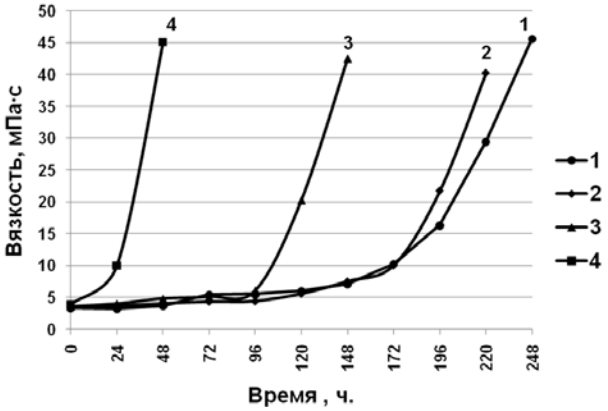


Рис. 2. Зависимость реологических свойств гелеобразующих растворов от времени при разных соотношениях Al_2O_3/SiO_2: *1* – Al_2O_3/SiO_2 = 0,08; *2* – 0,14; *3* – 0,21; *4* – 0,28; (R = 40)

Как видно из рисунка, на всех кривых изменения вязкости от времени наблюдаются два участка. Первый, практически параллельный оси абсцисс, соответствует протеканию реакций гидролиза алкоголятов кремния и алюминия и конденсации образующихся мономеров в димеры. Дальнейшее более интенсивное возрастание вязкости обусловлено протеканием процессов поликонденсации с образованием связей Si-O- Si и Si-O-Al.

Увеличение содержания ИБА в составе растворов приводит к заметному возрастанию скорости поликонденсации, при этом реакции гидролиза и поликонденсации проходят практически одновременно (кривая *4*), вследствие чего время гелеобразования сокращается. Результаты исследования показали, что в зависимости от состава композиций время гелирования варьируется в пределах от 32 до 280 часов.

В наибольшей степени для нанесения покрытий подходят растворы, характеризующиеся небольшим градиентом вязкости в течение большего промежутка времени. Согласно литературным данным, оптимальные значения вязкости для нанесения покрытий золь-гель мето-

дом находятся в интервале 2–4 мПа·с [5]. Исходя из этого, необходимый интервал рабочей вязкости для нанесения покрытий имеют растворы с высокой степенью разбавления ($R \geq 40$).

Изучение процессов, происходящих при нагревании высушенных гелей, методом ДТА показало, что удаление кристаллогидратной воды и спирта происходит в интервале 100–140 ºС, при температурах 250–350 ºС наблюдается разложение нитрата иттрия.

Полученные данные ДСК и РФА (рис. 3, табл. 2) по исследованию процесса фазообразования, происходящего при высокотемпературной термообработке кальцинированных гелей, подтверждают, что применение золь-гель технологии позволяет снизить температуру кристаллизации и стеклообразования иттрийалюмосиликатных составов до 1200–1300 ºС и 1400–1550 ºС, соответственно. При традиционных методах синтеза эти температуры составляют порядка 1600–1700 ºС.

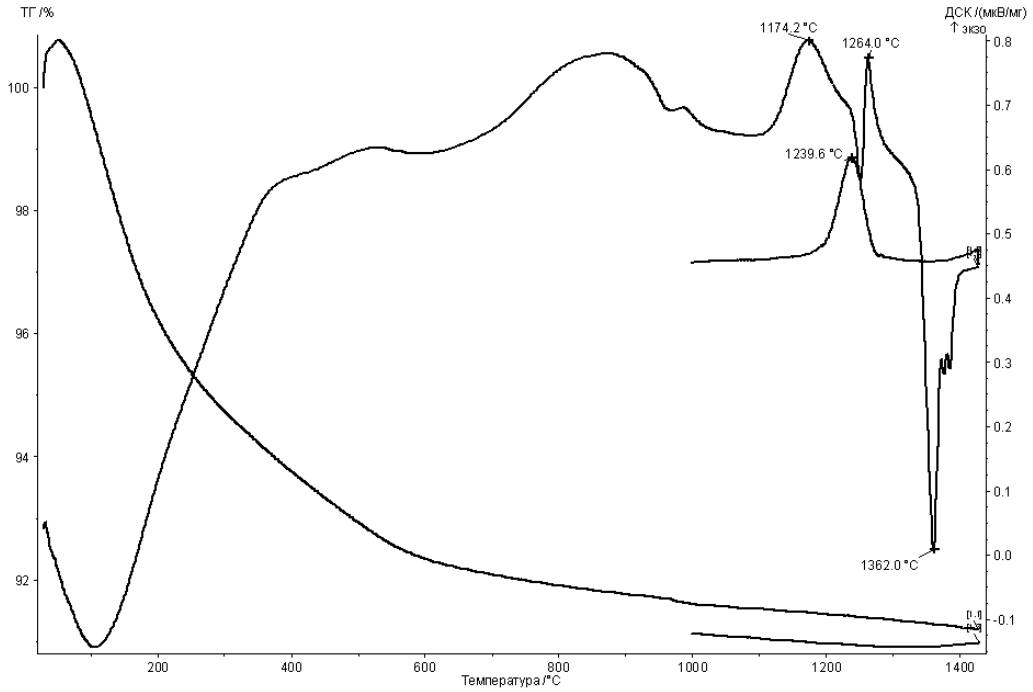


Рис. 3. Кривая ДСК кальцинированного геля иттрийалюмосиликатного состава, снятая в режиме нагрева и охлаждения

Таблица 2

Характер кристаллизации гелей системы Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 при термообработке в интервале температур 1000–1400 ºС

Содержание Y_2O_3, мол.%	Температура термообработки, ºС		
	1000	1200	1400
8,2	Аморфная фаза, $\alpha - Y_2Si_2O_7$	$\beta - Y_2Si_2O_7$, Y_2SiO_5	$\delta - Y_2Si_2O_7$, Y_2SiO_5,
11,1	Аморфная фаза, $\alpha - Y_2Si_2O_7$	$\beta - Y_2Si_2O_7$, Y_2SiO_5, $Al_6Si_2O_{13}$	$\gamma - Y_2Si_2O_7$, Y_2SiO_5, стеклофаза
30,0	$\beta - Y_2Si_2O_7$	$\beta - Y_2Si_2O_7$, Y_2SiO_5	$\gamma - Y_2Si_2O_7$, Y_2SiO_5, $Y_3Al_5O_{12}$

При термообработке кальцинированных гелей выделяются различные виды иттриевых силикатов. Для получения защитного стеклокристаллического покрытия предпочтительными являются составы с доминирующей кристаллической фазой – $Y_2Si_2O_7$, которая в наибольшей степени отвечает требованиям, предъявляемым к покрытиям: имеет достаточно высокую температуру плавления, ее ТКЛР близок к ТКЛР карбида кремния. Кроме того силикат иттрия $Y_2Si_2O_7$ обладает хорошим сопротивлением эрозии и пониженной кислородной проницаемостью при высоких температурах, что обусловливает его использование при получении защитных покрытий [5, 6].

Согласно данным [9], для составов, содержащих Y_2O_3 в пределах 10,0–20,0 мол.%, в диапазоне температур 1000–1300 ºС характерно образование фазы дисиликата иттрия $Y_2Si_2O_7$ в нескольких полиморфных формах: низкотем-

пературной α-$Y_2Si_2O_7$ и высокотемпературных β-, γ- и δ-модификациях. $Y_2Si_2O_7$ является тугоплавким соединением, устойчивым в окислительной атмосфере. Наиболее высокотемпературной формой является γ-модификация $Y_2Si_2O_7$, устойчивая в области температур 1445–1535 ºС и имеющая низкий ТКЛР ($3.9\cdot10^{-6}$/K в интервале температур 200–1300 ºС) и низкую теплопроводность(<3.0 Вт/м·К при температуре выше 300 ºС). Кроме того, эта модификация позволяет предотвратить воздействие щелочей и влажной атмосферы на SiC [7, 8].

С использованием метода дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) был выбран двухступенчатый режим термообработки покрытий с выдержкой при температуре растекания, охлаждением до температуры кристаллизации и дальнейшей выдержкой при этой температуре. Данные ДСК представлены на рис. 3.

Покрытия наносились на образцы плотно спеченного кристаллического полированного SiC: класс шероховатости по ГОСТ 2789–73 – 12а, открытая пористость – 0,3 %. Покрытия наносили методом окунания в раствор. Каждый слой подвергался сушке при температуре 70 ºС. Затем подложки с покрытиями подвергались двухступенчатой термообработке – выдержке в течение 30 минут при температуре растекания и выдержке при температуре кристаллизации в течение 90 минут. Температуры термообработки выбирались на основе данных ДСК.

Оценка внешнего вида покрытий проводилась визуально, а также с применением оптической и атомно-силовой микроскопии. Согласно полученным данным, покрытие хорошо растекается по подложке, имеет сплошной характер и кристаллическую природу.

Сцепление покрытия с подложкой было изучено с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа. На рис. 4 представлен снимок СЭМ поперечного сечения подложки из карбида кремния с покрытием.

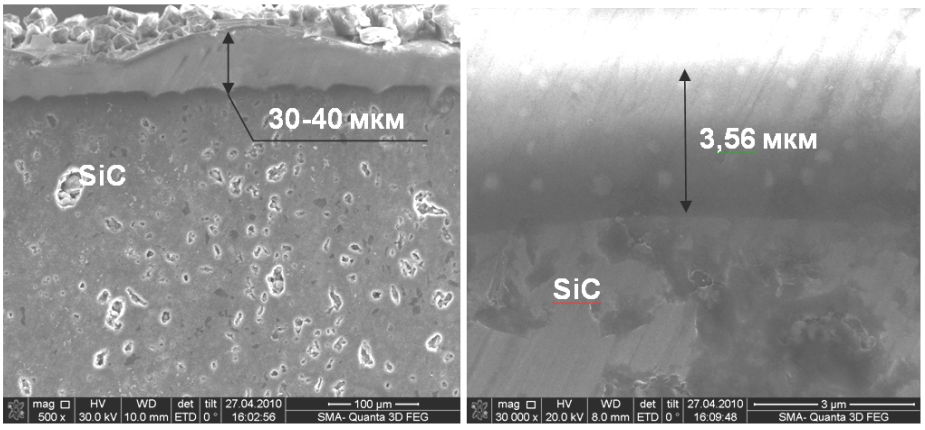


Рис. 4. СЭМ подложки из карбида кремния с покрытием

На микрофотографии видно взаимодействие материала покрытия с SiC и образование промежуточного слоя, толщина которого составила порядка 3,5 мкм. Данные рентгеноспектрального микроанализа показали, что от покрытия к подложке идет уменьшение концентрации основных компонентов покрытия: Y, Al, O.

Испытания подложек с покрытиями проводили в воздушной среде при температурах 1550 ºС (1–3 часа) и 1600 ºС (1 час). Данные приведены на рис. 5.

Защитные свойства определяли по изменению массы до и после термообработки – для подложек с пятью слоями покрытий масса образцов оставалась неизменной после термообработки в течение трех часов при 1550 ºС и в течение 1 часа при 1600 ºС. Образцы же с одним и тремя слоями покрытия так же, как и подложка без покрытия претерпели увеличение

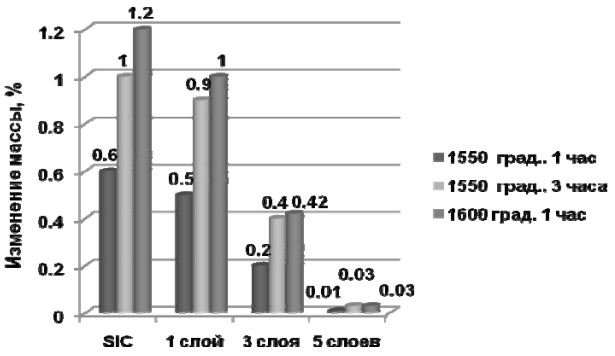


Рис. 5. Влияние высокотемпературной термообработки на изменение массы образцов с покрытием

массы после испытаний, что, по-видимому, связано с образованием SiO_2.

Таким образом, в данном исследовании отработана методика приготовления и нанесения покрытий в системе Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 с использованием золь-гель технологии, позволяющей снизить температуры синтеза высокотемпературных кристаллических фаз. Проведенные испытания подложек с разным количеством слоев покрытия показали возможность применения иттрийалюмосиликатных составов в качестве защитных покрытий для материалов на основе карбида кремния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Миронов, В. В.* Экспериментальные исследования работоспособности тонкостенных неохлаждаемых сопел ЖРД из углеродных композиционных материалов / В. В. Миронов, Ю. М. Кочетков, В. С. Введенский и др. // Авиакосмическая техника и технология. – 2001. – № 3. – С. 55–61.

2. *Krenkel, W*. C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems / W. Krenkel, F. Berndt // Materials Science and Engineering A. – 2005. – V. 412. – № 1–2. – P. 177–181.

3. *Westwood*, *M. E.* Oxidation Protection of Ceramic Composites with Carbon Fibre Reinforsment / M. E. Westwood, F. H. Hayes, R. J. Day, R. Taylor // J. Mater. Sci. – 1996. – V. 31. – P. 1389–1397.

4. *Jacobson N. S.* Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments / N. S. Jacobson // J. Eur. Ceram. Soc. – 1993. – V. 76. – P. 3–28.

5. *Fukuda, K.* Thermal Expansion of δ–Yttrium Disilicate / K. Fukuda, H. Matsubara // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – V. 87. – № 1. – P. 89–92.

6. *Aparacio, M*. Yttrium silicate Coatings for Oxidation Protection of Carbon-silicon Carbide Composites / M. Aparacio, A. Duran // J. Amer. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83. – № 6. – P. 1351–1355.

7. *Kolitsch, U*. Phase equilibria and crystal chemistry in the Y_2O_3–Al_2O_3–SiO_2 system / U. Kolitsch, H. J. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger // J. of Materials Research. – 1999. – V. 14. – № 2. – P. 447–455.

8. *Sun, Z.* Kinetics and Mechanism of Hot Corrosion of γ-Y2Si2O7 in Thin-Film Na_2SO_4 Molten Salt / Z. Sun, M. Li, Y. Zhou // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – V. 91. – № 7. – P. 2236–2242.

9. *Саркисов, П. Д.* Процессы структурообразования при получении иттрийсиликатных материалов золь-гель методом / П. Д. Саркисов, Л. А. Орлова, Н. В. Попович, Ю. Е. Ананьева // Стекло и керамика. – 2007. – № 1. – С. 3–6.

N. V. Popovich, L. A. Orlova, Yu. E. Ananieva, A. S. Chaynikova

LOW TEMPERATURE SINTHESIS OF COATINGS IN SYSTEM Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2

Russian Chemical-Technological University after D. I. Mendeleyev (Moscow)

Absract. In the course of the work with purpose of the obtaining by sol-gel method protective high-temperature coatings of Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 system technique of the preparation film-formation solution was perfected, influence of the components ratio in initial solution on physic-chemical characteristics of solutions, gels and sintered materials was studied, phase formations were studied. Application capability of this coatings to protective SiC materials at high temperature was investigated.

Keyworlds: yttrium-alumosilicate system, protective coating, silicon carbide.

УДК 678.684.82.04

И. А. Новаков, А. В. Нистратов, В. П. Медведев, Д. В. Пыльнов, В. Б. Агаева, С. Ю. Гугина, Е. Н. Титова

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ АМИННОГО ОТВЕРДИТЕЛЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ И 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА – ФОРПОЛИМЕРА МАРКИ «ТРИФОР-М»*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: nistratov@vstu.ru

Впервые установлены особенности влияния рецептурных факторов на структуру, физико-механические, динамические упруго-гистерезисные и релаксационные свойства материалов на основе форполимера марки “Трифор-М”. Выявлено, что оптимальным уровнем свойств обладают материалы, полученные при соотношении $NCO / NH_2 = 1$.

Ключевые слова: полиуретан, олигомерные композиции, форполимер.

В настоящее время литьевые композиции на основе жидких каучуков широко применяются для устройства синтетических эластичных покрытий [1–5]. К свойствам покрытий различного назначения (тренировочные, прыжковые, игровые и т. д.) наряду с высоким комплексом физико-механических показателей предъявляются специальные требования, которые могут быть удовлетворены при оценке качества по-

* Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ МК 983,2010,3 от 28 июня 2010 года.

крытий с учетом упругости и вязкости материала. В работах [6, 7] исследованы закономерности влияния отверждающей системы на динамические, упруго-гистерезисные и релаксационные свойства эластомеров на основе олигодиенуретанэпоксидного каучука ПДИ-3АК и сформулированы научные принципы построения рецептур композиций для покрытий с заданными свойствами. Кроме того, в работе [8] приводятся экспериментальные данные, посвященные совмещенным системам, на основе олигодиендиола марки «Krasol LBH-3000», модифицированным форполимером марки «Трифор-М» в присутствии ароматического диамина марки «Ethacure 300». Однако эти закономерности не могут быть использованы при разработке рецептур композиций на основе форполимера (на основе простого полиэфира) марки «Трифор-М» ввиду того, что механизмы отверждения макродиизоцианатов, олигодиенуретанэпоксидов и олигодиендиолов кардинально различаются. В научно-технических источниках практически отсутствует информация о закономерностях влияния отверждающей системы на динамические свойства покрытий на основе форполимера марки «Трифор-М». В связи с широким практическим применением форполимеров в производстве полимерных композиций, такие данные необходимы для разработки подходов к регулированию динамических свойств покрытий на их основе.

Целью работы является исследование влияния содержания аминного отвердителя марки «Ethacure 300» на структуру, физико-механические и динамические свойства полиуретанов.

Базовым объектом исследований являлся изоцианатный форполимер «Трифор-М» (ТУ 2294-001-78523928–2005). Форполимер представляет собой продукт взаимодействия полиоксипропиленгликоля и 2,4-толуилендиизоцианата (соотношение 1:2). Содержание изоцианатных групп 1,8–2,1 %. Отверждение форполимера проводилось аминным отвердителем марки «Ethacure 300», который представляет собой смесь изомеров 3,5-диметилтио-2,6-толуилендиамина и 3,5-диметилтио-2,4-толуилендиамина. Молекулярная масса 214. Плотность при 20 ºС 1,208 г/см^3. Отверждение композиций проводили в присутствии катализатора – дибутилдилаурината олова (ДБДЛО) в виде 2,5 %-ного раствора в уайт-спирите (табл. 1).

Оценку физико-механических свойств отвержденных материалов проводили в соответствии с известными методиками: условную прочность

Таблица 1

Рецептуры композиций на основе форполимера марки «Трифор-М»

Ингредиенты композиции	Отношение NCO / NH_2, (моль / моль)						
	0.75	0.9	1.0	1.25	1.5	1.75	2.0
	Содержание ингредиентов, масс.ч.						
Трифор-М	100	100	100	100	100	100	100
Ethacure 300	8,5	7,1	6,4	5,1	4,2	3.6	3.2
ДБДЛО	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02

при растяжении, относительное удлинение при разрыве, сопротивление раздиру – по ГОСТ 21751–76 на образцах типа I толщиной 2 мм. Твердость материалов определялась по ГОСТ 263–75. Эластичность по отскоку определялась на маятниковом эластометре (прибор типа Шоба). Динамические свойства резин определяли методом ударного сжатия. Этот метод позволяет определить динамический модуль упругости ($G^{'}$) и тангенс угла механических потерь tg (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 [9]. Для оценки временных характеристик проявления усилий ответных реакций покрытия использовали соотношение времен релаксации ($\tau_р$) и нагружения ($\tau_н$) при ударе $\tau_р/\tau_н$. Время релаксации вычисляли по описанной методике [9, 10].

Параметры пространственной сетки полиуретанов определяли по уравнению Клаффа-Глединга [11]:

$$\frac{\gamma_e}{\gamma} = \frac{h_0 \times S}{3 \times A_0 \times R \times T} = \frac{\rho}{M_C}, \qquad (1)$$

где A_0 – площадь поперечного сечения образца; R – газовая постоянная; h_0 – высота недеформированного ненабухшего образца; S – наклон прямой, описывающей зависимость деформации от нагрузки; M_c – молекулярная масса отрезка цепи между узлами сетки; ρ – плотность полимера; γ_e/γ – концентрация эффективносшитых цепей в единице объема.

Все эксперименты проводились при температуре 23±2 ºС.

Учитывая, что в структурированных полиуретанах кроме химических поперечных связей возможно переплетение цепей, важен был правильный подбор растворителя для изучения набухания полимеров. Из использованных растворителей оптимальными свойствами по отношению к исследуемым полиуретанам обла-

дает толуол. Так, обнаружено, что набухание материалов в толуоле обратимо, а спектральные исследования позволили выявить отсутствие взаимодействий между растворителем и реакционноспособными центрами полиуретана.

Выявлено, что при уменьшении содержания «Ethacure 300» в объеме композиции максимальная концентрация эффективно сшитых цепей наблюдается при соотношении реакционноспособных групп NCO / NH_2 = 1 (рис. 1).

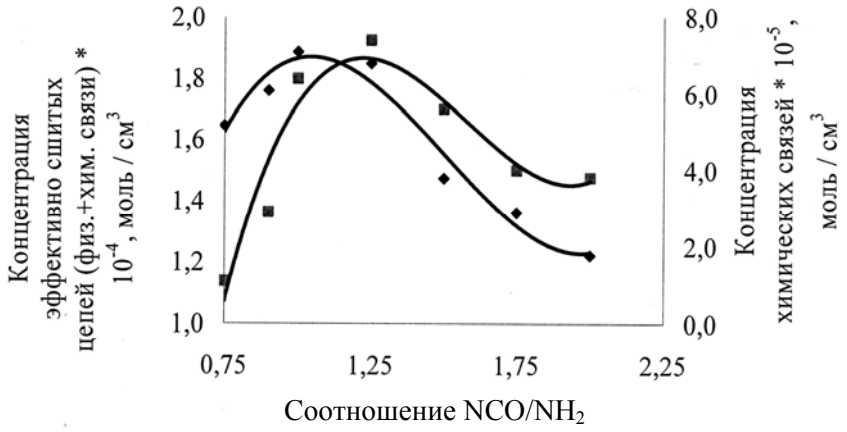


Рис. 1. Зависимость концентрации эффективно сшитых цепей (сумма физ. и хим. связей) и концентрации химических связей от соотношения NCO / NH_2

То же отмечается для зависимости молекулярной массы отрезка цепи между узлами сетки от соотношения NCO / NH_2.

Данные по упруго-прочностным свойствам (рис. 2) хорошо коррелируют со значениями параметров структуры пространственной сетки эластомеров. С увеличением расстояния между поперечными сшивками наблюдается закономерное падение твердости материалов. Наблюдаемые максимумы на приведенных графических зависимостях соответствуют соотношению NCO / NH_2 = 1. Отклонение от этого соот-

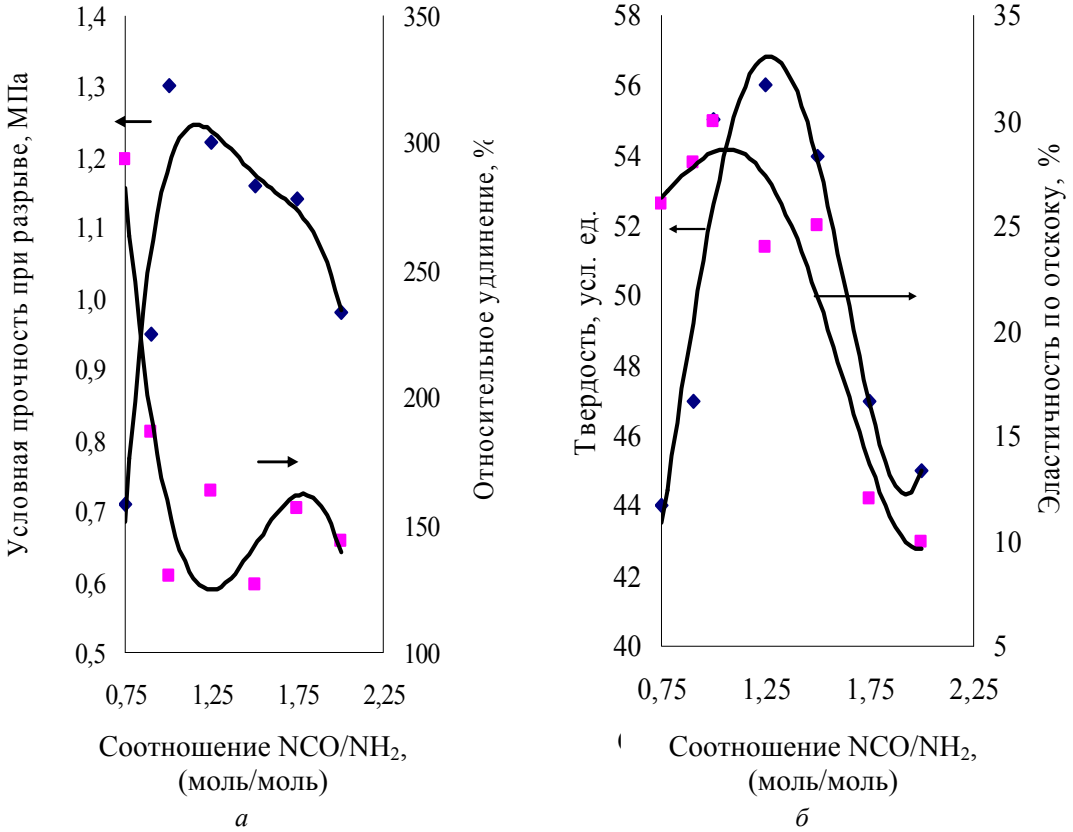


Рис. 2. Зависимость физико-механических свойств эластомеров от соотношения NCO / NH_2

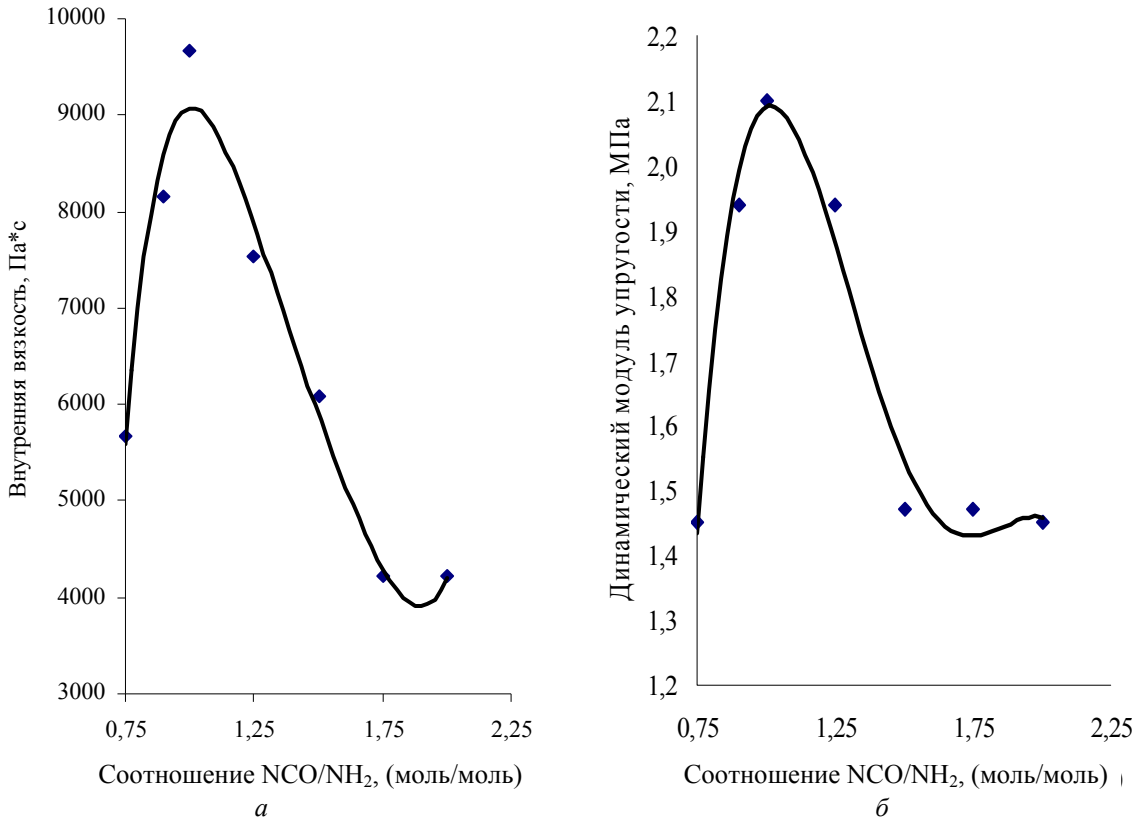


Рис. 3. Зависимость внутренней вязкости (*а*) и динамического модуля упругости (*б*) от соотношения NCO / NH_2

ношения приводит, как и ожидалось, к снижению показателей. Следует отметить, что отвержденные эластомеры имеют довольно большие значения относительного удлинения, что раскрывает широкие возможности наполнения материалов. Кроме того, при уменьшении содержания аминного отвердителя в композиции наблюдается монотонное снижение показателя сопротивления раздиру.

Взаимодействие элементов в системе «человек – эластичная опора» включает две фазы: амортизация и отталкивание. В первой фазе происходит накопление механической энергии, во второй – ее возврат. Материал покрытия должен обеспечивать оптимальное энергетическое взаимодействие в системе «опора – нога», характеризуемое синхронностью процессов проявления упругой реакции покрытия и отталкивания опорной ноги от покрытия [1, 9–13].

Выявлено, что уменьшение количества аминного отвердителя марки «Ethacure 300» в составе композиций приводит к тому, что значения параметра внутренней вязкости полимера и динамического модуля упругости покрытия, являющегося удельной величиной опорной реакции спортивного покрытия (рис. 3), имеют максимальные значения при соотношении реакционноспособных групп (NCO / NH_2 = 1).

Характер кривой зависимости декремента затухания колебательной системы «образец–боек» от величины соотношения NCO / NH_2 аналогичен зависимости для тангенса угла механических потерь (рис. 4, *а*).

Учитывая, что угол сдвига фаз φ характеризует соотношение диссипированной и потенциальной энергии упруго деформированного образца, можно сделать вывод о снижении внутреннего трения в полимере со снижением степени сшивания эластомеров. Как видно из рис. 3 и 4, *б*, для зависимостей внутренней вязкости, динамического модуля упругости, величины $\tau_р/\tau_н$ от соотношения NCO / NH_2 наблюдается общая закономерность. Показатель $\tau_р/\tau_н$ обладает высокой информативностью в отношении своевременности проявления опорной реакции покрытия [9, 10]. Так, при $\tau_р/\tau_н > 1$ высокоэластическая деформация не успевает развиться, то есть опорная реакция покрытия под воздействием ноги спортсмена будет проявляться преждевременно, что может вызывать возникновение травм. При $\tau_р/\tau_н = 1$ достигается оптимальное соотношение между энергией деформации при нагружении и энергией релаксационного процесса, способствующее достижению высоких спортив-

ных результатов. В случае $\tau_р/\tau_н < 1$, что соответствует значениям для исследованных образцов, высокоэластическая деформация успевает развиться при любом времени воздействия нагрузки, что не способствует достижению высоких результатов в беге или в прыжковых видах спорта из-за поглощения энергии, однако не вызывает травм опорно-двигательного аппарата человека (ОДА). Такие покрытия могут использоваться в качестве тренировочных.

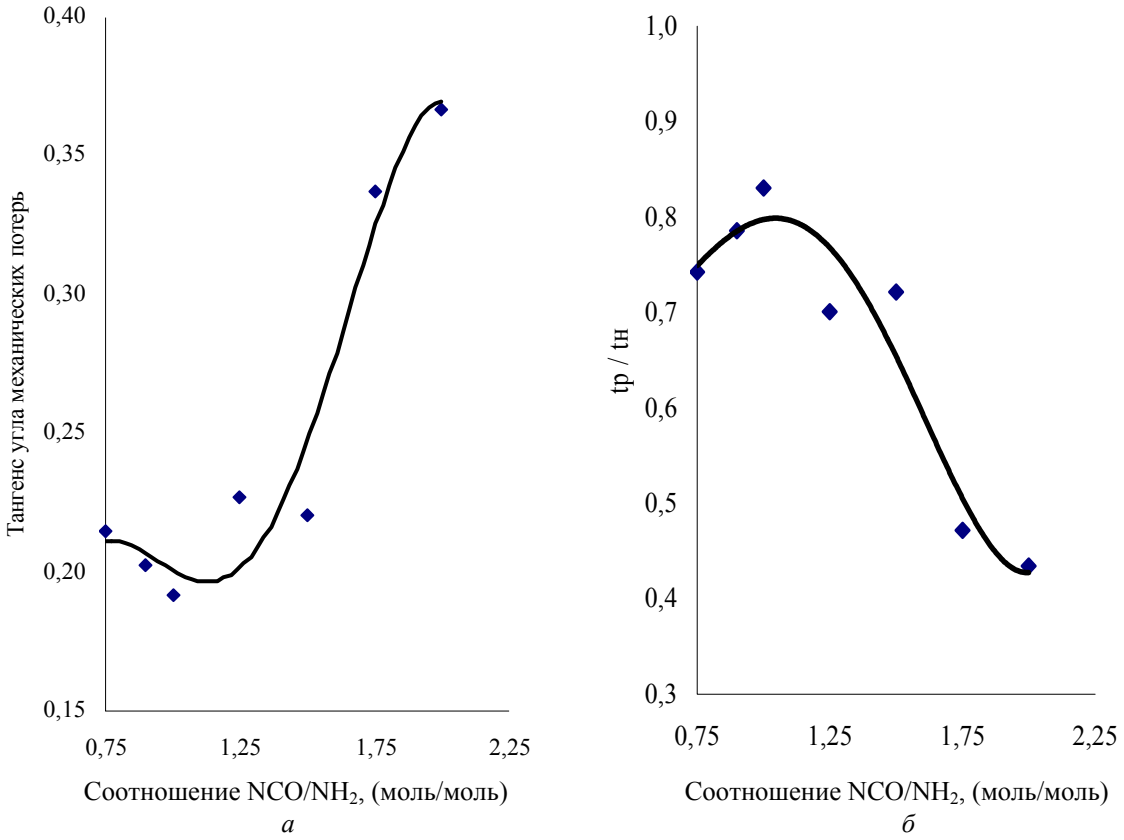


Рис. 4. Зависимость тангенса угла механических потерь tg(φ) (*а*) и отношения времени релаксации к времени динамического нагружения $\tau_р/\tau_н$ (*б*) от соотношения NCO / NH_2

Как видно из рис. 5, наибольшее значение энергии активации релаксационного процесса соответствует максимальной плотности сшивания. С увеличением до определенных пределов содержания линейных макромолекул, в результате увеличения концентрации изоцианатного

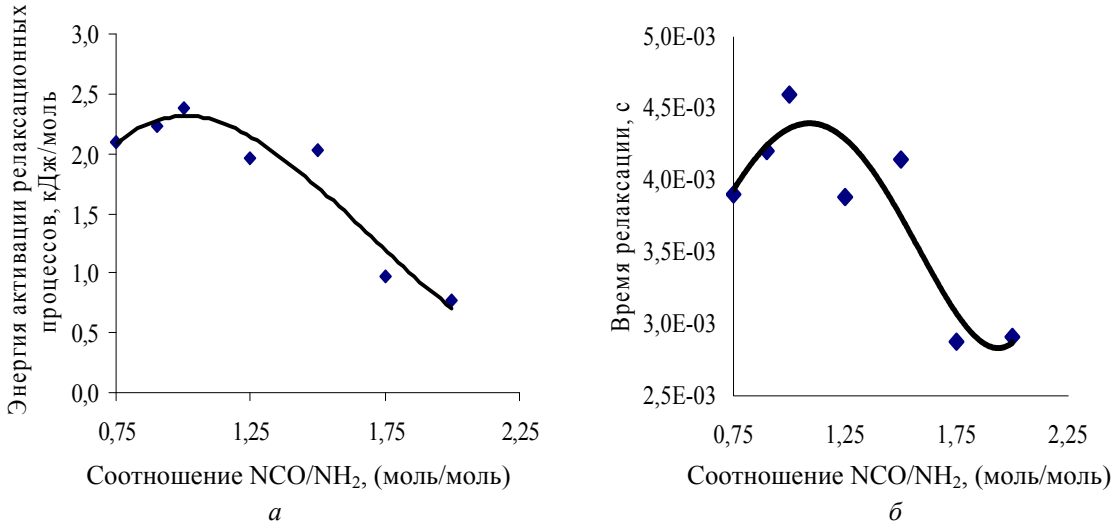


Рис. 5. Зависимость энергии активации релаксационных процессов (*а*) и времени релаксации (*б*) от соотношения NCO / NH_2

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±2 ºС), происходит обычно в полимерах с малой скоростью, кроме того, энергия химических связей на порядок выше энергии межмолекулярного взаимодействия.

Согласно известным представлениям [9–13], к спортивным покрытиям предъявляются следующие требования, представленные в табл. 2.

Таблица 2

Оптимальные показатели свойств спортивных покрытий [9–13]

Назначение покрытия	Показатели свойств покрытий							
	Основных			Вспомогательных				
	Динамический модуль упругости, МПа	Тангенс угла механических потерь	Отношение τр / τн	Твердость по Шор А, усл. ед.	Усл. прочн. при разрыве, МПа	Отн. удл., %	Эластичность по отск., %	Декремент затухания колебательной системы, с-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

Анализ экспериментальных и приведенных табличных данных позволил предположить о том, что в исследованном интервале соотношения реакционноспособных групп (NCO / NH_2 = 0,75÷2,0) (варьировалось содержание «Ethacure 300») возможно получение тренировочных покрытий, обеспечивающих только травмобезопасность при взаимодействие опорно-двигательного аппарата (ОДА) человека с эластичной опорой. Использовать материалы на основе форполимера «Трифор-М» для соревновательных покрытий, способствующих достижению высоких спортивных результатов, нецелесообразно.

Таким образом, установлены особенности влияния содержания аминного отвердителя на структуру, физико-механические, динамические и релаксационные свойства материалов на основе форполимера марки «Трифор-М». Показано, что данные материалы можно рекомендовать для применения в качестве тренировочных спортивных покрытий.

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; опубл. 27.08.2008. – Бюл. № 24. ВолгГТУ. – 2008.

4. А.с. № 1919278 РФ, МПК 5 С 09 D 115 / 00. Композиция для покрытия спортивных площадок / В. В. Лукьяничев, В. П. Медведев, А. М. Огрель; ВолгПИ. – 1993.

5. *Новаков, И. А.* 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. – С. 135–137.

6. *Медведев, В. П.* Влияние некоторых рецептурных факторов на динамические свойства эластомеров из литьевых 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 литьевых 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. *Новаков, И. А.* Особенности влияния некоторых рецептурных факторов на физико-механические и динамические свойства полиуретанов на основе олигомерных

композиций / И. А. Новаков, А. В. Нистратов, В. П. Медведев, Д. В. Пыльнов, В. А. Лукасик, П. Н. Лымарева, Е. Н. Титова, С. Ю. Гугина // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. ст. № 2 (62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – С. 102–111. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 7).

9. *Ремнев, В. Д.* Теоретическое и экспериментальное исследование техники бега по синтетическим покрытиям дорожек стадионов и манежей: дисс. ... канд. техн. наук / В. Д. Ремнев // Защищена 17.05.74. – Л.: ГЛОИФК, 1974.

10. *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.

11. *Gluff, F. S.* A new method for measuring the dergee of crosslinking in elastomers / F. S. Gluff, B. K. Gladding, R. Pariser // Polymer Science. Series C. – 1960. – Vol. 45. – № 6. – P. 351–345.

12. *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.

13. *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.

I. A. Novakov, A. V. Nistratov, V. P. Medvedev, D. V. Pylnov, V. B. Agayeva, S. J. Gugina, E. N. Titova

FEATURES OF THE INFLUENCE THE CONTENT OF AMINE CURING AGENT ON THE PHYSICO-MECHANICAL AND DYNAMIC PROPERTIES OF POLYURETHANES BASED ON THE PRODUCT OF INTERACTION POLIOKSIPROPILENGLIKOLYA AND 2,4-TOLUENEDIISOCYANATE - PREPOLYMER BRAND «TRIFOR-M»

Volgograd State Technical University

Abstract. For the first time the peculiarities of the influence of prescription factors on the structure, mechanical, dynamic, elastic-hysteresis and relaxation properties of materials based on the prepolymer brand «Trifor-M». Revealed that the optimum level of properties materials received at a ratio of NCO / NH_2 = 1.

Keywords: polyurethane oligomer compositions, the prepolymer.

УДК 66.081.6-278

Л. Н. Потехина, В. М. Седелкин, А. Н. Суркова, О. В. Пачина

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ДИАЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ФОРМОВАНИЯ ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН

Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета

Исследовано влияние бикарбоната натрия и этилового спирта на реологические, оптические и структурные свойства растворов для формования полупроницаемых мембран из диацетатов целлюлозы в ацетоне. Концентрацию бикарбоната натрия варьировали в диапазоне 0,1–0,5 % мас., а этилового спирта – 5–25 % об. Для изучения вязкости и оптического состояния раствора использовали методы вискозиметрии и спектра мутности. Получены зависимости эффективной и характеристической вязкости, числа и размеров глобул от состава растворов.

Ключевые слова: полимерные полупроницаемые мембраны, диацетат целлюлозы, вязкость, мутность формовочных растворов.

Полимерные полупроницаемые мембраны широко используются для разделения жидких и газовых смесей, в том числе для фракционирования многокомпонентных жидких сред. Эксплуатационные характеристики мембран (проницаемость и селективность) в значительной степени определяются свойствами формующих полимерных растворов.

В данной работе рассматриваются результаты исследований растворов, приготовленных из порошкообразного воздушно-сухого диацетата целлюлозы (ДАЦ) древесного происхождения. Содержание связанной уксусной кислоты составляло 54,5–55,3 %, средневязкостная молекулярная масса – $7{,}8 \cdot 10^4$, насыпная плотность – 1,31 г·см$^{-3}$. Для растворения полимера был использован ацетон квалификации ч.д.а. Для регулирования пористой структуры мембран в раствор добавляли бикарбонат натрия и этиловый спирт, которые являются эффективными порообразователями [1].

Исследованные растворы диацетата целлюлозы в ацетоне представляли собой дисперсные системы, в которых полимер сначала набухал, а затем растворялся. Механизм растворения полимера заключался в постепенном отделении молекулярных цепей друг от друга, их сольватации и переходе в объем растворителя. Форма и размеры частиц полимера, до которых он сольватировал в растворителе, зависят от природы полимера и использованного растворителя. Под природой полимера и растворителя

здесь подразумеваются прежде всего их полярности. Если полярности близки, то близки и энергии взаимодействия полимер-полимер и полимер-растворитель. Для ДАЦ и ацетона полярности близки, а дипольные моменты молекул (в дебаях) составляют соответственно 2,82 и 2,85. Поэтому ацетон является хорошим растворителем для ДАЦ. Однако, учитывая то, что ацетаты целлюлозы состоят из линейных, стержнеподобных, негибких макромолекул, их растворение может быть затруднено даже в сильно полярных растворителях. Поэтому можно предположить, что в данном случае диффузия в объеме раствора затруднена, так как полимерная цепь, в силу ее негибкости, не способна дробиться и перемещаться по частям. В растворе как промежуточная стадия появляются ассоциаты, то есть оторвавшиеся от твердого тела, но не распавшиеся на отдельные макромолекулы агрегаты цепей разных размеров. Ассоциаты в истинных растворах со временем распадаются под действием тепловых флуктуаций на макромолекулы. Макромолекулы в различных растворах могут сворачиваться в клубки (глобулы) различной формы, размеров и структуры.

При изучении реологических, оптических и структурных свойств исходных формовочных растворов авторами использованы методы вискозиметрии [2] и спектра мутности [3]. Так как все растворы полимеров являются неньютоновскими жидкостями, их вязкость зависит от приложенного напряжения. В этих растворах рост концентрации полимера вызывает степенной рост вязкости, который трудно прогнозировать теоретически. При интегральном определении вязкости ее можно представить как меру интенсивности диссипации работы, затрачиваемой на поддержание течения раствора и его необратимой деформации. Локальной характеристикой динамического состояния раствора является напряжение, которое в общем случае является тензорной величиной. При одномерном течении имеет место простой сдвиг слоев раствора и мерой сопротивления деформации является касательное напряжение трения τ. Локальной характеристикой кинематики деформирования раствора в этом случае является величина $\gamma=du/dr$, где u – скорость течения раствора, м/с; r – координата по оси, направленной перпендикулярно скорости потока, м. Зная τ и γ, вязкость раствора определится выражением $\eta= \tau/\gamma$. Исходя из этого определения вязкости, задача измерения η сводится к независимому нахождению величин τ и γ.

Для определения τ и γ в работе использовали капиллярный вискозиметр Уббелоде с висящим уровнем.

Значения вязкости, полученные на вискозиметре Уббелоде, можно считать эффективной динамической вязкостью полимерного раствора.

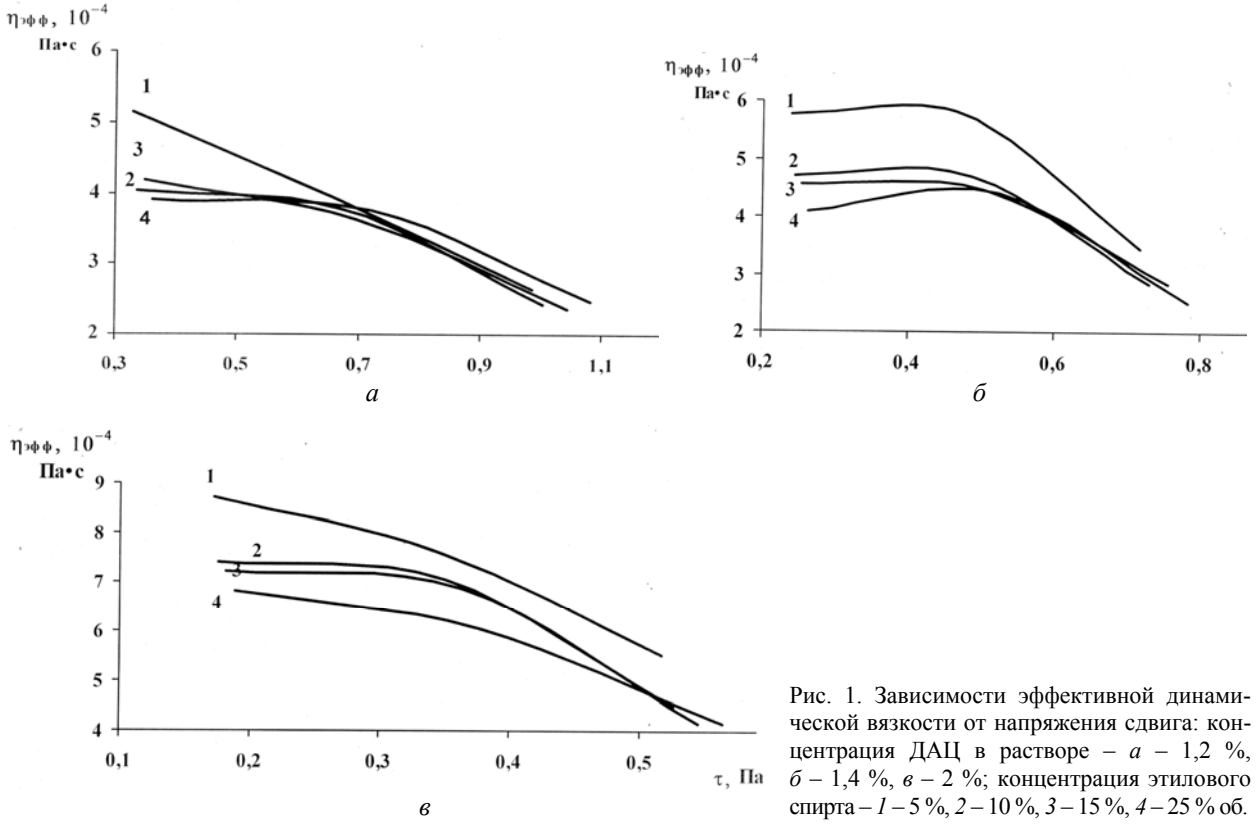


Рис. 1. Зависимости эффективной динамической вязкости от напряжения сдвига: концентрация ДАЦ в растворе – *а* – 1,2 %, *б* – 1,4 %, *в* – 2 %; концентрация этилового спирта – *1* – 5 %, *2* – 10 %, *3* – 15 %, *4* – 25 % об.

На рис. 1 приведены зависимости эффективной динамической вязкости от напряжения сдвига для растворов ДАЦ разного состава. Видно, что на величину вязкости влияет концентрация полимера, а также концентрация добавляемого в раствор этилового спирта. С ростом концентрации ДАЦ, как и ожидалось, вязкость растет. Повышение концентрации спирта приводит к падению эффективной вязкости раствора.

Кроме эффективной динамической вязкости определялась характеристическая вязкость растворов [η], которая является условным показателем, определяющим относительный прирост вязкости низкомолекулярного растворителя при растворении в нем полимера. Она вычисляется как отношение эффективной динамической вязкости полимерного раствора к эффективной динамической вязкости растворителя. Характеристическая вязкость по своему физическому смыслу является мерой дополнительных потерь энергии при течении полимерного раствора, связанных с вращением и упруговязкими деформациями макромолекул полимера в потоке.

Если η и η_0 – вязкости полимерного раствора концентрацией *c* и чистого растворителя, то величина η/η_0 является относительной вязкостью, а величина $\eta_{уд} = (\eta-\eta_0)/\eta_0$ является удельной вязкостью. Тогда характеристическую вязкость можно определить как $[\eta] = \lim\limits_{c\to 0}(\eta_{уд}/c)$. Относительная и удельная вязкости – безразмерные величины. Характеристическая вязкость имеет размерность – $см^3/г$. В экспериментах на вискозиметре Уббелоде значения η/η_0 определялись как отношение продолжительности истечения одинаковых объемов полимерного раствора и чистого растворителя через один и тот же калибровочный капилляр.

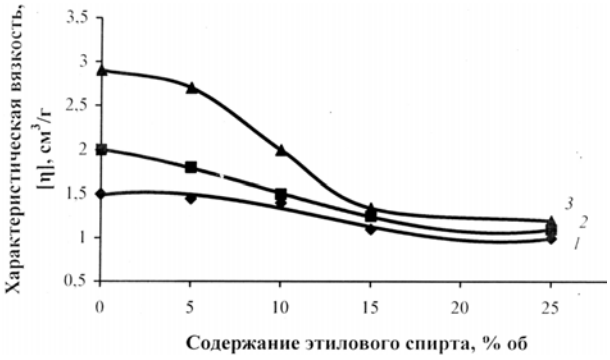


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости растворов от содержания этилового спирта:
1 – 5 %-ный раствор ДАЦ в ацетоне; *2* – 7 %-ный раствор ДАЦ в ацетоне; *3* – 10 %-ный раствор ДАЦ в ацетоне

На рис. 2 представлены зависимости характеристической вязкости для исследованных полимерных растворов.

Как видно из опытов, с увеличением содержания этилового спирта в растворе характеристическая вязкость приближается по своим значениям к вязкости растворителя, так как раствор становится все более изотропным.

При введении в раствор $NaHCO_3$ его характеристическая вязкость увеличивается. Так, при повышении содержания $NaHCO_3$ в растворе от 0,1 до 0,5 % вязкость раствора возрастает в два раза.

Метод спектра мутности позволяет определить оптическое состояние раствора, а также размеры и концентрацию глобул в нем и судить, в частности, о поведении фрагментов целлюлозы и гемицеллюлоз (ксилана, манана и т. д.), которые не подверглись ацетилированию в процессе этерификации и представляют собой кристаллические агрегаты, объединенные между собой с помощью Н-связей различных уровней энергии. Размеры и количество таких агрегатов зависят от свойств применяемых растворителей, а также от вводимых в раствор модифицирующих добавок.

Метод спектра мутности основан на измерении зависимости мутности системы α от длины волны падающего света λ в определенном интервале Δλ.

Мутность раствора α характеризует количество световой энергии, рассеянной за единицу времени одним кубическим сантиметром системы во всех направлениях.

Плавный характер функции α = α (λ) на небольшом интервале Δλ позволяет представить зависимость мутности от длины волны падающего света уравнением Ангстрема:

$$\alpha = A \cdot \lambda^{-n}.$$

Показатель степени или волновой экспонент *n* является функцией безразмерных параметров.

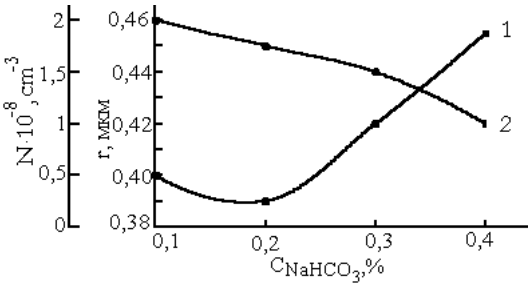


Рис. 3. Зависимость радиуса *r* (*1*) и числа *N* (*2*) глобул от содержания $NaHCO_3$ в 10 %-ном растворе ДАЦ в ацетоне

На рис. 3 приведена зависимость параметров глобул (r – средний эффективный радиус и N – число глобул в единице объема) от содержания $NaHCO_3$.

Как видно из рисунка, при увеличении содержания $NaHCO_3$ в растворах ДАЦ в ацетоне увеличиваются размеры и уменьшается число глобул, что говорит об агрегации частиц. Добавление $NaHCO_3$ ухудшает растворимость ДАЦ, растворы становятся менее однородными и изотропными, что, в конечном счете, приводит к увеличению пористости мембран.

Опыты показали, что с увеличением содержания этилового спирта заметно уменьшается мутность растворов, уменьшаются радиусы глобул и увеличивается их число в единице объема (рис. 4).

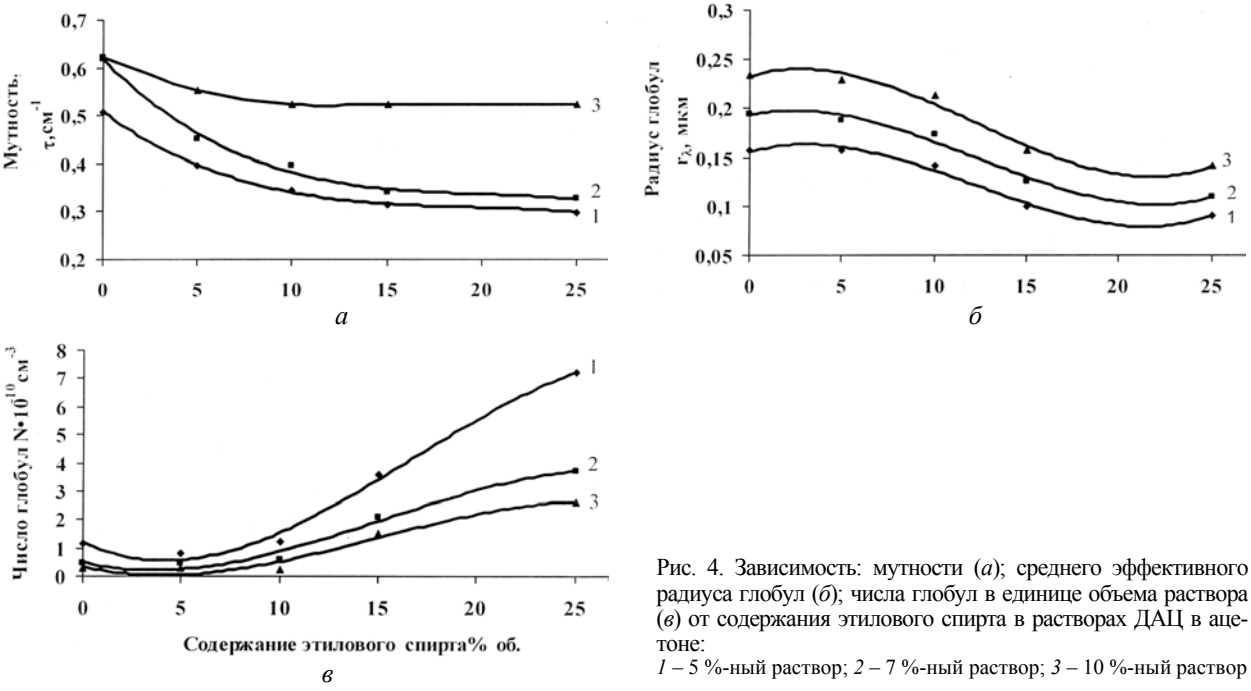


Рис. 4. Зависимость: мутности (*а*); среднего эффективного радиуса глобул (*б*); числа глобул в единице объема раствора (*в*) от содержания этилового спирта в растворах ДАЦ в ацетоне:
1 – 5 %-ный раствор; *2* – 7 %-ный раствор; *3* – 10 %-ный раствор

Наибольшие размеры глобулы имеют в 10 %-ных растворах ДАЦ в ацетоне, которые изменяются от 0,4 мкм (раствор без содержания этилового спирта) до 0,14 мкм (содержание этилового спирта 25 % об.). При уменьшении концентрации исходного раствора ДАЦ в ацетоне размеры глобул уменьшаются, и в 5 %-ных растворах они составляют примерно 0,16 мкм,а при увеличении содержания этилового спирта до 25 % об. уменьшаются до 0,09 мкм.

Введение этилового спирта в количестве от 5 до 25 % об. способствует значительной дезагрегации глобул, сопровождающейся увеличением их числа в единице объема, и позволяет регулировать пористость мембран.

Таким образом, включение в растворы ДАЦ в ацетоне различных модификаторов позволяет изменять структуру растворов, а, следовательно, менять свойства и характеристики получаемых мембран. В данном случае изменением концентрации добавляемого спирта от 5 до 25 % удавалось менять средний радиус пор в мембранах от 5 до 50 нм.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Дытнерский, Ю. И.* Мембранные процессы разделения жидких смесей / Ю. И. Дытнерский. – М.: Химия, 1975. – 230 с.

2. *Малкин, А. Я.* Диффузия и вязкость полимеров/ А. Я. Малкин. − М.: Наука, 1979. − 302 с.

3. *Кленин, В. И.* Исследование надмолекулярных частиц в растворах ацетилцеллюлозы методом спектра мутности: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.19 / В. И. Кленин. – Л., 1967.

L. N. Potehina, V. M. Sedelkin, A. N. Surkova, O. V. Pachina

RHEOLOGICAL, OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF CELLULOSE DIACETATE SOLUTIONS FOR FORMING SEMITRANSPARENT MEMBRANES

Engels Technological Institute (branch) Saratov State Technical University

Abstract. Influence of sodium bicarbonate and ethanol on rheological, optical and structural properties of solutions for forming semitransparent membranes from cellulose diacetate in acetone was investigated. Sodium bicarbonate concentration varied within the range 0.1–0,5 % and ethanol – 5–25 %(vol.). Methods of viscometry and turbidity spectrum were used for studying viscosity and solution optical state. Dependence of effective and characteristic viscosity, quantity and size of globules on solution composition was defined.

Keywords: polymeric semitransparent membranes, cellulose diacetate, viscosity, forming solutions turbidity.

УДК 547.815’295.94-38

Ю. Л. Зотов, Ю. В. Попов, Е. В. Золотарева, Е. А. Куляева

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА СТЕАРАТА СВИНЦА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: erina-elena.82@mail.ru

Приводятся результаты исследований закономерностей синтеза стеарата свинца в непылящей форме. Показано, что процесс является топохимическим, в частности, гетерогенным гетерофазным. Выявлена лимитирующая стадия процесса – стадия диффузии через слой продукта.

Ключевые слова: стабилизаторы, стеарат свинца, непылящая форма, оптимизация, топохимические процессы, лимитирующая стадия.

На кафедре ТОНС ВолгГТУ ведутся исследования по разработке многофункциональных добавок для переработки поливинилхлорида (ПВХ) в изделия различных типов [1]. Ранее запатентован [2] способ получения стабилизирующей и пластифицирующей композиции для полимеров, суть которого состоит в синтезе солей щелочноземельных металлов и высших жирных кислот в среде хлорпарафина, позволяющий получать пасты с содержанием солей до 30 % масс. В этих композициях соли металлов являются стабилизаторами, а хлорпарафин выполняет пластифицирующую функцию. Эти композиции могут быть использованы для производства мягких изделий из ПВХ, в которых велико содержание пластификаторов. Однако при получении композиций для производства жестких изделий из ПВХ требуются большее содержание солей и пониженное содержание пластификаторов. В большом числе рецептур для жестких изделий из ПВХ в качестве стабилизатора, в настоящее время, применяется стеарат свинца [3], рынок которого оценивается в 350 тыс. т в год [4]. Из указанного количества стабилизатора более 2/3 (это около 200 тыс. т в год) стеарата свинца производится в форме пылящих порошков или непрочных гранул. Это создает значительные экологические трудности при использовании и производстве указанного стабилизатора. Поэтому, в связи с тенденцией увеличения спроса и выпуска стеарата свинца в России и на растущем азиатском рынке, представляется актуальным разработка высококонцентрированной многофункциональной непылящей композиции на его основе. Такая композиция была разработана авторами как результат изучения процесса получения стеарата свинца в среде хлорпарафина ХП-30.

Проведено исследование закономерностей процесса синтеза свинецсодержащего стабилизатора. При проведении синтеза в лабораторных условиях для получения 100 г продукта общее время синтеза составляет 50 минут, температура процесса – 130–135 °С, скорость вращения лопастной мешалки – 300 об/мин. Протекание реакции контролировалось по кислотному числу реакционной массы. Очевидно, что при переходе к промышленным масштабам производства время процесса увеличится в разы.

Для установления управляющих параметров данного процесса проведено исследование закономерностей его протекания. Был проведен ряд однофакторных экспериментов, в ходе которых было установлено влияние температуры, интенсивности перемешивания и размера частиц исходного оксида свинца. Проведенные исследования показали, что скорость процесса меняется при изменении температуры, но при изменении температуры на 10 °С скорость меняется меньше чем в два раза, что позволяет утверждать, что процесс протекает не в кинетической области [6].

Особенностями процесса синтеза стеарата свинца в среде хлорпарафина является большая разница плотностей реагирующих веществ (ρ_{PbO}~13 кг/м^3; ρ_{St}~0,7 кг/м^3). Это приводит к тому, что процесс требует интенсификации перемешивания.

Наблюдалось изменение скорости процесса при изменении скорости вращения перемешивающего устройства, что говорит о значительном влиянии диффузионной составляющей. Результаты приведены в таблице.

Влияние диффузионных факторов проявляется также в обнаруженной зависимости скорости процесса от размера частиц исходного оксида свинца: при уменьшении диаметра частиц в два раза, общее время процесса сокращается в пять раз. Размер частиц определяли методом оптической микроскопии [7].

Выявленные особенности протекания реакции синтеза стеарата свинца позволяют отнести

Зависимость скорости процесса синтеза стеарата свинца от времени при различных скоростях вращения перемешивающего устройства

τ,мин	Скорость процесса, моль/л·с		
	200 об/мин	300 об/мин	500 об/мин
0	0,024	0,038	0,15
1	0,01	0,006	0,02
2	0,0022	0,0018	0,00175
5	0,0008	0,001	0,0005
10	0,0005	0,0004	0,00023
15	0,0002	0,0006	0,0001
20	0,00018	0,00013	0,00007
30	0,00011	0,00007	->0
50	->0	->0	

его к специфической группе топохимических реакций, для которых существенное значение приобретает наличие в твердом теле различного рода дефектов. Важно и то, что в случае протекания топохимических реакций процесс обычно лимитируется не столько скоростью химической реакции, сколько скоростью диффузии реагирующих молекул или ионов через слой образующегося продукта, то есть диффузионными ограничениями – доступностью реагентов к твердой поверхности с их распространением вглубь твердого тела. Полагая, что протекающие химические процессы локализованы на поверхности раздела фаз и являются многостадийными, Ерофеев для топохимических реакций предложил эмпирическое уравнение [5]:

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n) \quad \text{или} \quad -\ln(1-\alpha) = k\tau^n,$$

где α – степень превращения вещества к моменту времени τ; k – константа; n – некий параметр.

Анаморфозы кривых в координатах: $\ln\left[-\ln(1-\alpha)\right] = f(\ln\tau)$ должны быть прямыми линиями, отсекающими на оси координат значение ln$k$ (с учетом знака), а n – угловой коэффициент прямой.

Обработка экспериментальных результатов с использованием уравнения Ерофеева с высокой степенью достоверности свидетельствует (рис. 1) о возможности отнесения процесса синтеза стеарата свинца по реакции взаимодействия стеариновой кислоты с оксидом свинца в среде хлорпарафина к топохимическим реакциям, в частности, гетерогенным гетерофазным химическим процессам.

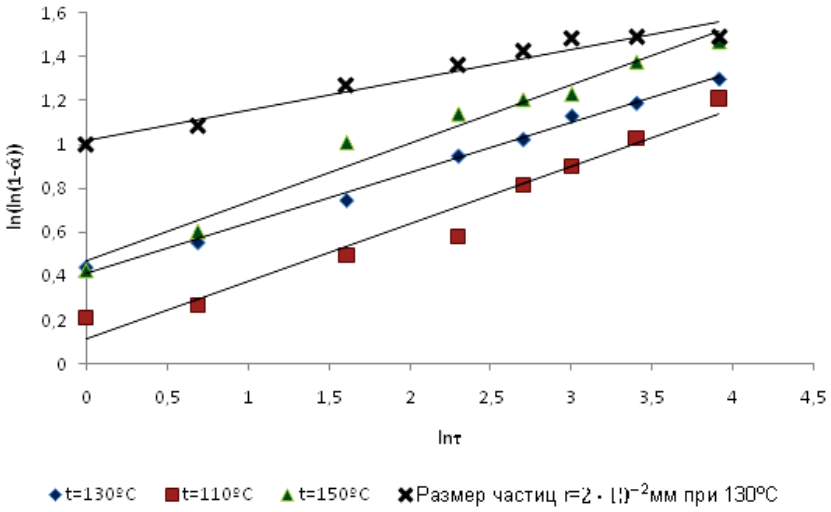


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых, рассчитанных по уравнению Ерофеева, для процесса синтеза стеарата свинца

Для установления лимитирующей стадии исследуемого процесса авторы воспользовались методом, основанным на сравнении экспериментальных и теоретических зависимостей x_B=f(τ) [6]. Теоретические зависимости x_B=f(τ) имеют вид:

для внешнедиффузионной области

$$x_B = \tau / \tau_п;$$

для кинетической области

$$x_B = 1 - (1 - \tau / \tau_п)^3;$$

для внутридиффузионной области

$$1 - \tau / \tau_п = 3(1 - x_B)^{2/3} - 2(1 - x_B),$$

где x_B – степень превращения твердого реагента; $\tau_п$ – полное время превращения твердого реагента; τ – момент времени.

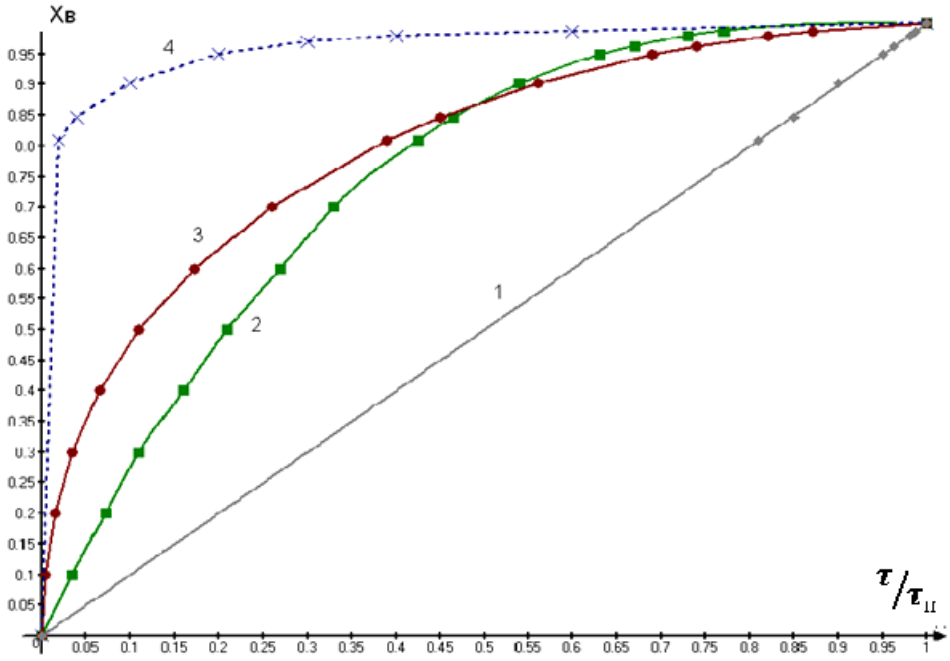


Рис. 2. График изменения степени превращения оксида свинца от $\tau/\tau_п$:
1 – скорость процесса лимитируется внешней диффузией; *2* – скорость процесса лимитируется химическим взаимодействием; *3* – скорость процесса лимитируется внутренней диффузией; *4* – экспериментальная кривая

Для построения экспериментальной кривой кислотные числа реакционной массы, которые определялись в одни и те же моменты времени для всех кинетических экспериментов, были пересчитаны в степень превращения твердого реагента. Исходя из полученных зависимостей (рис. 2), можно говорить о том, что процесс лимитируется внутренней диффузией, то есть стадией диффузии через слой продукта.

Это подтверждает также отношение полного времени исчерпания частиц исходного твердого оксида свинца при двух размерах частиц, которое соответствует квадрату отношения радиусов. Влияние различных лимитирующих стадий на полное время исчерпания твердого реагента можно показать следующими выражениями.

– для диффузии через жидкую ламинарную пленку:

$$\frac{\tau_{п2}}{\tau_{п1}} = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^{(1,5\div 2)};$$

– для диффузии через слой продукта:

$$\frac{\tau_{п2}}{\tau_{п1}} = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^{2};$$

– для химической реакции:

$$\frac{\tau_{п2}}{\tau_{п1}} = \frac{R_2}{R_1}.$$

Для изученного процесса отношение полного времени превращения твердого вещества при двух размерах частиц равняется 5, при этом радиусы твердых частиц отличались в два раза, а значит наиболее близко отношение, соответствующее диффузии через слой продукта.

Таким образом, в ходе исследований установлено, что процесс синтеза стеарата свинца взаимодействием оксида свинца и стеариновой кислоты относится к топохимическим процессам с лимитирующей стадией: диффузия через слой продукта. Учитывая все вышесказанное, оптимизацию это процесса необходимо проводить по диффузионным составляющим.

В результате исследований разработана новая стабилизирующая и пластифицирующая композиция на основе стеарата свинца в среде хлорпарафина ХП-30 с содержанием соли более 80 % масс. Композиция представляет собой твердую воскообразную пасту ($t_{пл}$ = 96 ºС), паста легко режется ножом для дозирования, не пылит. Достигнутое низкое содержание пластификатора в композиции позволяет использовать ее для получения жестких изделий из ПВХ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Но, Б. И.* Многофункциональные композиции «СИНСТАД» для полимеров. III. Стабилизация поливинилхлорида композицией «Синстад» / Б. И. Но, Ю. Л. Зотов, Т. А. Шипаева, Д. С. Климов // Пластические массы. – 1997. – № 7. – С. 25.

2. Пат. 2087460 Россия, МПК[6] С 07/41 С 08 К 5/9 Способ получения стабилизаторов «Синстад» для полимеров и его варианты / Ю. Л. Зотов, Е. В. Шишкин, Б. И. Но; Заявл. 15.05.1995; Опубл 20.08.1997.

3. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / под ред. Р. Ф. Гроссмана; пер. с англ. под ред. В. В. Гузеева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 608 с.

4. *Уилки, Ч.* Поливинилхлорид / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниэлс (ред.); пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. – 728 с.

5. *Розовский, А. Я.* Кинетика топохимических реакций / А. Я. Розовский. – М.: Химия, 1974. – С. 38–53.

6. *Кутепов, А. М.* Общая химическая технология / А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. – 3-е изд., перераб. – М.: Академкнига, 2004. – 528 с.

7. Теоретическое и практическое руководство по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы»: учеб. пособие / Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков. – 2-е изд., доп. – Волгоград, 2008. – 343 с.

J. L. Zotov, J. V. Popov, E. V. Zolotaryova, E. A. Kuljaeva

RESEARCH OF PROCESS OF SYNTHESIS OF LEAD STEARATE

The Volgograd state technical university

Abstract. Results of researches of laws of synthesis of lead stearate in not dusting form are resulted. It is shown, that process is topochemical, in particular, heterogeneous heterophase. The limiting stage of process – a diffusion stage through product bed is revealed.

Keywords: stabilizers, lead stearate, not dusting form optimisation, topochemical the processes, a limiting stage.

УДК 628.543.334

Ю. В. Шулевич, Тхуи Хыу Нгуен, М. Е. Червятина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ – ПАВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИРОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: viskositat@vstu.ru

Изучена возможность использования комплексов на основе катионных полиэлектролитов и додецилсульфата натрия для очистки жиросодержащих сточных вод. Показано, что комплекс, полученный взаимодействием поли-N,N,N,N-триметил[метакрилоилоксиэтил]-аммоний метилсульфата и додецилсульфата натрия, является наиболее эффективным реагентом и может быть использован в процессах водоочистки на предприятиях пищевой промышленности.

***Ключевые слова*:** катионные полиэлектролиты, поверхностно-активные вещества, комплексы полиэлектролит – ПАВ, флокуляция, жиросодержащие сточные воды.

Очистка сточных вод пищевых предприятий является трудоемкой задачей, потому что такие стоки представляют собой сложную дисперсную систему, содержащую эмульгированные белки, углеводы, липиды, минеральные соли, а также взвешенные вещества, имеющие органическое происхождение [1]. Решение этой задачи заключается в подборе условий и способов дестабилизации устойчивости этих систем.

Достаточно эффективным способом очистки жиросодержащих сточных вод (ЖСВ) как от белковых, так и от жировых загрязнений является метод флотации с предварительной коагуляцией белка неорганическими солями и синтетическими флокулянтами, такими как активная кремниевая кислота, полиакриламид и др. В качестве неорганических коагулянтов используют, как правило, соли железа и алюминия [2, 3]. К недостаткам этого подхода следует отнести низкую флотационную активность жиров и, как следствие, рост оптимальных концентраций реагентов [4]; содержание в очищаемой воде вторичных загрязнений в виде хлоридов и сульфатов, которые не удаляются из нее биологическими методами очистки; необходимость, в ряде случаев, подщелачивания для осуществления гидролиза коагулянта. Последнее не целесообразно, поскольку значение pH среды является строго нормируемым параметром при сбросе сточных вод в канализацию.

Эффективным подходом к очистке ЖСВ может оказаться применение комплексов катионных полиэлектролитов (ПЭ) с противоположно заряженными поверхностно-активными веществами (ПК). Сочетая свойства катионных

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-99006-р_офи) и гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (код проекта НШ-5459.2010.3).

флокулянтов и солюбилизирующую способность поверхностно-активных веществ (ПАВ), комплексы подобного типа способствуют более быстрому и полному разделению дисперсий, содержащих эмульгированные жиры [5].

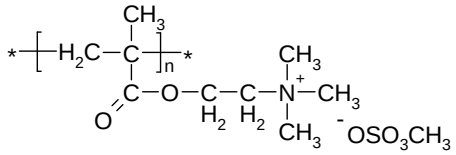
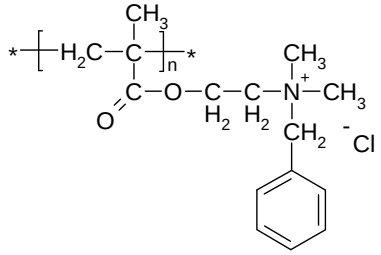
Целью данной работы является изучение флокулирующей способности ПК в отношении жиросодержащих сточных вод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали катионные ПЭ поли - N,N,N,N-триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфат (ПДМАЭМА-ДМС) и поли-[N-бензил-N,N-диметил-N-(метакрилоилоксиэтил)]аммоний хлорид (ПДМАЭМА-БХ), которые были синтезированы из соответствующих мономеров радикальной полимеризацией с использованием инициатора третбутилпероксипропанола-2 и воды в качестве растворителя. Мономеры получали путем алкилирования диметиламиноэтилметакрилата диметилсульфатом или бензилхлоридом. Исходный диметиламиноэтилметакрилат и алкилирующие агенты (диметилсульфат и бензилхлорид) производства фирмы «Aldrich» перед синтезом мономеров перегоняли под вакуумом. Синтезированные мономеры перед проведением реакции полимеризации были перекристаллизованы из ацетона. Определение среднемассовой молекулярной массы полиэлектролитов методом статического светорассеяния проводили на приборе «Photo-Cor FC» («PhotoCor», США) в лаборатории полиэлектролитов химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Ошибка в определении не превышала 15 %. Структура синтезированных ПЭ и их среднемассовые молекулярные массы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика синтезированных полиэлектролитов

Полиэлектролит	Формула элементарного звена	Среднемассовая молекулярная масса* $Mw \cdot 10^{-6}$, г/моль
ПДМАЭМА-ДМС		12,0
ПДМАЭМА-БХ		13,3

П р и м е ч а н и е . * – [NaCl] = 0,05 моль/л, t = 25 °C, λ = 632,8 нм

В качестве ПАВ использовали додецилсульфат натрия (ДДС) производства фирмы «Merck» без дополнительной очистки.

Для изучения флокулирующей способности комплекса использовали модельные ЖСВ, которые получали диспергированием печени трески в дистиллированной воде. Печень трески была выбрана на том основании, что она характеризуется высоким содержанием жирных кислот (67 %) и низким содержанием белка (2,4 %). В табл. 2 показано содержание основных жирных кислот, входящих в состав печени трески.

В модельной ЖСВ варьировали содержание жира, диспергируя в дистиллированной воде различное количество печени трески.

Минимальная концентрации ПЭ, необходимая для образования ПК, оценивалась методом турбидиметрического титрования. Для этого к пробе ЖСВ добавляли раствор ПЭ и при перемешивании добавляли порционно раствор ДДС. После каждой порции ДДС пробу перемешивали в течение двух минут, после чего измеряли оптическую плотность на фотоэлектроколориметре КФК-3.

Таблица 2

Состав и содержание жирных кислот в печени трески

Тривиальное название кислоты	Систематическое название кислоты	Количество двойных связей в молекуле кислоты	Брутто-формула	Содержание в печени трески, %
Миристиновая	Тетрадекановая	0	$C_{13}H_{27}COOH$	8
Пальмитиновая	Гексадекановая	0	$C_{15}H_{31}COOH$	17
Пальмит-олеиновая	9-гексадеценовая	1	$C_{15}H_{29}COOH$	7
Олеиновая	*цис*-9-октадеценовая	1	$C_{17}H_{33}COOH$	22
Линолевая	9,12-октадекадиеновая	2	$C_{17}H_{31}COOH$	5
Арахиновая	Эйкозановая	0	$C_{19}H_{39}COOH$	7
Гадолеиновая	9-эйкозеновая	1	$C_{19}H_{37}COOH$	
Арахидоновая	5,8,11,14-эйкозатетраеновая	4	$C_{19}H_{31}COOH$	
ЕТК	5,8,11,14,17-эйкозапентаеновая	5	$C_{20}H_{29}COOH$	10
Бегеновая	Докозановая	0	$C_{21}H_{43}COOH$	5
Эруковая	(Z)-докозе́н-13-овая кислота	1	$C_{21}H_{41}COOH$	
ДГК	Докозагексаеновая	6	$C_{21}H_{31}COOH$	6
Другие жирные кислоты				13

Для изучения влияния времени выдержки в пробы ЖСВ добавляли ПЭ и ДДС в количестве, необходимом для образования комплекса предельного состава. Сточные воды выдерживались 1–3 ч. После чего в сточную воду добавляли вторую порцию ДДС, необходимую для достижения рабочего состава комплекса. Сточные воды перемешивали в течение 15 мин и отстаивали в течение 30 мин, после чего измеряли оптическую плотность на фотоэлектроколориметре КФК-3.

Для проведения химического анализа в пробу ЖСВ добавляли ПЭ и ДДС. Причем ДДС добавляли двумя порциями с интервалом в 3 ч, после чего пробу сточной воды перемешивали, отстаивали и фильтровали.

Определение содержания жира и химического потребления кислорода (ХПК) проводили в соответствие с методиками [6, 7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ПК, образованные ионогенными ПЭ и противоположно заряженными ПАВ, интенсивно исследуют в течение последних десятилетий [8, 9]. Устойчивый интерес к таким системам обусловлен их необычными свойствами и возможностями практического применения в области экологии [10, 11], медицины и фармацевтики [12]. Использование полимерных комплексов для решения разнообразных практических задач обусловлено наличием в них мицелл ПАВ, связанных с полимерным клубком солевыми связями и обладающих значительной солюбилизирующей способностью по отношению к органическим соединениям различной природы.

ПК самопроизвольно образуются при смешении водных растворов компонентов за счет электростатического взаимодействия противоположно заряженных групп ПЭ и ПАВ, а также гидрофобных взаимодействий алифатических фрагментов ионов ПАВ, приводящих к их сегрегации и формированию мицеллярной фазы в частицах комплексов.

Связывание ионов ПАВ с ПЭ носит кооперативный характер, то есть начиная с некоторой критической концентрации агрегации ПАВ в растворе, называемой ККА, практически весь ПАВ, добавляемый в систему, связывается с ПЭ. В результате в зависимости от соотношения компонентов в системе вплоть до предельного состава реакционной среды $Z_{пред}$ (под составом реакционной среды, как правило, понимают отношение мольных концентраций ПАВ и ПЭ в системе) образуются растворимые комплексы. При этом растворимость частиц комплекса в растворе обеспечивают свободные, не связанные с ионами ПАВ участки макромолекулы. Предельный состав растворимых комплексов соответствует максимальному содержанию ПАВ в частице комплекса, сохраняющей

свою растворимость. Дальнейшее увеличение количества ПАВ в системе свыше $Z_{пред}$ приводит к фазовому разделению в системе, в результате которого в осадок выделяется нерастворимый в водных средах, как правило, стехиометричный комплекс ($Z_{стех} = 1$), а в растворе остается комплекс предельного состава. При Z=1 весь полимер оказывается связанным в нерастворимый комплекс. Общий характер взаимодействия полиэлектролита и ПАВ показан на рис. 1.

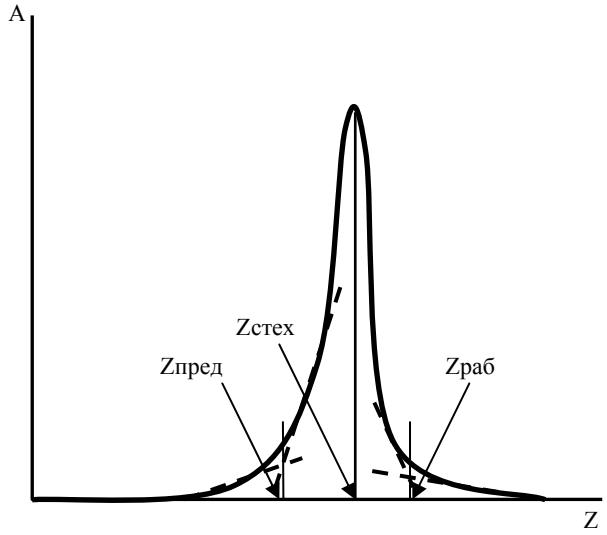


Рис. 1. Схематическое изображение изменения оптической плотности (А) от состава реакционной среды (Z) в процессе взаимодействия ПЭ с противоположно заряженным ПАВ

В ЖСВ процесс взаимодействия ПЭ с ПАВ протекает аналогично. На рис. 2 в качестве примера показано взаимодействие ПДМАЭМА-ДМС с ДДС.

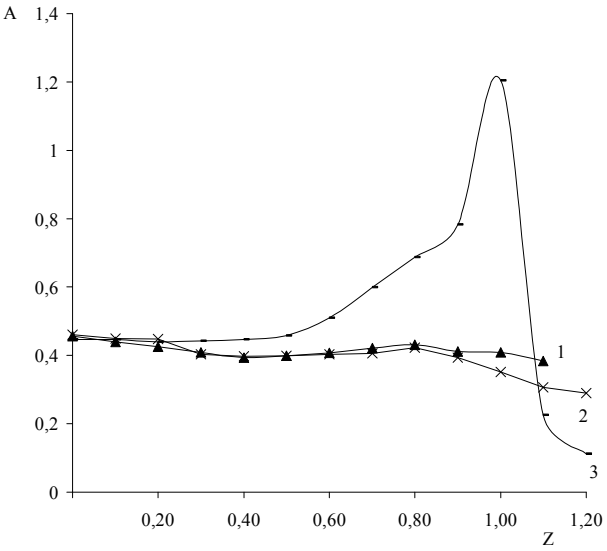


Рис. 2. Зависимость оптической плотности сточной воды (А) от состава реакционной среды (Z) на основе ПДМАЭМА-ДМС. Содержание жира в сточной воде – 95 мг/л. Концентрация ПЭ: *1* – 29 мг/л; *2* – 44 мг/л; *3* – 144 мг/л

Однако для формирования комплекса необходима некоторая концентрация ПЭ, так называемая минимальная концентрация, то есть при меньших концентрациях ПЭ формирование комплекса не наблюдается.

Поскольку в процессе очистки любых сточных вод, в том числе и жиросодержащих, необходимо достижение минимальной мутности (оптической плотности), то было введено понятие рабочего состава реакционной среды ($Z_{раб}$), который превышает значение стехиометричного состава и обеспечивает минимальную оптическую плотность сточной воды после обработки реагентами (см. рис. 1). Во всех исследованиях $Z_{раб}$ был равен 1.1–1.3.

Очистка сточных вод от жировых примесей связана с солюбилизацией примесей внутрикомплексными мицеллами, поэтому процесс очистки целесообразно проводить в два этапа. На первом этапе в сточную воду добавляются ПЭ и ПАВ в количестве, необходимом для формирования комплекса предельного состава, а на втором – оставшееся количество ПАВ, необходимое для формирования в системе стехиометричного комплекса и его полного удаления из сточной воды ($Z_{раб}$).

Данные рис. 3 показывают, что наименьшая оптическая плотность сточной воды достигается при добавлении порций ПАВ в сточную воду с интервалом в 2–3 часа.

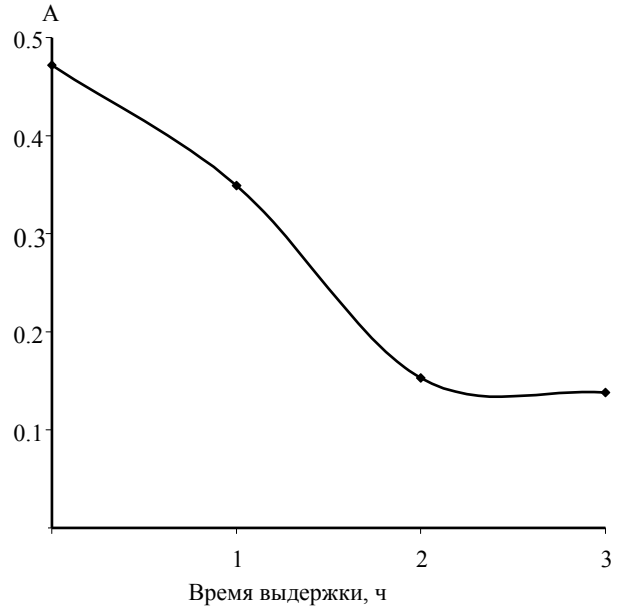


Рис. 3. Зависимость оптической плотности сточной воды (А) от времени выдержки ЖСВ между добавлениями порций ПАВ для формирования комплекса с составами $Z_{пред}$ и $Z_{раб}$. Содержание жира в сточной воде – 30 мг/л. Концентрация ПЭ – 14 мг/л

Для оценки эффективности использования комплексов ПЭ – ПАВ для очистки жиросодержащих сточных вод был проведен химический анализ сточной воды до и после ее обработки комплексами с целью определения содержания жира и ХПК, характеризующих степень очистки сточной воды.

В табл. 3 приведены данные по очистке сточных вод, полученные методами химического анализа.

Таблица 3

Результаты химического анализа ЖСВ до и после ее очистки ПК на основе исследуемых ПЭ

Характеристики исходной модельной воды		Концентрации реагентов, мг/л		Характеристики очищенной модельной воды		Степень очистки, %	
Содержание жира, мг/л	ХПК	Спэ	Спав	Содержание жира, мг/л	ХПК	по жиру	по ХПК
				Норма показателя			
				25,0	**354,0**		
ПДМАЭМА-ДМС							
47,0	530,3	34,00	37,40	12,0	171,2	74,5	67,7
		51,00	61,20	10,5	152,3	77,7	71,3
		68,00	78,20	6,3	140,7	86,6	73,5
67,5	860,7	45,33	47,60	20,4	321,2	69,8	62,7
		68,00	88,40	12,5	219,3	81,5	74,5
		90,67	111,50	4,2	183,7	93,8	78,7
81,7	970,8	45,33	49,90	28,3	436,9	65,4	55,0
		68,00	81,60	15,0	291,2	81,6	70,0
		90,67	106,10	5,8	242,7	92,9	75,0
ПДМАЭМА-БХ							
31,2	437,2	115,52	124,68	19,3	220,1	38,1	49,7
		138,62	149,62	16,5	237,4	47,1	45,7
		161,72	174,56	17	198,4	45,5	54,6
42,3	502,7	115,52	124,68	32,6	292,5	22,9	41,8
		138,62	149,62	25,5	243,7	39,7	51,5
		161,72	174,56	24	207,2	43,3	58,8
62,5	837,5	138,62	149,62	57	735,5	8,8	12,2
		184,83	199,49	44,5	427,0	28,8	49,0
		231,04	249,37	39,7	389,0	36,5	53,6

Как видно из таблицы, ПК на основе ПДМАЭМА-ДМС являются более эффективными в процессе очистки ЖСВ, чем комплексы на основе ПДМАЭМА-БХ. Его использование обеспечивает степень очистки от 65 до 94 % в зависимости от дозы реагентов и содержания жира в исходной ЖСВ. Для ПК на основе ПДМАЭМА-БХ для достижения показателей, близких к норме, требуются концентрации на порядок больше, чем для ПК на основе ПДМАЭМА-ДМС. Поскольку синтезированные ПЭ характеризуются высокой молекулярной массой, близкой по значению, столь существенную разницу в полученных результатах можно объяснить с позиции лиофилизирующей способности макромолекул. В работе [13] было показано, что химическая природа ПЭ оказывает существенное влияние на закономерности образования комплексов. В частности, для ряда катионных ПЭ было выявлено, что ПДМАЭМА-ДМС, вследствие наиболее высокой лиофилизирующей способности, характеризуется самым большим значением предельного состава. Для комплексов этого ПЭ с ДДС предельный состав равен 0,5, в то время как для двух других ПЭ, в том числе и ПДМАЭМА-БХ, предельный состав равен 0,1–0,15.

Поскольку предельный состав соответствует максимальному содержанию ионов ПАВ в частице комплекса, сохраняющей свою раство-

римость в воде, а количество солюбилизированного вещества (например, жира) зависит прямо пропорционально от количества ПАВ, то наиболее эффективным в процессе очистки ЖСВ должен быть ПК на основе ПДМАЭМА-ДМС, что и подтверждается результатами, приведенными в табл. 3.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что комплексы ПЭ – ПАВ могут быть использованы в процессе очистки жиросодержащих сточных вод. Установлено, что комплекс на основе поли-N,N,N,N-триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата (ПДМАЭМА-ДМС), вследствие наиболее высокого значения предельного состава (Z = 0,5), обусловленного высокой лиофилизирующей способностью полимерной цепи, является наиболее эффективным реагентом для очистки сточных вод. Его применение позволяет достичь степени очистки ЖСВ по жиру 65–94 %, ХПК – на 63–79 %. Полученные показатели соответствуют нормам, предъявляемым к сбросу сточных вод в городскую канализацию.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Тимофеева, С. С.* Современные методы очистки сточных вод на предприятиях пищевой промышленности / С. С. Тимофеева // Химия и технология воды. – 1993. – Т. 15. – № 7–8. – С. 571–577.

2. *Матов, Б. М.* Флотация в пищевой промышленности / Б. М. Матов. – М.: Пищевая промышленность, 1976. – 167 с.

3. *Феофанов, Ю. А.* Проблемы и задачи в сфере обеспечения населения питьевой водой / Ю. А. Феофанов // Вода и экология. Проблемы и решения. – 1999. – № 1. – С. 4–11.

4. *Степанова, Н. В.* Влияние жира на коагуляцию белка низкомолекулярными электролитами / Н. В. Степанова, И. Н. Коновалова, П. Б. Василевский, И. Г. Береза // Вода и экология. Проблемы и решения. – 2000. – № 2. – С. 46–53.

5. Пат. 2324659 РФ, МКИ[7] C 02 F 1/56 C 02 F 103/32. Способ очистки технологических вод / И. А. Новаков, Ю. В. Шулевич, О. Ю. Ковалева, А. В. Навроцкий, В. А. Навроцкий. – Заявл. 09.01.2007; опубл. 20.05.2008, Бюл. № 14.

6. ПНД Ф 14.1:2.122-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации жиров в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом – М., 1997. – 7 с.

7. ПНД Ф 14.1:2.100-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом. – М., 1997. – 23 с.

8. *Goddard, E. D.* Interaction of Surfactants with Polymers and Proteins / E. D. Goddard, K. P. Ananthapadmanabhan. – London, Tokyo: CRS Press Inc, Boca Raton, Ann Arbor, 1993. – P. 171.

9. *Lindman, B.* Interaction of Surfactants with Polymers and Proteins / B. Lindman, K. Thalberg. - London, Tokyo: CRS Press Inc, Boca Raton, Ann Arbor, 1993. – P. 203.

10. *Кабанов, В. А.* Полиэлектролиты в решении экологических проблем / В. А. Кабанов, А. Б. Зезин, В. А. Касаикин // Успехи химии. – 1991. – №. 3. – С. 595–601.

11. *Petzold, G.* Preparation and characterization of different polyelectrolyte complexes and their application as flocculants / G. Petzold, A. Nebel, H.-M. Buchhammer, K. Lunkwitz // Colloid Polymer Science. – 1998. – Vol. 276. – № 2. – P. 125–130.

12. *Кабанов, В. А.* От синтетических полиэлектролитов к полимер-субъединичным вакцинам / В. А. Кабанов // Высокомолекулярные соединения, сер. А. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 759–782.

13. *Шулевич, Ю. В.* Влияние лиофилизирующей способности полимерной цепи на закономерности образования комплексов полиэлектролит – поверхностно-активное вещество / Ю. В. Шулевич, А. В. Навроцкий, В. Г. Скребнева, О. Ю. Ковалева, И. А. Новаков // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – Вып. 1. – С. 112–117.

Yulia V. Shulevich, Thyu Huu Nguyen, Marina Ye. Chervyatina, Alexander V. Navrotskii, Ivan A. Novakov

APPLICATION OF POLYELECTROLYTE – SURFACTANT COMPLEXES FOR THE TREATMENT OF FAT-CONTAINING WASTE WATER

Volgograd State Technical University

Abstract. Possibility of using complexes based on cationic polyelectrolytes and sodium dodecyl sulfate for purification of fat-containing wastewater was examined. It was shown that the complex based on poly-N,N,N,N-trimethyl[methacryloyloxyethyl]ammonium methyl sulfate is the most efficient reagent.

Keywords: cationic polyelectrolytes, surfactants, polyelectrolyte – surfactant complexes, flocculation, fat-containing waste water.

УДК 541.64

Ю. В. Шулевич, Тхуи Хыу Нгуен, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МАТРИЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ N,N,N,N-ТРИМЕТИЛМЕТАКРИЛОИЛОКСИЭТИЛАММОНИЙ МЕТИЛСУЛЬФАТА В МИЦЕЛЛЯРНОМ РАСТВОРЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ*

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

Изучены особенности радикальной полимеризации N,N,N,N-триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата в присутствии додецилсульфата натрия и свойства полученных полимеров. Показано, что полимеризация является альтернативным способом получения комплексов полиэлектролит – ПАВ и позволяет получать водорастворимые комплексы, значительно обогащенные ионами ПАВ, по сравнению с комплексами, образованными гомополимером.

***Ключевые слова*:** матричная полимеризация, ионогенные мономеры, поверхностно-активные вещества, комплексы полиэлектролит – ПАВ.

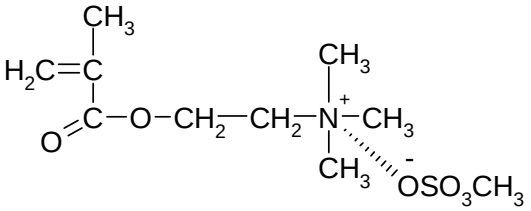
Полимерные комплексы, образованные ионогенными полиэлектролитами и противоположно заряженными ПАВ (ПК), интенсивно исследуют в течение последних десятилетий [1, 2]. Устойчивый интерес к таким системам обусловлен их необычными свойствами и возможностями практического применения в области экологии [3, 4], медицины и фармацевтики [5]. Использование полимерных комплексов для решения разнообразных практических задач обусловлено наличием в них мицелл ПАВ, связанных с полимерным клубком солевыми связями и обладающими значительной солюбилизирующей способностью по отношению к органическим соединениям различной природы. Общепринятым способом получения полимерных комплексов является смешение водных растворов полиэлектролита и ПАВ. Закономерности формирования комплексов и их свойства изучены достаточно подробно и описаны во многих работах [6–12].

В то же время для комплексов, образованных противоположно заряженными полиэлектролитами, известен и другой способ синтеза – матричная полимеризация [13, 14]. Роль матрицы в этом случае выполняют другие макромолекулы, структурно и химически комплементарные к образующемуся полимеру [14]. Однако в работе [13] показано, что матрицей могут быть высокодисперсные частицы металлов и коллоидные частицы иной природы, например, мицеллы ПАВ.

Целью настоящей работы являлось выявление особенностей формирования ПК в процессе полимеризации N,N,N,N-триметил-метакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия и изучение свойств полученных полиэлектролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N,N,N,N-триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфат (М), синтезировали путем алкилирования свежеперегнанного диметиламиноэтилметакрилата («Aldrich») диметилсульфатом («Aldrich»). В качестве растворителя использовали ацетон. Структурная формула синтезированного мономера представлена ниже.



Анионным ПАВ служил додецилсульфат натрия (ДДС) («Merck»). Полученный мономер очищали перекристаллизацией из ацетона и сушили в вакууме ($p_{ост}$ = 1,5–2,0 мм. рт. ст., T = 20 ± 0,5 °C) до постоянной массы. ДДС использовали без дополнительной очистки.

Полимеризацию осуществляли в изотермических условиях в атмосфере аргона при 30 °C в присутствии инициатора трет-бутилпероксипропанола – 2.

Для выделения полиэлектролитов из полученных комплексов водорастворимый продукт полимеризации растворяли в растворе хлорида натрия (3,5 М), отфильтровывали выделившийся ДДС, после чего раствор полимера диализовали и сушили лиофильно. Высушенные полимеры хранили в эксикаторе над P_2O_5.

Исследования методом элементного анализа проводили на приборе «Карло Эрба 1106» (Италия) в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН. Ошибка определения содержания азота и серы (в вес. %) не превышала 0,1 % от изменяемой величины.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-99006-р_офи) и гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (код проекта НШ-5459.2010.3).

Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров, определяли методом статического лазерного рассеяния света с помощью широкоуглового фотометра рассеянного лазерного света «PhotoCor FC» («PhotoCor», США) с He-Ne – лазером мощностью 10 мВт и длиной волны 630 нм в качестве источника света. Растворы перед измерениями тщательно обеспыливали путем фильтрования через мембранные фильтры «Millipore» с размером пор 0,2–0,45 мкм. Инкремент показателя преломления растворов *dn/dc* определяли с помощью дифференциального рефрактометра «Chromatix KMX-16» фирмы «Milton Roy» с He-Ne – лазером мощностью 2 мВт и длиной волны 630 нм. При измерениях *dn/dc* в качестве раствора сравнения использовали растворитель, приведенный в диализное равновесие с раствором. ММ находили методом двойной экстраполяции Зимма. Ошибка в определении ММ не превышала 15 %.

Для определения коэффициентов диффузии макромолекул использовали метод динамического светорассеяния. Автокорреляционные функции измеряли для серии концентраций каждого образца под несколькими углами рассеяния в интервале 40–140°. Из полученных зависимостей методом регуляризации или кумулянтов определяли время релаксации макромолекулы (τ) и строили зависимость $1/\tau$ от q^2, где q – волновой вектор рассеяния. Тангенс угла наклона полученных зависимостей соответствует эффективному значению коэффициента диффузии (D_z) макромолекул при определенной концентрации.

Коэффициент диффузии макромолекул $(D_z)_0$ определяли, экстраполируя концентрационную зависимость D_z на нулевую концентрацию. Гидродинамические радиусы клубков определяли по уравнению Стокса.

Для сравнения предельных составов комплексов разбавленные (0,03 %) растворы полимерных комплексов, полученных полимеризацией, или раствор гомополимера / выделенного полимера, титровали раствором ДДС, добавляя по каплям раствор ДДС известной концентрации при интенсивном перемешивании. Состав реакционной смеси Z характеризовали отношением мольной концентрации ПАВ к мольной концентрации мономерных звеньев полиэлектролита в системе. После добавления каждой порции ПАВ измеряли оптическую плотность раствора, а при длине волны 490 нм – на фотоэлектроколориметре КФК-3. Мутность растворов τ рассчитывали по формуле $\tau = 2{,}3 \times A / l$, где l – длина кюветы (см), равная 3. Считали, что максимальный состав реакционной смеси, при котором система остается прозрачной (мутность близка к нулю), соответствует предельному составу водорастворимых комплексов, отвечающему максимальному содержанию ПАВ в системе, при котором комплексы сохраняют свою растворимость в водных средах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Идея матричной полимеризации была впервые выдвинута Shwarz в 1954 г. В процессе матричной полимеризации растущая цепь макромолекулы (дочернего полимера) растет вдоль (следовательно, под контролем) цепи матрицы благодаря взаимодействию этих цепей посредством кооперативных нековалентных связей. В зависимости от энергии связей, адсорбция мономера может быть сильной, обратимой либо пренебрежимо слабой. Образование устойчивых кооперативных связей между матрицей и дочерней макромолекулой является общим свойством и признаком матричной полимеризации. Контроль матрицы проявляется во влиянии матрицы на скорость образования дочернего полимера, длину его цепей (кинетический контроль) и влиянии матрицы на химическое строение, изомерию мономерных звеньев дочерней цепи, ее состав и последовательность звеньев (структурный контроль).

В результате матричной полимеризации образуются поликомплексы, называемые также интерполимерными или полимер-полимерными комплексами. Такие поликомплексы, как правило, нерастворимы в известных органических растворителях и находят разнообразное техническое применение, например, в качестве селективных сорбентов. Поликомплексы достаточно устойчивы, и разделить их на полимерные компоненты (то есть выделить дочерний полимер, обладающий уникальной структурой) является трудоемкой задачей. Решить ее можно, только создав условия, при которых кооперативные системы межмолекулярных связей разрушаются.

Авторами было сделано предположение, что в качестве матрицы могут быть использованы мицеллы ПАВ. Продукт полимеризации в этом случае будет представлять собой готовый нанокомпозиционный материал – комплекс полиэлектролит – ПАВ. Разрушить такой комплекс на составляющие компоненты можно, создав

условия, в которых взаимодействие ПЭ – ПАВ будет невозможно, например, повысив значение ионной силы раствора до некоторого предельного значения, выше которого ПАВ становится нерастворимым и высаливается из раствора.

Ранее было показано [15], что при растворении в мицеллярном растворе ДДС мономера последний уменьшает критическую концентрацию мицеллообразования ДДС с 8 ммоль/л (для ДДС в чистой воде) до 2 ммоль/л в присутствии эквимольного количества мономера. При этом мономер не встраивается в мицеллу, а локализуется на поверхности мицелл, причем формирование внешнего мономерного слоя продолжается вплоть до пятикратного мольного избытка мономера (схема 1).

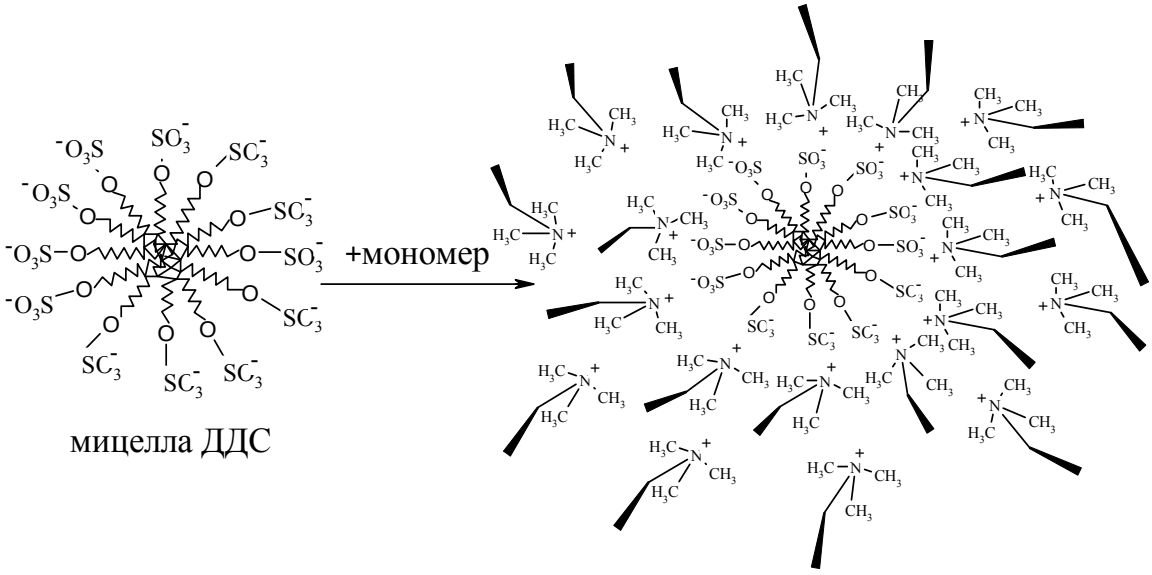


Схема 1

Полученные данные позволяют предположить, что реализация матричного механизма полимеризации возможна при определенных мольных соотношениях мономер-ПАВ, а именно: от эквимольного до пятикратного избытка мономера. Действительно, в результате полимеризации в растворе ДДС с концентрацией 0,1 моль/л и соотношениях мономер – ДДС от 1:1 до 5:1 выделяется осадок. Однако данные элементного анализа показали, что независимо от соотношения мономер – ПАВ осадок представляет собой стехиометричный комплекс ПЭ – ПАВ. Увеличение соотношения мономер – ДДС приводит к формированию гомогенных водорастворимых продуктов полимеризации (соотношение мономер – ДДС 7:1 и выше). С увеличением концентрации ПАВ область составов, при которых наблюдается формирование стехиометричного комплекса в процессе полимеризации, сужается. Так, при концентрации ДДС, равной 0,5 моль/л, формирование комплекса наблюдается только при эквимольном соотношении мономер – ДДС. Поскольку повышение концентрации ПАВ неизбежно влечет за собой повышение концентрации мономера, то формирование комплекса, по-видимому, затруднено в силу диффузионных ограничений. Формирующийся в этих условиях комплекс может представлять своеобразный блок-сополимер, в котором фрагменты, выросшие под контролем мицелл, чередуются с фрагментами, образовавшимися в растворе (схема 2).

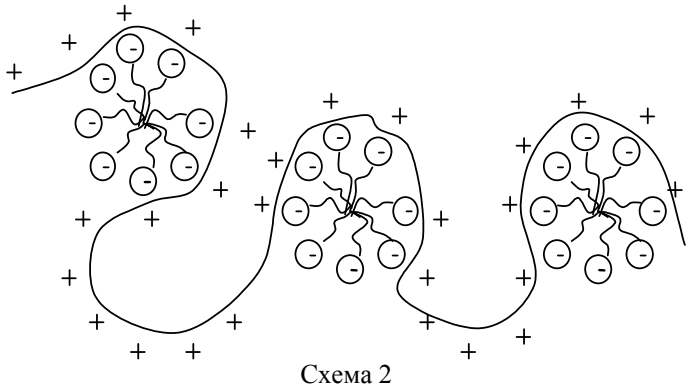
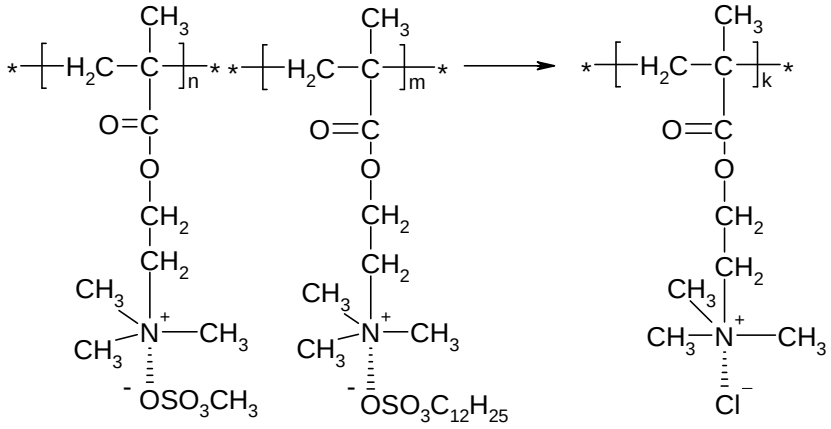


Схема 2

Для исследования молекулярно-массовых характеристик методами статического и динамического светорассеяния из водорастворимых продуктов полимеризации были выделены полимеры. По данным элементного анализа, полученные после очистки образцы полимеров не содержат серы. Это означает, что они не содержат ПАВ, причем в ходе выделения происходит количественный обмен противоионов метилсульфата на Cl^-.



где $k = n + m$

В таблице представлены среднемассовая молекулярная масса (ММ), среднеквадратичный радиус инерции (R_g), второй вириальный коэффициент (A_2), коэффициент диффузии ($(D_z)_0$) и гидродинамический радиус (R_h) полимеров, полученных при различных соотношениях М:ПАВ и концентрациях компонентов.

Как видно из приведенных данных, образцы, полученные в присутствии ПАВ, характеризуются достаточно большими ММ, причем увеличение концентрации мономера способствует росту ММ, в то время как рост относительного содержания ПАВ в полимеризационной среде при постоянной концентрации мономера приводит к некоторому уменьшению ММ образующегося полимера. Обращает на себя внимание тот факт, что полимеры, полученные в большом избытке мономера ([М]/[ПАВ]>10), а также образцы, полученные радикальной полимеризацией в отсутствие ПАВ, по-видимому, характеризуются чрезвычайно высокой полидисперсностью, так как их не удается исследовать методами светорассеяния.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученных в процессе полимеризации ДМАЭМА-ДМС в мицеллярном растворе ДДС

№	Условия синтеза полимеров		Исследование полимеров, полученных в присутствии ДДС методом светорассеяния*				
	[М], М	[ПАВ], М	M_w, г/моль	R_g, нм	A_2, см^3·моль/г^2	$(D_z)_0$, см^2/с	R_h, нм
1	2,50	0,5	$2{,}8\cdot10^6$	135	$6{,}6\cdot10^{-4}$	$5{,}81\cdot10^{-8}$	42
2	1,50		$1{,}3\cdot10^6$	86	$5{,}8\cdot10^{-4}$	$7{,}27\cdot10^{-8}$	34
3	1,50	0,25	$9{,}8\cdot10^5$	66	$5{,}6\cdot10^{-4}$	$7{,}16\cdot10^{-8}$	34
4	1,00		$4{,}8\cdot10^5$	49	$7{,}4\cdot10^{-4}$	$1{,}02\cdot10^{-7}$	24
5	2,00	0,1	$4{,}2\cdot10^{6**}$				
6	1,50		$5{,}0\cdot10^{6**}$				
7	0,70		$1{,}3\cdot10^6$	87	$8{,}9\cdot10^{-4}$	$6{,}91\cdot10^{-8}$	35

Примечание.

* По данным элементного анализа, все изученные образцы не содержат серы, то есть являются индивидуальными полимерами, не содержащими ПАВ.

** Средневязкостная молекулярная масса. Чрезвычайно высокая полидисперсность образцов не позволила исследовать образцы методом светорассеяния.

Следует отметить, что продуктами полимеризации мономера в присутствии противоположно заряженного ПАВ фактически являются комплексы полиэлектролит – ПАВ, состав которых зависит от состава полимеризационной среды. Важной характеристикой полимерного комплекса является предельный состав водорастворимых комплексов ($Z_{пред}$), который определяет верхнюю границу области существования водорастворимых комплексов. Увеличение количества ПАВ сверх $Z_{пред}$ приводит к фазовому разделению в системе, в результате которого в осадок выделяется не растворимый в водных средах, как правило, стехиометричный комплекс (Z = 1), а в растворе остается комплекс предельного состава [6].

Предельные составы комплексов на основе гомополимера, синтезированного в отсутствие ДДС (полимера, полученного обычной радикальной полимеризацией), и полимера, полученного в присутствии различных количеств ДДС, определяли методом турбидиметрического титрования. В последнем случае раствором ДДС титровали разбавленные растворы полимеров, которые уже содержали ПАВ в количестве, характеризуемом составом полимеризационной среды Z_o (Z_o равно мольному отношению ПАВ и мономера в системе, то есть для концентрации мономера 2 моль/л и концентрации ПАВ 0,5 моль/л, Z_o равно 0,25). На рис. 1, где представлены результаты турбидиметрического титрования, состав смеси Z включает суммарное количество ДДС, введенного как в полимеризационную среду, так и добавленного в систему в процессе турбидиметрического титрования.

Видно, что до определенного состава реакционной среды $Z_{пред}$ (отмечено стрелками) повышение содержания ДДС в системе не приводит к изменению мутности раствора. При увеличении Z сверх $Z_{пред}$ возрастает мутность системы вследствие образования нерастворимых комплексов. Для полимера, синтезированного в присутствии ДДС, предельный состав комплексов равен 0,85, а для полимера, полученного в отсутствие ПАВ, $Z_{пред}$ составляет 0,52. Известно, что структура частицы комплекса, как правило, содержит дефекты (свободные звенья, петли, концы цепей и линейные свободные фрагменты). Дефекты могут быть равновесными и неравновесными. Равновесные дефекты образуются благодаря обратимой ассоциации – диссоциации на уровне сегментов цепей. Неравновесные дефекты возникают в структуре комплекса в процессе его образования из-за возможности одновременного инициирования комплексообразования в нескольких точках соприкосновения растущей цепи с матрицей. В классической матричной полимеризации (в случае макромолекулярных матриц) проявление неравновесных дефектов маловероятно [13], однако в случае использования мицелл ПАВ как матриц, особенно в условиях большого избытка мономера, вполне вероятно. При этом

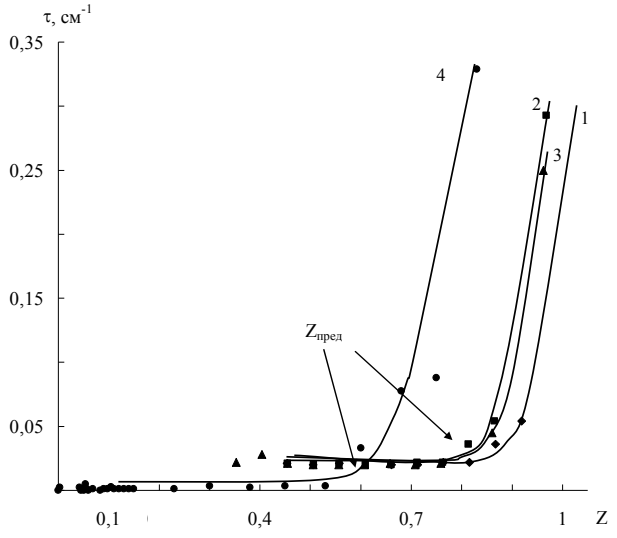


Рис. 1. Зависимость мутности τ растворов полимерного комплекса от состава реакционной среды Z:
1 – Z_o = 0,35; *2* – Z_o = 0,25; *3* – Z_o = 0,15; *4* – Z_o = 0. Концентрация полиэлектролита = 10^{-3} моль/л, [NaCl] = 0,05 моль/л

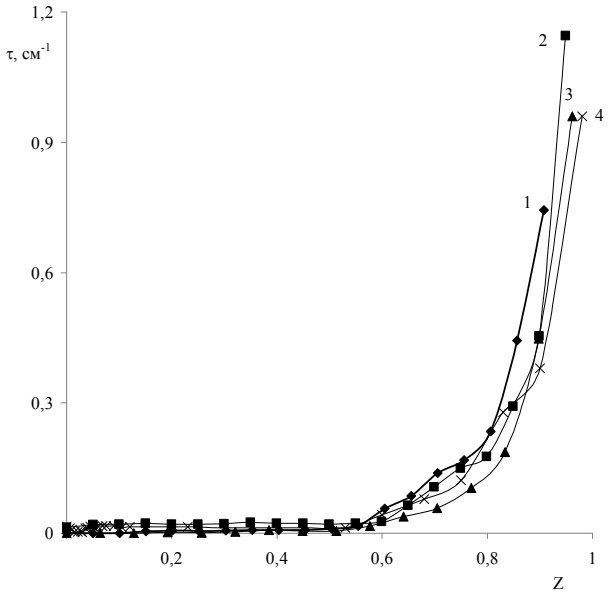


Рис. 2. Зависимость мутности τ растворов полимерного комплекса (на основе гомополимера и выделенных полимеров) от состава реакционной среды Z:
1 – Z_o = 0; *2* – Z_o = 0,47; *3* – Z_o = 0,17; *4* – Z_o = 0,33. Концентрация полиэлектролита = 10^{-3} моль/л, [NaCl] = 0,05 моль/л

следует отметить, что доля дефектов в комплексе, полученным матричной полимеризацией, после его разрушения и последующей реконструкции, как правило, равна доле дефектов в комплексе, полученным смешением готовых компонентов [16]. На рис. 2 представлены результаты турбидиметрического титрования полимеров, выделенных из реакционной среды. Видно, что в этом случае предельный состав оказывается равным предельному составу комплекса, полученного смешением на основе обычного радикального полимера.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что матричная полимеризация N,N,N,N-триметил[метакрилоилоксиэтил]-аммоний метилсульфата в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия является альтернативным способом получения комплексов полиэлектролит – ПАВ и позволяет получать высокомолекулярные полимеры. Вследствие проявления неравновесных матричных эффектов в процессе полимеризации формируются водорастворимые комплексы, значительно обогащенные ионами ПАВ, по сравнению с комплексами, образованными гомополимером.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Goddard, E. D*. Interaction of Surfactants with Polymers and Proteins / E. D. Goddard, K. P. Ananthapadmanabhan. – London, Tokyo: CRS Press Inc, Boca Raton, Ann Arbor, 1993. – P. 171.

2. *Lindman, B*. Interaction of Surfactants with Polymers and Proteins / B. Lindman, K. Thalberg. – London, Tokyo: CRS Press Inc, Boca Raton, Ann Arbor, 1993. – P. 203.

3. *Кабанов, В. А*. Полиэлектролиты в решении экологических проблем / В. А. Кабанов, А. Б. Зезин, В.А. Касаикин // Успехи химии. – 1991. – №. 3. – С. 595–601.

4. *Petzold, G.* Preparation and characterization of different polyelectrolyte complexes and their application as flocculants / G. Petzold, A. Nebel, H.-M. Buchhammer, K. Lunkwitz // Colloid Polymer Science. – 1998. – Vol. 276. – № 2. – P. 125–130.

5. *Кабанов, В. А*. От синтетических полиэлектролитов к полимер-субъединичным вакцинам / В. А. Кабанов // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 759–782.

6. *Захарова, Ю. А*. Влияние фазовых переходов в растворах комплексов ионогенных ПАВ с противоположно заряженными полиэлектролитами на молекулярную подвижность ионов ПАВ во внутрикомплексных мицеллах / Ю. А. Захарова, М. В. Отдельнова, И. И. Алиев и др. // Коллоидный журнал. – 2002. – Т. 64. – № 2. – С. 170–175.

7. *Касаикин, В. А*. Образование внутримолекулярной мицеллярной фазы как необходимое условие связывания амфифильных ионов противоположно заряженными полиэлектролитами / В. А. Касаикин, В. А. Ефремов, Ю. А. Захарова и др. // Доклады РАН. – 1997. – Т. 354. – № 4. – С. 498–501.

8. Молекулярная организация комплексов, образованных поли – N – этил – 4 - винилпиридиний бромидом и додецилсульфатом натрия / М. В. Отдельнова, Ю. А. Захарова, Е. М. Ивлева и др. // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2003. – Т. 45. – № 9. – С. 1524–1532.

9. *Shimizu, T*. Cooperative Binding of Surfactant Ions by Small Oligomers of Opposite Charge / T. Shimizu // J. Phys. Chem. – 2003. – S. B. – Vol. 107. – № 32. – P. 8228–8231.

10. *Fukui, H.* Cooperative Binding and the Conformation of Poly(L-Glutamic Acid) in Guanidinium Salts with an Alkanoylamidoalkyl Group / H. Fukui, K. Hatano, K. Kamio et al // J. Phys. Chem. – 2003. – S. B. – Vol. 107. – № 32. – P. 8218–8222.

11. *Hayakawa, K*. Surfactant-Polyelectrolyte Interactions. 1. Binding of Dodecyltrimethylammonium Ions by Sodium Dextran Sulfate and Sodium Poly(styrenesulfonate) in Aqueous Solution in the Presence of Sodium Chloride / K. Hayakawa, J. C. T. Kwak // *J*. Phys. Chem. – 1982. – Vol. 86. – № 19. – P. 3866–3870.

12. *Литманович, Е. А*. Влияние концентрационного режима раствора поли-(N,N)-диаллилдиметиламмоний хлорида на процессы самоорганизации в его смесях с додецилсульфатом натрия / Е. А. Литманович, В. А. Касаикин, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов // Доклады АН. – 2000. – Т. 373. – № 3. – С. 350–354.

13. *Паписов, И. М*. Матричная полимеризация и другие матричные и псевдоматричные процессы как путь получения композиционных материалов / И. М. Паписов // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 1997. – Т. 39. – № 3. – С. 562–574.

14. *Polowinski, S.* Template polymerization and copolymerization / S. Polowinski // Prog. Polym. Sci. – 2002. – V. 27. – P. 537–577.

15. *Мотякин, М. В*. Взаимодействие катионного мономера с додецилсульфатом натрия в разбавленных водных растворах: исследование методом ЭПР / М. В. Мотякин, Ю. В. Шулевич, Ю. А. Захарова, А. М. Вассерман, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71, – № 5. – С. 657–661.

16. *Болячевская, К. И*. Дегидратация и декарбоксилирование поликомплексов полиакриловой кислоты и поливинилпирролидона, полученных разными способами / К. И. Болячевская, А. А. Литманович, И. М. Паписов и др. // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 1985. – Т. 27. – № 7. – С. 494–500.

Авторы выражают глубокую признательность канд. хим. наук Ю. А. Захаровой и чл.-корр. РАН А. Б. Зезину за содействие в проведении эксперимента по светорассеянию.

Y. V. Shulevich, Thyu Huu Nguyen, A. V. Navrotskii, I. A. Novakov

PROPERTIES OF POLYMERS OBTAINED BY TEMPLATE POLYMERIZATION OF TRIMETHYL(METHACRYLOYLOXYETHYL)AMMONIUM METHYL SULFATE IN THE MICELLAR SOLUTION OF SODIUM DODECYL SULFATE

Volgograd State Technical University

Abstract. The specifics of polymerization of trimethyl(methacryloyloxyethyl)ammonium methyl sulfate in the presence of sodium dodecyl sulfate and the properties of obtained polymers were studied. It was found that the polymerization is an alternative to the preparation of polyelectrolyte–surfactant complexes and makes it possible to obtain water-soluble complexes noticeably enriched with surfactant ions, as compared to the complexes formed by the homopolymer.

***Keywords*:** template polymerization, ionic monomers, surfactants, polyelectrolyte – surfactant complexes.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Агаева В. Б. *164*
Алейникова Т. П. *77*
Ананьева Ю. Е. *160*
Аникина Т. А. *84*
Анищенко О. В. *68*
Асанова Н. В. *73*
Бахтина Г. Д. *84*
Брюзгин Е. В. *151*
Бутакова Н. А. *71*, *73*
Бутов Г. М. *6*, *27*
Волчков В. М. *73*
Гайдадин А. Н. *106*
Ганицев М. П. *95*
Гинак А. И. *56*, *99*
Глинская Е. Ю. *71*, *73*
Гугина С. Ю. *114*, *121*, *127*, *164*
Гурба Е. В. *68*
Должиков Ю. С. *43*
Дулин В. Ю. *155*
Дьяконов С. В. *27*
Еменка Б. Д. *68*
Желтобрюхов В. Ф. *88*, *92*
Зарудний Я. В. *106*
Зауэр Е. А. *64*
Захарова Е. К. *71*, *73*
Золотарева Е. В. *174*
Зотов С. Б. *51*, *174*
Зотов Ю. Л. *71*, *73*
Зубавичус Я. В. *140*
Каблов В. Ф. *102*
Каменева И. Ю. *60*
Камнева Е. А. *6*
Клименко Н. Н. *155*
Королёв К. А. *151*
Кочнов А. Б. *84*
Кравченко О. С. *51*
Краснов А. П. *140*
Кришталь Е. Г. *109*
Кришталь С. Г. *109*
Кудашев С. В. *114*, *121*, *127*, *133*, *140*, *145*
Куляева Е. А. *174*
Литинский А. О. *47*
Марышев А. Ю. *88*, *92*
Марышева М. А. *88*, *92*, *95*
Махаева Т. А. *81*
Медведев В. П. *88*, *95*, *164*
Медников Е. В. *68*
Мирошниченко А. В. *97*
Михайлюк А. Е. *102*
Младзиевская Ю. А. *56*
Молдавская Е. Д. *97*
Москвичев Б. В. *99*
Москвичева Я. Б. *56*
Мохов В. М. *6*, *27*, *29*, *32*, *36*, *39*
Навроцкий А. В. *109*, *151*, *177*, *183*
Навроцкий В. А. *151*
Наумкин А. В. *140*
Нгуен Тхи Тху Тхао *32*, *36*
Нгуен Тхуи Хыу *177*, *183*
Небыков Д. Н. *39*
Нистратов А. В. *114*, *121*, *127*, *164*
Новаков И. А. *81*, *84*, *102*, *114*, *121*, *127*, *140*, *164*, *177*, *183*
Нынь И. В. *56*
Орлинсон Б. С. *81*
Орлова Л. А. *155*, *160*
Паршин Г. Ю. *6*
Пачина О. В. *170*
Петрюк И. П. *102*, *106*
Половинкина О. В. *102*
Полякова И. Н. *99*
Попов Ю. В. *29*, *32*, *36*, *39*, *68*, *71*, *174*
Попович Н. В. *160*
Потехина Л. Н. *170*
Пыльнов Д. В. *164*
Рахимов А. И. *47*, *60*, *88*, *92*, *95*, *97*
Рахимова Н. А. *88*, *92*, *95*, *97*, *114*, *121*, *127*, *133*, *140*, *145*
Савельев Е. Н. *81*
Саклаков Р. Н. *60*
Саркисов П. Д. *155*
Свежинцев Е. Н. *43*
Седелкин В. М. *170*
Суркова А. Н. *170*
Такахаши К. *151*
Таловеров С. Б. *71*, *73*
Танкабекян Н. А. *29*
Титова Е. Н. *164*
Титова Е. С. *60*
Тужиков М. О. *51*
Тужиков О. И. *51*
Узаков Э. Ю. *29*
Устинова К. С. *84*
Хардина И. А. *77*
Хохлова Т. В. *51*
Чайникова А. С. *160*
Чапуркин В. В. *43*, *47*
Чапуркин С. В. *43*, *47*
Червятина М. Е. *177*
Шевченко М. А. *68*
Шитикова Г. С. *99*
Шишкин В. Е. *68*
Шулевич Ю. В. *177*, *183*

Научное издание

И З В Е С Т И Я
Волгоградского государственного технического университета
№ 2 (75), 2011 г.

С е р и я «ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ
И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ»
(Выпуск 8)

Межвузовский сборник научных статей

Редактор *Е. В. Кравцова*
Компьютерная верстка *Е. В. Макаровой*

Темплан 2011 г. (научные издания). Поз. № 5н.
Подписано в печать 21.04.2011. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 22,32. Уч.-изд. л. 22,11.
Тираж 150 экз. Заказ

Волгоградский государственный технический университет.
400131, г. Волгоград, просп. им. В. И. Ленина, 28, корп. 1.

Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолгГТУ.
40013, Волгоград, просп. им. В. И. Ленина, 28, корп. 7.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

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 Exel, 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.

четырех 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 пневмовакуумным приводом для захвата строительных изделий: дисс. … 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. дисс. … 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. Буровик, Е. Б. Аронова, М. В. Рутто // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. научн. 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 XIVвека / 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 ВИНИТИ 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.