

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

Редакционная коллегия:

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

Серия
«ХИМИЯ
И ТЕХНОЛОГИЯ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
МОНОМЕРОВ
И ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ»

ИЗВЕСТИЯ

ВОЛГОГРАДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

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

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

Председатель

Новаков И. А., академик РАН

Бахтина Г. Д., д.х.н., проф.

Брель А. К., д.х.н., проф.
(ВолгГМУ, г. Волгоград)

Ваниев М. А., д.т.н., доц.

Бутов Г. М., д.х.н., проф.

Дербишер В. В., д.х.н., проф.

Желтобрюхов В. Ф., д.т.н., проф.

Злотин С. Г., д.х.н., проф.

(ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН,
г. Москва).

Зотов Ю. Л., д.х.н., проф.

Каблов В. Ф., д.т.н., проф.

Навроцкий А. В., д.х.н., проф.
(зам. председателя);

Навроцкий В. А., д.х.н., проф.

Навроцкий М. Б., д.х.н., доц.

Орлинсон Б. С., д.х.н., проф.

Попов Ю. В., д.х.н., проф.

Рахимов А. И., д.х.н., проф.

Русинов В. Л., чл.-корр. РАН
(ХТИ УрФУ, г. Екатеринбург, Россия)

Тужиков О. И., д.х.н., проф.

Чапуркин В. В., д.х.н., проф.

Шишкин В. Е., д.х.н., проф.

Шишкин Е. В., д.х.н., доц.

Заур Э. А., к.т.н., доц.

(ответственный секретарь).

Международный индекс журнала
ISSN 1990-5297.

Журнал распространяется
по подписке.

Индекс журнала по каталогу
Агентства «Роспечать»
для Российской Федерации –
80811(ОК+ЭК). По вопросам
подписки обращаться
в издательство.

Тел. издательства ВолгГТУ:

(8442) 24-84-06

Факс (8442) 24-84-06

otr@vstu.ru

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

№4 (159)
Май
2015

УЧРЕДИТЕЛЬ:

**ФГБОУ высшего профессионального образования
«Волгоградский государственный технический университет»**

Адрес редакции:

Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28.
Телефон: гл. редактор – (8442) 24-80-00

E-mail: president@vstu.ru

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

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

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

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

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

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

Head Editor of the scientific journal “Izvestiya VSTU”:

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

Editorial board:

Anziferov V. N., Academician of RAS, D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Prof., The Department for Powder Material Science (Perm, Russia)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Kamaev V. A., D. Sc. (Engineering), Prof., Honored Scientist of the Russian Federation, VSTU

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

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

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

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

Le Kvet Tan, PhD, Kanto University (Kanto, Vietnam)

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

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

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

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

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

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

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

Revin A. A., D. Sc. (Engineering), Prof. of VSTU

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

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

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

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

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

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

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

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

Yakovlev I. V., D. Sc. (Economy), Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of SB RAS (Novosibirsk, Russia)

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

IZVESTIA



VOLGOGRAD STATE TECHNICAL
UNIVERSITY

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

Editorial board:

Head Editor

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

International index of the journal
ISSN 1990-5297.

The journal is distributed by subscrip-
tion.
Index of the journal in the catalogue of
the Agency "Rospechat" for the Rus-
sian Federation – 80811(OK+ЭК).
Concerning subscription turn to the
editorial office.
Tel. Of VSTU editorial office:
(+7 8442) 24-84-06
Fax: (+7 8442) 24-84-06
otr@vstu.ru

Scientific journal

Published since January 2004

12 times a year

№4 (159)
May
2015

FOUNDER:

**FSBEI of Higher Professional Education
"Volgograd State Technical University"**

Editorial office address:

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

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

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

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

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Алейникова Т. П. 29
Арисова В. Н. 48
Бакшаева А. А. 44
Башкатова А. А. 54
Бессей Иту Бессей 5
Бондаренко С. Н. 76
Брунилин Р. В. 44
Будко И. И. 5
Бурмистров В. В. 14
Бутов Г. М. 14, 18
Ваниев М. А. 91
Вострикова О. В. 12, 22
Гайдадин А. Н. 61, 101
Гильман А. Б. 87
Головешкина О. В. 76
Горохова В. В. 44
Даниленко Т. И. 48
Долгачев А. С. 35
Дрябина С. С. 95
Евдокимов Р. А. 24
Евченко М. А. 84
Ермолин А. С. 101
Ефремова О. С. 27
Желтобрюхов В. Ф. 48
Зубович Е. А. 14
Каблов В. Ф. 61, 76, 81, 84, 87
Кейбал Н. А. 76, 87
Киба А. А. 66
Колесниченко Е. В. 70
Корчагина Т. К. 27
Костенко Н. В. 81
Кочетков В. Г. 81, 84
Кротикова О. А. 70
Кудашев С. В. 48
Кузьмина М. А. 73
Кумскова В. А. 87
Куриленко Т. А. 73
Лапина А. Г. 81
Лобасенко В. С. 27
Льсых Б. А. 18
Мамутова Н. Н. 24
Медведев В. П. 54, 73
Медведев Г. В. 91
Мирошниченко А. В. 12, 22
Мотченко А. О. 87
Мохов В. М. 5, 9, 18, 38
Навроцкий А. В. 95, 101
Назарова Д. Г. 76
Нистратов А. В. 48
Новаков И. А. 24, 44, 61, 91, 95
Новопольцева О. М. 81, 84
Озерин А. С. 70
Орлинсон Б. С. 24, 44
Петрюк И. П. 61
Попов О. А. 14
Попов Ю. В. 5, 9, 27, 35, 38
Потаенкова Е. А. 24
Пучков А. Ф. 66
Пынтя Л. А. 24
Радченко С. С. 70
Радченко Ф. С. 70
Рахимов А. И. 12, 22, 73
Рахимова Н. А. 73
Руденко К. Ю. 87
Рыжкина А. А. 91
Савельев Е. Н. 24
Спиридонова М. П. 66
Степанов Г. В. 101
Тужиков О. О. 91
Фотина К. М. 95
Хардина И. А. 29
Харламов Е. В. 87
Шишкин Е. В. 35
Щербакова К. В. 38
Щуринова Д. А. 48

СОДЕРЖАНИЕ

I. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

<i>Попов Ю. В., Мохов В. М., Бессей Иту Бессей</i> О протекании перегруппировки Фишера при гидрировании фенилгидразона циклогексанона в присутствии коллоидных частиц никеля и меди.....	5
<i>Попов Ю. В., Мохов В. М., Будко И. И.</i> Синтез имидазолинов в присутствии ультрадисперсных частиц меди.....	9
<i>Рахимов А. И., Мирошниченко А. В., Вострикова О. В.</i> Особенности каталитической реакции 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилхлорсульфита со спиртами.....	12
<i>Бутов Г. М., Бурмистров В. В., Попов О. А., Зубович Е. А.</i> Синтез ди(адамantan-2-ил)содержащих мономеров для супрамолекулярных циклодекстриновых полимеров.....	14
<i>Лысых Б. А., Бутов Г. М., Мохов В. М.</i> Синтез 1-(1-адамантил)-1,2,4-триазолов.....	18
<i>Рахимов А. И., Вострикова О. В., Мирошниченко А. В.</i> Особенности реакции полифторалкилхлорсульфитов с циклогексанолом.....	22
<i>Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Мамутова Н. Н., Савельев Е. Н., Потаенкова Е. А., Евдокимов Р. А., Пынтя Л. А.</i> Исследование взаимодействия 1-адамantanола с ацетанилидом в трифторуксусной кислоте.....	24
<i>Попов Ю. В., Корчагина Т. К., Лобасенко В. С., Ефремова О. С.</i> Синтез медных хелатов на основе 3-феноксифенилсодержащих 1,3-дикетонсв.....	27
<i>Хардина И. А., Алейникова Т. П.</i> Первичные продукты окисления адамантилзамещенных фенолов.....	29
<i>Попов Ю. В., Долгачев А. С., Шишкин Е. В.</i> Синтез диэтиламиноэтилового ксантогената калия.....	35
<i>Попов Ю. В., Мохов В. М., Щербакова К. В.</i> Синтез симметричных и несимметричных диалкиламинов при гидрировании карбонитрилов при катализе коллоидным никелем.....	38
<i>Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Брунелин Р. В., Бакиаева А. А., Горохова В. В.</i> Использование реакции Вюрца-Гриньяра в синтезе 3,3',4,4'-тетраметилдифенила.....	44

II. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

<i>Кудашев С. В., Нистратов А. В., Арисова В. Н., Даниленко Т. И., Желтобрюхов В. Ф., Щуринова Д. А.</i> Структура и свойства фторсодержащих полиэфирных нитей, подвергнутых старению в климатической камере.....	48
<i>Медведев В. П., Башкатова А. А.</i> Реокинетика отверждения олигобутадиендиола NISSO PB G3000 полиизоцианатом в присутствии низкомолекулярного триола.....	54
<i>Петрюк И. П., Гайдадин А. Н., Каблов В. Ф., Новаков И. А.</i> Особенности высокотемпературного старения резин на основе этиленпропиленового каучука в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха.....	61

<i>Пучков А. Ф., Киба А. А., Спиридонова М. П.</i> О возможности использования молекулярного комплекса ϵ -капролактама – N-изопропил-N'-фенил-n-фенилендиамин для стабилизации резин.....	66
<i>Радченко С. С., Радченко Ф. С., Озерин А. С., Кротикова О. А., Колесниченко Е. В.</i> Закономерности взаимодействия натриевой соли полиакриловой кислоты с ионами серебра в водных растворах.....	70
<i>Рахимова Н. А., Медведев В. П., Куриленко Т. А., Кузьмина М. А., Рахимов А. И.</i> Влияние шунгита на свойства композиционного материала на основе сополимера изопрена и бутадиена.....	73
<i>Кейбал Н. А., Каблов В. Ф., [Бондаренко С. Н.], Головешкина О. В., Назарова Д. Г.</i> Разработка пропиточных составов на основе фосфорборсодержащего метакрилата для повышения сорбционных свойств полиэфирных нитей.....	76
<i>Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Кочетков В. Г., Костенко Н. В., Лапина А. Г.</i> Исследование влияния синергических систем антипиренов на огнетеплостойкость эластомерных композиций.....	81
<i>Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Кочетков В. Г., Евченко М. А.</i> Исследование влияния модифицированных алюмосиликатных наполнителей на огнестойкость эластомерных композиций.....	84
<i>Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., Руденко К. Ю., Мотченко А. О., Харламов Е. В., Кумскова В. А., Гильман А. Б.</i> Применение плазменной обработки для модификации волокнистых наполнителей с целью повышения адгезионных свойств клеевых составов на основе полихлоропрена.....	87
<i>Медведев Г. В., Ваниев М. А., Тужиков О. О., Рыжкина А. А., Новаков И. А.</i> Разработка полиуретановых материалов с повышенной атмосферостойкостью.....	91
<i>Фотина К. М., Дрябина С. С., Навроцкий А. В., Новаков И. А.</i> Исследование флокулирующей активности композиций на основе природных и синтетических катионных полиэлектролитов.....	95
<i>Степанов Г. В., Навроцкий В. А., Гайдадин А. Н., Ермолин А. С.</i> Термопластичные эластомеры на основе сополимера этилена с винилацетатом.....	101
К сведению авторов.....	109

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 547.753

Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Бессей Иту Бессей

О ПРОТЕКАНИИ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ФИШЕРА ПРИ ГИДРИРОВАНИИ ФЕНИЛГИДРАЗОНА ЦИКЛОГЕКСАНОНА В ПРИСУТСТВИИ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ НИКЕЛЯ И МЕДИ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

При гидрировании дициклогексилкетазина в присутствии коллоидного никеля синтезирован N,N'-дициклогексилгидразин. Обнаружено, что при использовании фенилгидразонов некоторых кетонов в аналогичных условиях происходит перегруппировка Фишера с образованием производных индола.

Ключевые слова: гидрирование, гидразоны, наночастицы меди, никель, катализ, индолы, перегруппировка Фишера.

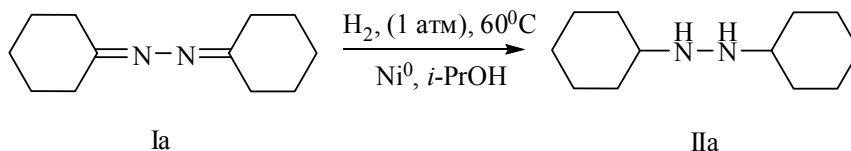
Процессы гидрирования широко применяются в промышленности и лабораторной практике для синтеза насыщенных соединений различных классов. Ряд исследований в области катализа процесса гидрирования проводят на наноразмерных катализаторах, применяемых в виде осажденных на носитель частиц или коллоидных растворов [1, 2]. Известно о работах по изучению катализа наночастицами металлов гидрирования непредельных углеводородов [3, 4], ароматических соединений [5], карбонильных соединений [6, 7], кетиминов и нитрилов [8, 9]. Однако сведения о гидрировании связи C=N гидразонов в литературе отсутствуют за исключением раннего сообщения о восстановлении циклогексилденазина водородом при 2 атм при использовании коллоидной платины в качестве катализатора [10].

Целью данной работы являлось изучение возможности проведения гидрирования гидразонов и азинов газообразным водородом в мягких

условиях на доступных катализаторах. Успешное проведение реакции позволило бы разработать удобный способ синтеза 1,2-дизамещенных гидразинов в мягких условиях. В качестве субстратов были использованы кетазины, образующиеся при взаимодействии кетонов с гидразином.

Гидрирование дициклогексилкетазина осуществлялось газообразным водородом в присутствии катализатора, в качестве которого использовались наночастицы никеля, получаемые *in situ* восстановлением хлорида никеля (II) боргидридом натрия в соотношении 1:2 соответственно. Процесс проводили при атмосферном давлении водорода в среде изопропанола при температуре 60–70 °С в течение 5–7 часов.

Показано, что дициклогексилкетазин подвергается гидрированию при использованных условиях. Строение полученного соединения **IIa** подтверждено методом масс-спектрометрии. Восстановить диизопропилкетазин в данных условиях не удалось.

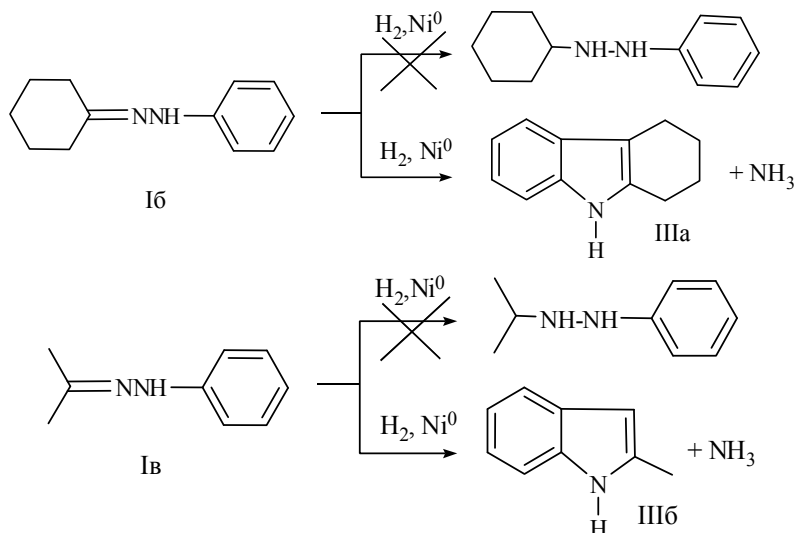


С другой стороны, результаты гидрирования фенилгидразонов **Ia,б** в аналогичных условиях оказались неожиданны. Вместо целевых N-алкил-

N'-арилгидразинов получены индолы **IIIa,б**, что свидетельствовало о протекании перегруппировки Фишера. Согласно данным хромато-масс-

спектрометрии, фенилгидразон циклогексанона образует тетрагидрокарбазол **IIIa** с выходом 90 %, образуются лишь следовые количества 1-фенил-2-циклогексилгидразина. Продукт **IIIa** был выде-

лен перегонкой в вакууме, его свойства соответствовали литературным данным. Фенилгидразон ацетона в аналогичных условиях образует 2-метилиндол с невысоким выходом.



Следует отметить, что в условиях реакции синтезированные индолы гидрированию не подвергались. Ранее показано, что гидрирование 1,2,3,4-тетрагидрокарбазола на никеле Ренея при 120 атм и 60–120 °С или хромите меди при 160–170 °С и том же давлении приводит к образованию не более 20 % гексагидрокарбазола [11], то есть соединение **IIIa** проявляет устойчивость к гидрированию.

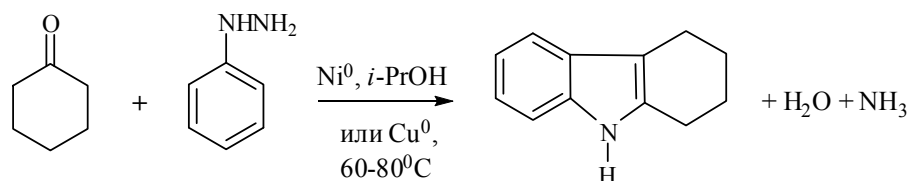
Образование индолов можно объяснить протеканием перегруппировки Фишера – химической реакции получения индолов из фенилгидразонов карбонильных соединений в условиях кислотного катализа.

Интересно, что в данном случае реакция происходила в отсутствие кислотных соединений. Механизм образования индолов в проведенных реакциях в отсутствие кислотной среды подлежит отдельному изучению. В частности, представляет интерес, каков источник кислотной среды в этих реакциях. Следует предположить возможность катализа металлическими наночастицами подобно кислотам Льюиса. Данное явление возможно при кристаллической структуре наночастиц, когда атомы металла, находящиеся на вершинах кристалла обладают пониженным координационным числом и способны образовать

комплексы с атомами, обладающими повышенной электронной плотностью. Данное явление зафиксировано ранее, например, при катализе переамидирования карбоксамидов [12].

Поскольку при синтезе наночастиц никеля с использованием боргидрида натрия в среде изопропанола образуется триизо-пропоксиборан, для доказательства отсутствия влияния данного эфира борной кислоты на катализ перегруппировки Фишера, в данной реакции были использованы наночастицы никеля, синтезированные с использованием гидразингидрата в присутствии NaOH. К полученному раствору катализатора в изопропаноле прибавляли фенилгидразон циклогексанона и при нагревании смеси до 50–60 °С наблюдали выделение аммиака. По окончании реакции был выделен тетрагидрокарбазол с выходом 67 %.

Также был осуществлен синтез соединения **IIIa** напрямую из циклогексанона и фенилгидразина. Наночастицы никеля были получены из гидразина и нитрата никеля. Циклогексанон и фенилгидразин были добавлены непосредственно в коллоидный раствор катализатора. Реакция происходила при 80 °С и атмосферном давлении, медленно первоначально, затем быстрее с выделением аммиака.



Синтез тетрагидрокарбазола **IIIa** из циклогексанона и фенилгидразина протекает и при использовании наночастиц меди. Реакцию проводили без растворителя при 60–80 °С в течение 4–5 часов. В ходе реакции наблюдалось быстрое образование реакционной воды и постепенное выделение аммиака. Выход продукта после выделения составил 60 %.

Таким образом, показано, что независимо от способа получения коллоидного никеля реакция протекает как перегруппировка Фишера. Причем возможно синтезировать индолы и в одну стадию из кетона и фенилгидразина как при использовании полученных *in situ* частиц никеля, так и хранившихся в сухом виде наночастиц меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хромато-масс-спектральный анализ был выполнен на приборе «Saturn 2100 T/GC3900» («Varian»).

N,N'-Дициклогексилгидразин (II). В плоскодонную колбу, снабженную барботером и обратным холодильником, загружают суспензию 0,5 г (0,014 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола, после чего постепенно присыпают 0,9 г (0,007 моль) безводного хлорида никеля (II), при этом наблюдают образование черного коллоидного раствора. После этого включают барботаж водорода и добавляют 19,2 г (0,1 моль) дициклогексилкетазина **Ia**. Реакцию проводят при 60–70 °С в течение 10 часов. По окончании реакции смесь охлаждают, добавляют 1 мл воды для ускорения коагуляции катализатора. Осевший осадок отфильтровывают, отделяют органический слой фильтрата и отгоняют изопропанол. Остаток перегоняют, получают 13,2 г (0,068 моль, 68 %) N,N'-дициклогексилгидразина, т. кип. 132–134 °С (20 мм рт.ст.), (т.кип. 95–98° (4 мм рт.ст.) [13]). Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (Iотн, %): 196 [M+2] (8 %), 195 [M+1] (67 %), 194 [M+] (32 %), 193(100), 192(28 %), 149(20 %), 163(10), 151(23 %), 136(13 %), 110(13 %), 98(13 %), 96(15 %), 67(10 %), 56(13), 55(15 %), 54(11 %), 42(8 %), 41(21 %), 40(3 %).

Тетрагидрокарбазол (IIIa). а) Аналогично (II), из 0,5 г (0,014 моль) боргидрида натрия и 0,9 г (0,007 моль) безводного хлорида никеля (II) в 20 мл изопропанола получают раствор катализатора и при барботаже водорода прибавляют 18,6 г (0,1 моль) фенилгидразона циклогексанона. Реакцию проводят при 60–70 °С

в течение 6 часов. После аналогичного выделения и перегонки в вакууме получают 15,4 г (0,9 моль, 90 %) тетрагидрокарбазола, св-желт. крист. в-во, т. кип. 184–186 °С / 20 мм рт.ст., т.пл. 117–120 °С (т.кип. мм рт.ст., т.пл. 118–119 °С [11]). Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (Iотн, %): 172 [M+1] (17 %), 171 [M+] (100 %), 144(18 %), 143(75 %), 116(4 %), 115(7 %), 63(3 %), 51(3 %), 50(2 %).

б) К суспензии никеля, полученной из раствора 1,2 г (0,03 моль) гидроксида натрия, 2 мл воды, 30 мл пропан-2-ола, 5 г (0,1 моль) гидразингидрата и 4 г (0,014 моль) гексагидрата нитрата никеля(II) нагревают до 60 °С, после чего порциями прибавляют 9,3 г (0,05 моль) фенилгидразона циклогексанона и выдерживают при 60 °С и перемешивании 6 ч. После аналогичного выделения и перегонки в вакууме получают 5,7 г (0,033 моль, 67 %) тетрагидрокарбазола, св-желт. крист. в-во, т.пл. 117–119 °С (т.кип. мм рт.ст., т.пл. 118–119 °С [11]).

в) Аналогично (IIIa), из 0,5 г (0,014 моль) боргидрида натрия и 0,9 г (0,007 моль) безводного хлорида никеля (II) в 20 мл изопропанола получают раствор катализатора прибавляют 10,8 г (0,1 моль) фенилгидразина и 9,8 г (0,1 моль) циклогексанона. Реакцию проводят при 60–70 °С в течение 5 ч. После аналогичного выделения и перегонки в вакууме получают 12,3 г (0,72 моль, 72 %) тетрагидрокарбазола, св-желт. крист. в-во, т.пл. 118–120 °С (т.кип. мм рт.ст., т.пл. 118–119 °С [11]).

г) Аналогично (IIIa), к 0,5 г наночастиц меди прибавляют 10,8 г (0,1 моль) фенилгидразина и 9,8 г (0,1 моль) циклогексанона. Смесь выдерживают при 60–80 °С в течение 5 ч. После перегонки в вакууме получают 10,3 г (0,6 моль, 60 %) тетрагидрокарбазола, св-желт. крист. в-во, т.пл. 117–118 °С (т.кип. мм рт.ст., т.пл. 118–119 °С [11]).

2-Метилиндол (IIIб). Аналогично (IIIa), из 0,5 г (0,014 моль) боргидрида натрия и 0,9 г (0,007 моль) безводного хлорида никеля(II) в 20 мл изопропанола получают раствор катализатора, и при барботаже водорода прибавляют 7,5 г (0,05 моль) фенилгидразона ацетона **Ia**. Реакцию проводят при 60–70 °С в течение 10 часов. После аналогичного выделения и перегонки в вакууме получают 7 г смеси, содержащей 45 % (масс) 2-метилиндола. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (Iотн, %): 133 [M+2] (15 %) 132 [M+1] (100 %), 131 [M+] (40 %), 130 (19 %).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Guin, D.* Pd on Amine-Terminated Ferrite Nanoparticles: A Complete Magnetically Recoverable Facile Catalyst for Hydrogenation Reactions / D. Guin, B. Baruwati, S. V Manorama // *Org. Lett.* – 2007. – V. 9. – N 7. – P. 127–131.
2. *Denicourt-Nowicki, A.* Methylated cyclodextrins: an efficient protective agent in water for zerovalent ruthenium nanoparticles and a supramolecular shuttle in alkene and arene hydrogenation reactions / Denicourt-Nowicki A., Ponchel A., Monflier E., Roucoux A. // *Dalton Trans.* – 2007. – V. 12. – P. 5714–5719.
3. *Попов, Ю. В.* Изучение гидрирования алкенов на наночастицах никеля в изопропанолe при атмосферном давлении водорода / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, Чан Буй Фук // *Известия ВолГГУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4 (107) / ВолГГУ.* – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 10). – С. 84–91.
4. *Попов, Ю. В.* Гидрирование некоторых непредельных соединений при катализе наночастицами металлов / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков // *Известия ВолГГУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 (75) / ВолГГУ.* – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 39–43.
5. *Yoon, B.* Relative Catalytic Activities of Carbon Nanotube-Supported Metallic Nanoparticles for Room-Temperature Hydrogenation of Benzene/ Byunghoon Yoon, Horng-Bin Pan, Chien M. Wai. // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – N 4. – P. 1137–1640.
6. *Мохов, В. М.* Гидрирование карбонильных соединений при катализе коллоидными частицами никеля и атмосферном давлении водорода / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Бессей Иту Бессей // *Известия ВолГГУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4 (107) / ВолГГУ.* – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 10). – С. 91–94.
7. *Alonso, F.* Conjugate reduction of α , β -unsaturated carbonyl compounds promoted by nickel nanoparticles / Alonso F, Osante I, Yus M. // *Synlett.* – 2006. – V. 63. – P. 3017–3020.
8. *Мохов, В. М.* Гидрирование связи C=N водородом в присутствии коллоидного никеля / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Чан Буй Фук // *Известия ВолГГУ : межвуз. сб. науч. ст. № 19 (122) / ВолГГУ.* – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 11). – С. 32–34.
9. *Мохов, В. М.* Изучение гидрирования карбонитрилов в присутствии коллоидного никеля / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Бессей Иту Бессей // *Известия ВолГГУ : межвуз. сб. науч. ст. № 22 (149) / ВолГГУ.* – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 13). – С. 11–14.
10. *Harkins, H. H.* Symmetrical Dicyclohexyl hydrazines and Related Compounds / Harkins, H. H., Lochte, H. L. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1924. – V. 46. – N 2. – P. 450–455.
11. *Booth, H.* Synthetic and Stereochemical Synthetic and Stereochemical Investigations of Reduced Cyclic Bases. Part V. The Exhaustive Methylation of Some Partially Reduced Cyclic Bases / H. Booth, F. E. King, J. Parrick // *Journal of Chemical Society-Resumed.* – 1958. – P. 2302–2311.
12. *Мохов, В. М.* О реакции переамидирования амидов кислот аминами в присутствии ультрадисперсных частиц меди / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, И. И. Будко // *Известия ВолГГУ : межвуз. сб. науч. ст. № 22 (149) / ВолГГУ.* – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 13). – С. 14–19.
13. *Hanna, C.* The Reaction of Disubstituted Nitrosamines with Lithium Aluminum Hydride / C. Hanna, F. W. Schueler // *J. Am. Chem. Soc.* – 1952. – V. 74. – N. 14. – P. 3693–3694.

REFERENCES

1. *Guin, D.* Pd on Amine-Terminated Ferrite Nanoparticles: A Complete Magnetically Recoverable Facile Catalyst for Hydrogenation Reactions / D. Guin, B. Baruwati, S. V Manorama // *Org. Lett.*, 2007, V. 9, N 7, P. 127–131.
2. *Denicourt-Nowicki, A.* Methylated cyclodextrins: an efficient protective agent in water for zerovalent ruthenium nanoparticles and a supramolecular shuttle in alkene and arene hydrogenation reactions / Denicourt-Nowicki A., Ponchel A., Monflier E., Roucoux A. // *Dalton Trans.*, 2007, V. 12, P. 5714–5719.
3. *Popov, Ju.V.* Izuchenie gidrirovaniya alkenov na nanochasticax nikelja v izopropanole pri atmosfernom davlenii vodoroda / Ju.V. Popov, V. M. Mokhov, D.N. Nebykov, Chan Buj Fuk // *Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo texniceskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. № 4 (107) / VolgGTU.* - Volgograd, 2013. - S. 84-91 (ser. "Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov"; vyp. 10).
4. *Popov, Ju.V.* Gidrirovanie nekotoryx nepredelnyx soedinenij pri katalize nanochasticami metallov / Ju.V. Popov, V.M. Mokhov, D.N. Nebykov // *Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo texniceskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2 (75) / VolgGTU.* - Volgograd, 2011. - S. 39-43. - (ser. "Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov"; vyp. 8).
5. *Yoon, B.* Relative Catalytic Activities of Carbon Nanotube-Supported Metallic Nanoparticles for Room-Temperature Hydrogenation of Benzene/ Byunghoon Yoon, Horng-Bin Pan, Chien M. Wai. // *J. Phys. Chem. C*, 2009, V. 113, N 4, P. 1137–1640.
6. *Mokhov, V.M.* Gidrirovanie karbonilnyx soedinenij pri katali-ze kolloidnymi chasticami nikelja i atmosfernom davlenii vodoroda / V.M. Mokhov, Ju.V. Popov, Bessej Itu Bessej // *Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo texniceskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. № 4 (107) / VolgGTU.*- Volgograd, 2013. - S. 91-94. - (ser. "Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov"; vyp. 10).
7. *Alonso, F.* Conjugate reduction of α , β -unsaturated carbonyl compounds promoted by nickel nanoparticles / Alonso F, Osante I, Yus M. // *Synlett*, V. 63, 2006, P. 3017–3020.
8. *Mokhov, V.M.* Gidrirovanie svjazi C=N vodorodom v prisustvii kolloidnogo nikelja / Mokhov V.M., Popov Ju.V., Chan Buj Fuk // *Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo texniceskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. №19 (122) / VolgGTU.*- Volgograd, 2013. (ser. Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov. Vyp. 11)- S. 32-34.
9. *Mokhov, V.M.* Izuchenie gidrirovaniya karbonitrilov v prisustvii kolloidnogo nikelja / Mokhov V.M., Popov Ju.V., Bessej Itu Bessej // *Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo texniceskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. № 22 (149) / VolgGTU.*- Volgograd, 2014. (ser. Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov. Vyp. 13)- S. 11-14.

10. Harkins, H. H. Symmetrical Dicyclohexyl hydrazines and Related Compounds / Harkins, H.H., Lochte, H.L. // J. Am. Chem. Soc., 1924, V. 46, N 2, P. 450–455.

11. Booth, H. Synthetic and Stereochemical Synthetic and Stereochemical Investigations of Reduced Cyclic Bases. Part V. The Exhaustive Methylation of Some Partially Reduced Cyclic Bases / H. Booth, F. E. King, J. Parrick // Journal of Chemical Society-Resumed, 1958, P. 2302-2311.

12. Mokhov, V.M. O reakcii pereamidirovannija amidov

kislot ami-nami v prisutstvii ulqtradispersnyx chastic medi / V.M. Mokhov, Ju.V. Popov, I.I. Budko // Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo texnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. #22 (149) / VolgGTU.- Volgograd, 2014. (ser. Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov. Vyp. 13)- S. 14-19.

13. Hanna, C. The Reaction of Disubstituted Nitrosamines with Lithium Aluminum Hydride / C. Hanna, F. W. Schueler // J. Am. Chem. Soc., 1952, V. 74, N. 14, P. 3693-3694.

Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, Bessey Itu Bessey

ABOUT PROCEEDING OF FISHER REARRANGEMENT DURING THE HYDROGENATION OF CYCLOHEXANONE PHENYLHYDRAZONE IN PRESENCE OF COLLOID NICKEL OR COPPER PARTICLES

Volgograd State Technical University

Abstract: During the dicyclohexylketazine hydrogenation in presence of colloidal nickel N,N'-dicyclohexylhydrazine was synthesized. Discovered, that while using of some ketone phenylhydrazones in analogous reaction conditions the Fisher rearrangement proceeds with indole derivatives foundation.

Keywords: hydrogenation, hydrazones, copper nanoparticles, nickel, catalysis, indoles, Fisher rearrangement.

УДК 547.781.3+546.56-121

Ю. В. Попов, В. М. Мохов, И. И. Будко

СИНТЕЗ ИМИДАЗОЛИНОВ В ПРИСУТСТВИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МЕДИ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Разработан способ получения 2-алкилимидазолинов взаимодействием карбоновых кислот с этилендиамином в присутствии нейтрального коллоидного катализатора. Синтез проводился в среде бензола в присутствии наночастиц меди с азеотропной отгонкой реакционной воды.

Ключевые слова: имидазолины, наночастицы меди, катализ, карбоновые кислоты, этилендиамин.

Имидазолины – термически стабильные азотсодержащие гетероциклические соединения, их используют в качестве ингибиторов коррозии вследствие их способности к пленкообразованию и антикоррозионным свойствам. Также данные вещества применяются как компоненты моющих средств, основа неполярных растворителей для гидрофобизации древесины, бетона, металла, смягчители и антистатики тканей, обеспечивая стойкость их цвета. Наиболее широко 2-имидазолины применяются в фармацевтической промышленности. Например, нафтизин [нитрат 2-(1-нафтилметил)-2-имидазолина] – один из наиболее эффективных и известных препаратов против насморка. К этому же классу соединений относятся такие препараты, как галазолин, клофелин и некоторые другие [1].

Традиционным способом незамещенный 2-имидазолин получали циклизацией N,N'-дифор-

милэтилендиамина при 400–600 °С в присутствии силикагеля [2]. Замещенные 2-имидазолины синтезировали взаимодействием карбоновых кислот с 1,2-этилендиамином с использованием в качестве катализатора HCl или толуолсульфокислоты [3].

Таким образом, для данного процесса в большинстве случаев либо необходимы кислотные катализаторы, либо требуется высокая температура.

В последние годы в области катализа различных органических реакций наночастицами металлов проводятся широкие исследования. В частности, в присутствии наночастиц меди проведена реакция Лейкарта-Валлаха [4], алкилирование аминов спиртами на наночастицах никеля и кобальта [5], алкилирование 2,4-пентандиона алкилгалогенидами на наночастицах меди [6]. Также был разработан способ по-

© Попов Ю. В., Мохов В. М., Будко И. И., 2015

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части госзадания № 2014/16 проект № 2679.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

REFERENCES

1. *Машковский, М. Д.* Лекарственные средства. В 2 т. / М. Д. Машковский. – 13-е изд. – Харьков: Торсинг, 1998. – Т. 1–2.
2. *Liu H.*, Recent Advances in the Synthesis of 2-Imidazolines and Their Applications in Homogeneous Catalysis. / H. Liu, D.-M. Du // *Adv. Synth. Catal.* – 2009. – V. 351. – P. 489–519.
3. *Katritzky, A. R.* Comprehensive heterocyclic chemistry / A. R. Katritzky. – Pergamon Press Ltd, 1984. – V. 5, part 4A. – P. 994.
4. *Мохов, В. М.* Модификация реакции Лейкарта-Валлаха с использованием катализа наночастицами меди / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Чан Тхань Вьет // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 64–69.
5. *Попов, Ю. В.* Прямое алкилирование аминов спиртами при катализе наночастицами никеля и кобальта / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Нгуен Тхи Тху Тхао // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 (75) / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 32–36.
6. *Мохов, В. М.* О взаимодействии некоторых алкилгалогенидов с 2,4-пентандионом при катализе наночастицами меди / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Нгуен Тхи Тху Тхао // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 36–39.
7. *Мохов, В. М.* Прямое амидирование карбоновых кислот первичными и вторичными аминами в присутствии коллоидных частиц меди / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, И. И. Будко // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 7 (134) / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 12). – С. 52–56.
8. Mild and General One-Pot Reduction and Cyclization of Aromatic and Heteroaromatic 2-Nitroamines to Bicyclic 2H-Imidazoles / E. J. Hanan, B. K. Chan, A. A. Estrada, D. G. Shore, J. P. Lyssikatos // *Synlett.* – 2010. – V. 18. – P. 2759–2764.
9. Ligand-Free Copper-Catalyzed Synthesis of Substituted Benzimidazoles, 2-Aminobenzimidazoles, 2-Aminobenzothiazoles, and Benzoxazoles / P. Saha, T. Ramana, N. Purkait, M. A. Ali, R. Paul, T. Punniyamurthy // *J. Org. Chem.* – 2009. – V. 74. – P. 8719–8725.
10. Synthesis of 1H-Imidazoles Catalyzed by Cu-Nanoparticle and Its Physicochemical Properties / Ramakanth Pagadala, Nilesh V. Gandhare, Uppalaiah Kusampally, Venkateshwarlu Jetti, Jyotsna S. Meshram and H. D. Juneja // *Journal of Heterocyclic Chemistry* – 2014. – V. 51, № 1. – P. 116–122.
11. Alfa Aesar. Research Chemicals, Metals and Materials. 2006–2007. – 2766 p.
1. *Mashkovskij, M. D.* Lekarstvennye sredstva. / M.D. Mashkovskij. - Izd. 13-e. V 2 T. T. 1-2.- Xarqkov: Torsing, 1998.
2. *Liu H.*, Recent Advances in the Synthesis of 2-Imidazolines and Their Applications in Homogeneous Catalysis. / H. Liu, D.-M. Du // *Adv. Synth. Catal.*-2009.-V. 351. – P. 489–519.
3. *Katritzky, A. R.* Comprehensive heterocyclic chemistry / A. R. Katritzky. – Pergamon Press Ltd.- 1984. – V. 5, part 4A. – P. 994.
4. *Mokhov, V. M.* Modifikacija reakcii Lejkarta-Vallaxa s ispolqzovaniem kataliza nanochasticami medi / Mokhov V.M., Popov Ju.V., Chan Txanq Vqet // *Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo texniceskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU.- Volgograd, 2010. - S. 64-69. - (ser. «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»;* vyp. 7)
5. *Popov, Ju.V.* Prjamoje alkilirovanie aminov spirtami pri katalize nanochasticami nikelja i kobalqta / Popov Ju. V., Mokhov V. M., Nguen Txi Txu Txaо // *Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo texniceskogo universiteta: mezhvuz. Sb. nauch. st. № 2 (75) / VolgGTU.- Volgograd, 2011. - S. 32-36.- (ser. Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov. Vyp. 8).*
6. *Mokhov, V. M.* O vzaimodejstvii nekotoryx alkilgalogenidov s 2,4-pentandionom pri katalize nanochasticami medi / Mokhov V.M., Popov Ju.V., Nguen Txi Txu Txaо. // *Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo texniceskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU.- Volgograd, 2011. - S. 36-39. - (ser. «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»;* vyp. 8).
7. *Mokhov, V. M.* Prjamoje amidirovanie karbonovyx kislot pervichny-mi i vtorichnymi aminami v prisutstvii kolloidnyx chastic medi / Mokhov V.M., Popov Ju.V., Budko I.I. // *Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo texniceskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU.- Volgograd, 2014. - S. 52-56. - (ser. «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»;* vyp.12).
8. Mild and General One-Pot Reduction and Cyclization of Aromatic and Heteroaromatic 2-Nitroamines to Bicyclic 2H-Imidazoles / E. J. Hanan, B. K. Chan, A. A. Estrada, D. G. Shore, J. P. Lyssikatos // *Synlett.* - 2010. – V.18. – P. 2759-2764.
9. Ligand-Free Copper-Catalyzed Synthesis of Substituted Benzimida-zoles, 2-Aminobenzimidazoles, 2-Aminobenzothiazoles, and Benzoxazoles / P. Saha, T. Ramana, N. Purkait, M. A. Ali, R. Paul, T. Punniyamurthy // *J. Org. Chem.* – 2009. – V. 74. – P. 8719-8725.
10. Synthesis of 1H-Imidazoles Catalyzed by Cu-Nanoparticle and Its Physicochemical Properties / Ramakanth Pagadala, Nilesh V. Gandhare, Uppalaiah Kusampally, Venkateshwarlu Jetti, Jyotsna S. Meshram and H. D. Juneja // *Journal of Heterocyclic Chemistry* – 2014. – V.51, #1. – P. 116–122.
11. Alfa Aesar. Research Chemicals. Metals and Materials. 2006-2007. – 2766 p.

Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, I. I. Budko

THE SYNTHESIS OF IMIDAZOLINES IN PRESENCE OF ULTRADISPERSED COPPER PARTICLES

Volgograd State Technical University

Abstract: A method for synthesis of 2-alkylimidazolines by reaction of carboxylic acids with ethylenediamine in presence of neutral colloidal catalyst is carried out. The synthesis proceeded in benzene medium in presence of copper nanoparticles with azeotropic water removal.

Keywords: imidazolines, copper nanoparticles, catalysis, carboxylic acids, ethylenediamine.

УДК 547.26'122.05

*А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, О. В. Вострикова***ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ
2,2,3,3,4,4,5,5-ОКТАФТОРПЕНТИЛХЛОРСУЛЬФИТА СО СПИРТАМИ****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: organic@vstu.ru

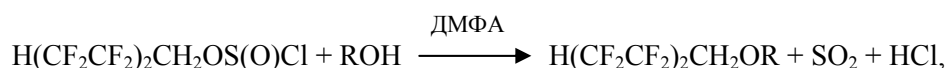
Рассмотрено влияние структуры спирта на примере 1-бутанола, циклогексанола, 2,2,3,3-тетрафторпропанола, п-метокси-, п-хлор-, м-нитробензиловых спиртов на реакцию с 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилхлорсульфитом в условиях катализа N,N-диметилформамидом.

Ключевые слова: 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилхлорсульфит, п-метокси-, п-хлор-, м-нитробензиловые спирты, 1-бутанол, циклогексанол, 2,2,3,3-тетрафторпропанол, N,N-диметилформамид.

Ранее [1–10] было показано, что полифторалкилхлорсульфиты являются активными реагентами, позволяющими получать простые и сложные полифторированные эфиры.

В данном сообщении рассмотрено влияние структуры спирта на реакцию с 2,2,3,3,4,4,5,5-

октафторпентилхлорсульфитом (получают из 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанола, являющегося побочным продуктом теломеризации тетрафторэтилена с метанолом). Реакция спирта с хлорсульфитом проводилась при катализе N,N-диметилформамидом (ДМФА):



где R = n-Bu, C₆H₁₁(циклогексил), PhCH₂, p-Cl-PhCH₂, p-CH₃O-PhCH₂, m-NO₂-PhCH₂, HCF₂CF₂CH₂.

О реакционной способности спиртов в этой реакции можно судить по начальной скорости выделения хлористого водорода и диоксида серы, которые удаляли из реакционной смеси осушенным воздухом, подаваемым с постоянной скоростью. Газообразные продукты реакции поглощали дистиллированной водой, а полученный раствор анализировали (в анализе принимал участие аспирант Р. В. Фисечко). Содержание хлорид-ионов определяли методом осадительного потенциометрического титрования, а содержание сульфит-ионов – методом

окислительно-восстановительного титрования (иодометрия). Было определено, что образование SO₂ и HCl происходит одновременно и в эквимолярном количестве. В связи с этим скорость реакции определяли по суммарному выделению газов, поглощая их раствором гидроксида натрия известной концентрации, с последующим определением количества прореагировавшего гидроксида натрия методом кислотно-основного потенциометрического титрования. В табл. 1 приведены кинетические параметры реакции 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилхлорсульфита с 2,2,3,3-тетрафторпропанолом, 1-бутанолом, циклогексанолом и бензиловым спиртом.

Таблица 1

Кинетические параметры реакции 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилхлорсульфита с алифатическими спиртами в сравнении с циклогексанолом и бензиловым спиртом

Параметр		2,2,3,3-тетрафторпропанол	Бутанол-1	Циклогексанол	Бензиловый спирт
k·10 ⁻³ , моль/л·с	25 °С	0,09	0,06	0,03	0,08
	30 °С	0,30	0,21	0,14	0,25
	35 °С	0,41	0,33	0,21	0,38
E _a , кДж/моль		106,34	129,79	179,61	106,76

Как видно из таблицы, наибольшую реакционную способность проявляет 2,2,3,3-тетрафторпропанол и реакционная способность убывает в ряду: $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} > \text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH} > \text{цикло-C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$.

В соответствии с приведенным рядом реакционной способности спиртов возрастает энергия активации реакции от 106,34 кДж/моль для 2,2,3,3-тетрафторпропанола до 179,61 кДж/моль для циклогексанола. Это связано со стериче-

ским фактором (удлинением углеводородной цепи для 1-бутанола и наличием вторичного гидроксила для циклогексанола), влияющим на образование переходного состояния.

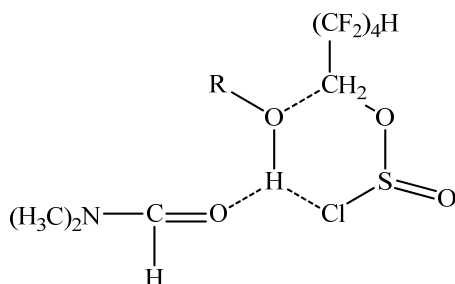
При введении в ароматический цикл бензильного спирта электроноакцепторного заместителя (хлор, нитрогруппа) константа скорости реакции 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилхлорсульфита несколько возрастает, и соответственно понижается энергия активации (табл. 2).

Таблица 2

Кинетические параметры реакции 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилхлорсульфита с бензиловыми спиртами

Параметр		Бензиловый спирт	п-Метокси-бензиловый спирт	п-Хлор-бензиловый спирт	м-Нитро-бензиловый спирт
$k \cdot 10^{-3}$, моль/л·с	25 °С	0,08	0,05	0,10	0,10
	30 °С	0,25	0,21	0,29	0,31
	35 °С	0,38	0,32	0,40	0,41
E_a , кДж/моль		106,76	119,78	89,60	88,13

Замеченные закономерности реакции хлорсульфита со спиртами определяются механизмом рассматриваемой реакции, включающей образование шестичленного циклического комплекса:



Введение электроноакцепторных заместителей в молекулу спирта (ROH) приводит к повышению подвижности атома водорода гидроксильной группы, что способствует выделению хлористого водорода и сернистого ангидрида с образованием простого эфира.

Таким образом, очевидно, что введение электроноакцепторных заместителей способствует, а электронодонорных заместителей затрудняет протекание реакции полифторалкилирования спиртов полифторалкилхлорсульфитами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимов, А. И. Синтез и свойства полифторалкилхлорсульфитов / А. И. Рахимов, О. В. Вострикова // Соединения фтора. Химия, технология, применение: сб. науч. тр. (юбилейный выпуск) / РНЦ «Прикладная химия». – СПб., 2009. – С. 314–321.

2. Рахимов, А. И. Полифторалкилирование производных адамантана / А. И. Рахимов, О. В. Вострикова // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(62)/ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 44–46.

3. Рахимова, Н. А. Выделение, идентификация и полифторалкоголиз олигомеров из отходов производства поликапроамида / Н. А. Рахимова [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 97–98.

4. Рахимов, А. И. Синтез аллиловых эфиров полифторированных спиртов / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, Зьонг Фьонг Тхао До // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 47–48.

5. Рахимов, А. И. Новая реакция полифторированных спиртов с тионилхлоридом / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко // Фторные заметки (Fluorine notes). – 2011. – № 3.

6. Рахимов, А. И. Реакции карбоксилсодержащих соединений и их солей с полифторалкилхлорсульфитами / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(50) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 30–32.

7. Рахимов, А. И. Новый каталитический метод синтеза полифторалкилхлорсульфитов / А. И. Рахимов [и др.] // Журнал общей химии. – 2004. – Т. 74, № 5. – С. 868–869.

8. Сторожакова, Н. А. Синтез полифторалкиловых эфиров олигомеров е-аминокапроновой кислоты / Н. А. Сторожакова [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5(31) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 4). – С. 105–108.

9. Рахимов, А. И. Влияние полифторалкильных групп в сополимере акриламид-акрилат натрия на свойства его низкоконцентрированных водных растворов / А. И. Рахимов [и др.] // Фторные заметки (Fluorine notes). – 2011. – № 4.

10. Рахимова, Н. А. Влияние внутримолекулярных взаимодействий на стабильность полифторалкилхлорсульфитов / Н. А. Рахимова [и др.] // Известия ВолГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 22(149) / ВолГТУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 13). – С. 22–24.

REFERENCES

1. Rakhimov, A. I. Sintez i svoystva polifloralkilkhlorosulfitov / A. I. Rakhimov, O. V. Vostrikova // Soedineniya ftora. Khimiya, tekhnologiya, primeneniye: sbornik nauchnykh trudov (yubileynyy vypusk) / RNTs «Prikladnaya khimiya». – SPb., 2009. – S. 314–321.
2. Rakhimov, A. I. Polifloralkilirovaniye proizvodnykh adamantana / A. I. Rakhimov, O. V. Vostrikova // Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2(62)/VolgGTU. – Volgograd, 2010. – S. 44–46. (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. Vyp. 7).
3. Rakhimova, N. A. Vydeleniye, identifikatsiya i polifloralkogoliz oligomerov iz otkhodov proizvodstva polikapromida / N. A. Rakhimova [i dr.] // Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2(75) / VolgGTU. – Volgograd, 2011. – S. 97–98. (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. Vyp. 8).
4. Rakhimov, A. I. Sintez allilovykh efirov poliflorirovannykh spirtov / A. I. Rakhimov, A. V. Miroshnichenko, Zyong Fyong Tkhaio Do // Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2(62) / VolgGTU. – Volgograd, 2010. – S. 47–48. (Ser.

Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. Vyp. 7).

5. Rakhimov, A. I. New reaction of polyfluorinated alcohols with thionyl chloride / A.I. Rakhimov and A.V. Miroshnichenko // Fluorine notes. – 2011. – № 3.

6. Rakhimov, A. I. Reaktsii karboksilsoderzhashchikh soedineniy i ikh soley s polifloralkilkhlorosulfitami / A. I. Rakhimov [i dr.] // Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2(50) / VolgGTU. – Volgograd, 2009. – S. 30–32. (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. Vyp. 2).

7. Rakhimov, A. I. Novyy kataliticheskiy metod sinteza polifloralkilkhlorosulfitov / A. I. Rakhimov [i dr.] // Zhurnal obshchey khimii. – 2004. – T. 74. № 5. – С. 868–869.

8. Storozhakova, N. A. Sintez polifloralkilovykh efirov oligomerov e-aminokapronovoy kisloty / N. A. Storozhakova [i dr.] // Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 5(31) / VolgGTU. – Volgograd, 2007. – S. 105–108. (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. Vyp. 4).

9. Rakhimov, A. I. Effect of polyfluoroalkyl groups in copolymer of acrylamide-acrylate on properties of its dilute aqueous solutions / A. И. Рахимов [и др.] // Фторные заметки (Fluorine notes). – 2011. – № 4.

10. Rakhimova, N. A. Vliyaniye vnutrimolekulyarnykh vzaimodeystviy na stabilnost polifloralkilkhlorosulfitov / N. A. Rakhimova [i dr.] // Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 22(149) / VolgGTU. – Volgograd, 2014. – S. 22–24. (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. Vyp. 13).

A. I. Rakhimov, A. V. Miroshnichenko, O. V. Vostrikova

SPECIFICITY OF CATALYTIC REACTION BETWEEN 2,2,3,3,4,4,5,5-OCTAFLUOROPENTYL CHLOROSULFITE AND ALCOHOLS

Volgograd State Technical University

Abstract. It is shown the influence of alcoholic structure on constants of rate for reaction between 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl chlorosulfite and alcohols (ROH, where R – n-Bu, cycle-C₆H₁₁, PhCH₂, p-Cl-PhCH₂, p-CH₃O-PhCH₂, m-NO₂-PhCH₂, HCF₂CF₂CH₂).

Keywords: 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl chlorosulfite, p-methoxy-, p-chloro-, m-nitrobenzyl alcohol, 1-butanol, cyclohexanol, 2,2,3,3-tetrafluoropropanol, N, N-dimethylformamide.

УДК 547.239

Г. М. Бутов, В. В. Бурмистров, О. А. Попов, Е. А. Зубович

СИНТЕЗ ДИ(АДАМАНТАН-2-ИЛ)СОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ*

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета

E-mail: butov@volpi.ru

Осуществлены синтезы ди-(адамант-2-ил)-содержащих дииминов, диаминов и 1,3-дизамещенных димочевин, содержащих спейсер длиной в 6 углеродных атомов между адамантильными группами. Получены новые соединения, имеющие высокий потенциал в качестве мишень-ориентированных ингибиторов растворимой эпосигидролазы (sEH) человека и как мономеры для циклодекстриновых супрамолекулярных полимеров.

Ключевые слова: диамины, диимины, мочевина, адамантил, изоцианат, растворимая эпосигидролаза.

© Бутов Г. М., Бурмистров В. В., Попов О. А., Зубович Е. А., 2015

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 12-03-33044 мол_а_вед).

Синтез и исследование биологической активности димочевины III выполнен при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых кандидатов наук (проект № МК-5809.2015.3).

Супрамолекулярная химия в настоящее время является бурно развивающейся областью науки и техники [1–3]. Наиболее перспективным использованием объектов супрамолекулярной химии является создание новых структур за счет самосборки и самоорганизации. Особое внимание в супрамолекулярной химии заслуживают β -циклодекстрины. Они могут выступать в качестве комплексообразователей для получения супрамолекулярных полимеров с участием соединений, способных связываться в полости β -циклодекстрина. Благодаря этому они способны образовывать комплексы включения типа «гость-хозяин». При этом в качестве мономера («гостя») должны выступать соединения, содержащие две адамантильные группы («гантелевидная» молекула), разделенные спейсерским мостиком: Ad-X-R-X-Ad, где, Ad – адамантил; R – алкильный, арильный спейсер; X – функциональная группа.

Адамантилсодержащие соединения активно исследуются в качестве «гостей» в комплексах с β -циклодекстрином. Важным фактором комплексообразования является соотношение размеров полости циклодекстрина и молекулы «гостя». Адамантильная группа представляет собой сферическую группу с диаметром 7 Å, которой идеально соответствуют полости β -циклодекстрина. Структура спейсерского мостика R и природа функциональной группы X в дальнейшем будет влиять на свойства супрамолекулярных полимерных комплексов.

В связи с этим данная работа посвящена синтезу «гантелевидных» диадамантилсодержащих дииминов, диаминов и димочевин, которые могут быть использованы в качестве мономеров для указанных супрамолекулярных структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

***N,N'*-Ди(адамант-2-илиден)гексан-1,6-диимин (I).** К 8,14 г (54 ммоль) адамантанона-2 добавляли 3,13 г (27 ммоль) гексаметилендиамина-1,6, 80 мл бензола и 0,1 г *n*-толуолсульфокислоты. Реакционную массу выдерживали при температуре кипения растворителя в течение 3 ч до выделения эквимолярного количества воды. По окончании реакции охлажденный раствор для удаления *n*-толуолсульфокислоты дважды встряхивали с небольшим количеством воды. Органический слой отделяли и сушили безводным сульфатом натрия. После фильтрования раствора отгоняли растворитель под вакуумом. Получено 8,62 г (84 %). $n_D^{20}=1,5321$. Масс-

спектр, m/z (интенсивность, %): 380 ($[M-1]^+$, 0,95 %), 232 ($[C_{16}H_{26}N]^+$, 100 %), 204 ($[C_{14}H_{22}N]^+$, 11,43 %), 163 ($[C_{11}H_{17}N]^+$, 40,95 %).

***N,N'*-Ди(адамант-2-ил)гексан-1,6-диамин (II).** К 75 мл тетрагидрофурана небольшими порциями добавляли 3,2 г (84 ммоль) алюмогидрида лития, затем прикапывали раствор 8 г (21 ммоль) *N,N'*-диадамантилиденгексана-1,6-диамина в 50 мл тетрагидрофурана. Реакционную смесь выдерживали при температуре кипения растворителя в течение 6 ч. Затем реакционную массу охлаждали до 0 °С и проводили нейтрализацию алюмогидрида лития, последовательно дозируя капельной воронкой 3,2 мл воды, 3,2 мл 15 % NaOH и 9,6 мл воды. Реакционную массу фильтровали и сушили безводным сульфатом натрия. После фильтрования раствора от сульфата натрия растворитель отгоняли под вакуумом. Дополнительную очистку диамина осуществляли через образование соответствующего гидрохлорида. Получено 7,71 г (95 %). $T_{пл}=52$ °С. Масс-спектр, m/z (интенсивность, %): 384,3 ($[M]^+$, 2,27%), 220,2 ($[C_{15}H_{26}N]^+$, 15,90 %), 164,1 ($[C_{11}H_{18}N]^+$, 100 %).

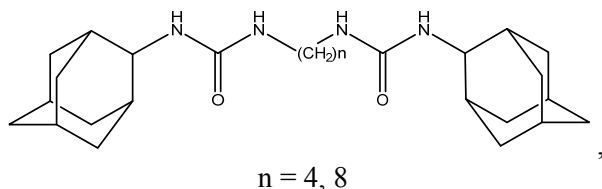
1,6-(Гексаметилен)-бис-[(адамант-2-ил)-мочевина] (III). К 0,5 г (2,66 ммоль) гидрохлорида 2-аминоадамантана в 5 мл безводного диметилформамида добавляли 0,22 г (1,33 ммоль) 1,6-гексаметилен диизоцианата и 0,27 г (2,67 ммоль) триэтиламина. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 12 часов. Выпавший белый осадок фильтровали, промывали 1н HCl (10 мл), водой (10 мл) и этилацетатом (10 мл) и высушивали. Получено г (%). $T_{пл} = 255$ °С. Масс-спектр, m/z (интенсивность, %): 470 ($[M]^+$, 1%), 135 ($[Ad]^+$, 100 %).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее сообщалось о получении некоторых диадамантилсодержащих соединений, указанной выше общей формулы, которые содержали в качестве функциональной группы X – 1,3-дизамещенную мочевинную группу [4,5], и адамантильный радикал, замещенный в узловом положении. В продолжение исследований [6–12] по созданию новых типов мономеров-«гостей» для супрамолекулярных полимерных комплексов с участием β -циклодекстринов синтезированы диадамантилсодержащие соединения, в которых адамантильная группа замещена по мостиковому положению (2-е положение адамантильной группы), в качестве группы X выступают иминная, аминная или мочевинная группы, связанные между собой алифатиче-

ским спейсером из 6 атомов углерода. Выбранная длина алифатического спейсера в шесть углеродных атомов позволяет исключить влияние функциональных групп друг на друга посредством индуктивного эффекта.

Стоит отметить также, что димочевины общей формулы:

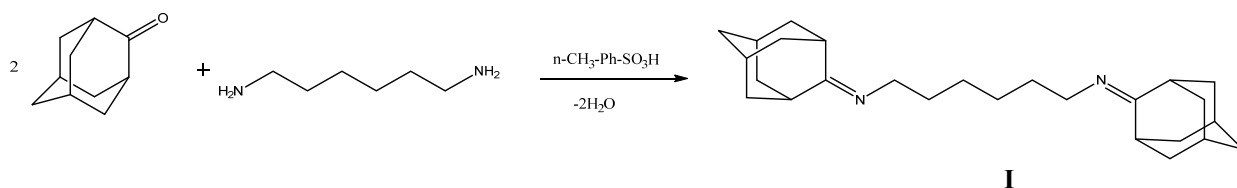


имеющие в своем составе адамантовые фрагменты, являются биологически активными соединениями, нашедшими свое применение в качестве ингибиторов растворимой эпокси-гидролазы человека, проявляя высокую ингибирующую активность [13]. Однако несмотря на высокую активность, низкая водорастворимость таких соединений затрудняет их внедрение в медицинскую практику [14–16]. Авторы

предполагают, что создание супрамолекулярных комплексов адамантилсодержащих 1,3-дизамещенных мочевины с β -циклодекстрином позволит создать водорастворимую форму, которая значительно упростит доставку ингибиторов к целевым ферментам.

В продолжение данных исследований, а также с целью поиска других классов органических соединений, способных к супрамолекулярной полимеризации с циклодекстриновыми мономерами, был проведен синтез ди(адамант-2-ил)содержащих дииминов и диаминов.

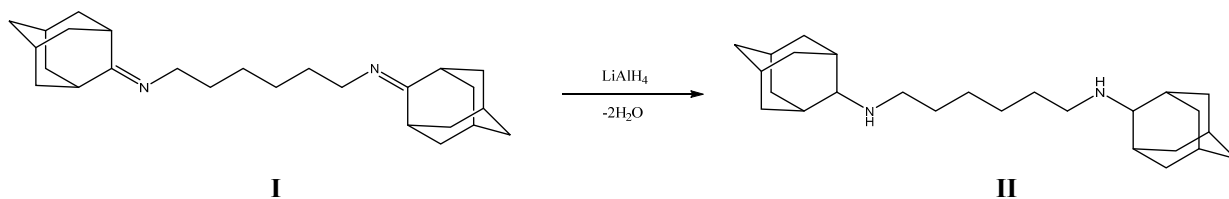
Реакция конденсации адамантанона-2 с различными аминами исследовались ранее [17, 18], однако отсутствуют сведения об использовании диаминов, что позволит синтезировать «гантелевидные» ди(адамант-2-ил)диимины. Катализируемая *n*-толуолсульфокислотой реакция конденсации адамантанона-2 с 1,6-гексаметилендиамином проводилась в среде бензола. Прекращение выделения воды через 3 часа после смешения реагентов свидетельствовало об окончании реакции:



Полученный N,N' -ди(адамант-2-илиден)гексан-1,6-диимин при обычных условиях представляет собой вязкую жидкость, которая не кристаллизуется при охлаждении до температуры $-15\text{ }^\circ\text{C}$.

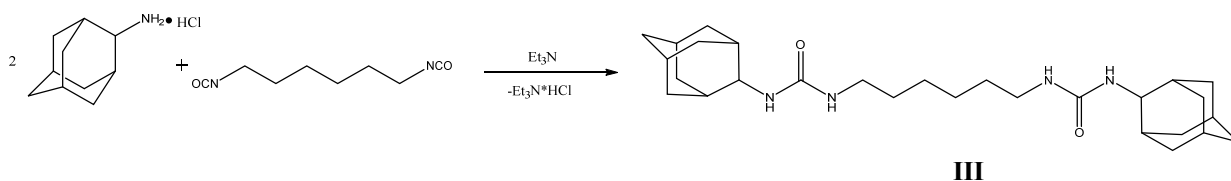
Восстановлением полученного N,N' -ди(ада-

мант-2-илиден)гексан-1,6-диимины литий алюминий гидридом в среде тетрагидрофурана был получен N,N' -ди(адамант-2-ил)гексан-1,6-диамин с выходом 95 %, представляющий собой твердое вещество с температурой плавления $52\text{ }^\circ\text{C}$:



Для синтеза соответствующей диадамантилдимочевины по мостиковому положению адамантильной группы и одинаковым числом метиленовых мостиков была синтезирована 1,6-

(гексаметилен)-бис-[(адамант-2-ил)мочевина] **III** реакцией 1,6-(гексаметилен)диизоцианата с гидроклоридом 2-адамантиламина:



Реакцию осуществляли в безводном диметилформамиде в присутствии триэтиламина при комнатной температуре в течение 12 часов. Полученная мочеви́на, несмотря на сходство в строении с вышеописанным диими́ном и диами́ном, является значительно более ассоциированным веществом и представляет собой порошок белого цвета с температурой плавления 255 °С.

В работе [13] были описаны 1,4-(тетраметилен)бис[(адамантил-2-ил)мочевина] и 1,8-(октаметилен)бис-[(адамантил-2-ил)мочевина]. Синтезированное в данной работе соединение **III** позволит установить влияния длины спейсера между мочеви́нными группами на ингибирующую активность (адамантил-2-ил)содержащих мочеви́н.

Состав и строение полученных соединений подтверждено с использованием современных методов исследования. Чистота соединений контролировалась методом хромато-масс-спектрометрии на приборе «Agilent Technologies 5975» с газовым хроматографом МАЭСТРО 7820.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Vermonden, T.* Cyclodextrin-based polymeric materials: synthesis, properties, and pharmaceutical- biomedical applications / T. Vermonden, V. D. Manakken // *Biomacromolecules*. – 2009. – Vol. 10. – No. 42. – P. 3157–3175.
2. *Munteanu, M.* Supramolecular structures based on dimeric combinations of cyclodextrin and adamantane via click chemistry / M. Munteanu, S. Choi, H. Ritter // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2008. – Vol. 62. – P. 197–202.
3. *Narada, A.* Polymeric rotaxanes / A. Narada, A. Hashidzume, H. Yamaguchi & Y. Takashima // *Chem. Rev.* – 2009. – P. 5974–6023.
4. *Зубович, Е. А.* Синтез 1,3-дизамещенных мочеви́н и бисмочеви́н – структурных элементов для супрамолекулярных соединений / Е. А. Зубович, В. В. Бурмистров [и др.] // *Бутлеровские сообщения*. – 2013. – Т. 33, № 1. – С. 65–68.
5. *Бурмистров, В. В.* Синтез адамантилсодержащих мочеви́н, тиомочеви́н и бисмочеви́н – мономеров для циклодекстриновых супрамолекулярных полимеров / В. В. Бурмистров [и др.] // *Бутлеровские сообщения*. – 2014. – Т. 38, № 6. – С. 54–58.
6. *Бурмистров, В. В.* Синтез и исследование биологической активности адамантилсодержащих 1,3-дизамещенных тиомочеви́н / В. В. Бурмистров, Г. М. Бутов, Д. А. Питушкин // *Известия ВолГГУ : межвуз. сб. науч. ст. № 22 (149)* / ВолГГУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 13). – С. 42–45.
7. *Бурмистров, В. В.* Синтез и исследование свойств диадамантилсодержащих 1,3-дизамещенных димочеви́н / В. В. Бурмистров, Г. М. Бутов, Д. В. Данилов // *Известия ВолГГУ : межвуз. сб. науч. ст. № 22 (149)* / ВолГГУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 13). – С. 45–48.
8. *Бутов, Г. М.* Реакции 1,3-дегидроадамнтана с органическими изоцианатами / Г. М. Бутов, В. В. Першин,

В. В. Бурмистров // *Журнал органической химии*. – 2011. – Т. 47, № 4. – С. 601–602.

9. *Бутов, Г. М.* Реакции 1,3-дегидроадамнтана с неорганическими бескислородными кислотами / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, В. В. Бурмистров [и др.] // *Журнал органической химии*. – 2014. – Т. 50, № 9. – С. 1293–1295.

10. *Бурмистров, В. В.* Синтез (1-адамантил) арилизоцианатов на основе 1,3-дегидроадамнтана и гидрохлоридов (1-адамантил)-ариламинов на их основе / В. В. Бурмистров, Г. М. Бутов, В. В. Першин // *В мире научных открытий*. – 2011. – № 9.1 (21). – С. 307–314.

11. *Бурмистров, В. В.* Синтез и химические свойства 1-изоцианато-3,5-диметиладамантана / В. В. Бурмистров, В. В. Першин, Г. М. Бутов // *Известия ВолГГУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5* / ВолГГУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 62–66.

12. *Бурмистров, В. В.* Синтез и химические свойства 1-изоцианатометил-3,5-диметиладамантана / В. В. Бурмистров, Г. М. Бутов // *Известия ВолГГУ : межвуз. сб. науч. ст. № 19* / ВолГГУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 11). – С. 25–29.

13. *Burmistrov, V.* Symmetric adamantyl-diureas as soluble epoxide hydrolase inhibitors / V. Burmistrov, C. Morisseau, K. S. S. Sing, D. Shihadih, T. Harris, G. Butov, B. D. Hammock // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2014. – V. 24, № 9. – P. 2193–2197.

14. *Morisseau, C.* Impact of Soluble Epoxide Hydrolase and Epoxyeicosanoides on Human Health / C. Morisseau, B. D. Hammock // *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 2013, p. 37–58.

15. *Hwag, S. H.* Orally Bioavailable Potent Soluble Epoxide Hydrolase Inhibitors / S. H. Hwag, H. Tsai, B. D. Hammock // *J. Med. Chem.* – 2007. – No.50. – P. 3825–3840.

16. *Scherman, M. S.* Screening a library of 1600 adamantyl ureas for anti-Mycoibacterium tuberculosis activity in vitro and for better physical chemical properties for bioavailability / M. S. Scherman // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2012. – № 20. – P. 3255–3262.

17. *Попов, Ю. В.* Изучение реакции конденсации адамантанона-2 с метиленактивными соединениями / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Н. А. Танкабеян // *Журнал прикладной химии*. – 2013. – Т. 86, вып. 3. – С. 435–440.

18. *Мохов, В. М.* О реакции конденсации адамантанона-2 с аминами в присутствии ультрадисперсных частиц металлов / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, И. И. Будко // *Известия ВолГГУ : межвуз. сб. науч. ст. № 7 (134)* / ВолГГУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 12). – С. 48–51.

REFERENCES

1. *Vermonden T., Manakken V.D.* Cyclodextrin-based polymeric materials: synthesis, properties, and pharmaceutical-biomedical applications // *Biomacromolecules*. 2009. Vol.10. No.42. P.3157-3175.
2. *Munteanu M., Choi S., Ritter H.* Supramolecular structures based on dimeric combinations of cyclodextrin and adamantane via click chemistry // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2008. Vol.62. P.197-202.
3. *Narada A., Hashidzume A., Yamaguchi H. & Takashima Y.* Polymeric rotaxanes // *Chem. Rev.* 2009. P.5974-6023.
4. *Sintez 1,3-dizamewennyx mochevin i bismochevin – strukturnyx ehlementov dlja supramolekuljarnyx soedinenij / Zubovich E.A., Burmistrov V.V. [i dr.] // Butlerovskie soobwenija.* – 2013. – Т. 33, № 1. – С. 65–68.
5. *Sintez adamantilsoderzhawix mochevin, tiomochevin i bismochevin – monomerov dlja ciklodekstrinovyx supramole-*

kuljarnyx polimerov / Burmistrov V.V. [i dr.] // Butlerovskie soobwenija. – 2014. – T. 38, № 6. – S. 54-58.

6. *Burmistrov V.V.*, Butov G.M., Pitushkin D.A. Sintez i issledovanie biologicheskoy aktivnosti adamantilsoderzhawix 1,3-dizamewennyx tiomochevin // *Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 22 (149)*. / VolgGTU. - Volgograd, 2014. - (Serija "Ximija i tehnologija ehlementorganicheskix monomerov i polimernyx materialov"; vyp. 13). - S. 42-45.

7. *Burmistrov V.V.*, Butov G.M., Danilov D.V. Sintez i issledovanie svojstv diadamantilsoderzhawix 1,3-dizamewennyx dimochevin // *Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 22 (149)*. / VolgGTU. - Volgograd, 2014. - (Serija "Ximija i tehnologija ehlementorganicheskix monomerov i polimernyx materialov"; vyp. 13). - S. 45-48.

8. Reakcii 1,3-degidroadamantana s organicheskimi izocianatami / Butov G.M., Pershin V.V., Burmistrov V.V. // *Zhurnal organicheskoy ximii*. – 2011. – T. 47, № 4. – S. 601-602.

9. Reakcii 1,3-degidroadamantana s neorganicheskimi beskislородnymi kislotami / Butov G.M., Moxov V.M., Burmistrov V.V. [i dr.] // *Zhurnal organicheskoy ximii*. – 2014. – T. 50, № 9. – S. 1293-1295.

10. *Burmistrov V.V.*, Butov G.M., Pershin V.V. Sintez (1-adamantil) arilizocianatov na osnove 1,3-degidroadamantana i gidroksloridov (1-adamantil)-arilaminov na ix osnove // *V mire nauchnyx otkrytij*. – № 9.1 (21). – 2011. – S. 307-314.

11. *Burmistrov V.V.* Sintez i ximicheskie svojstva 1-izocianato-3,5-dimetiladamantana / Burmistrov V.V., Pershin V.V., Butov G.M. // *Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 5 / VolgGTU*. – Volgograd, 2012. – S. 62-66. – (Ser. «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»; vyp. 9).

12. Sintez i ximicheskie svojstva 1-izocianatometil-3,5-dimetiladamantana / Burmistrov V.V., Butov G.M. // *Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 19 / VolgGTU*. – Volgograd, 2013. – S. 25-29. – (Ser. «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»; vyp. 11).

13. *Burmistrov V.*, Morisseau C., Sing K.S.S., Shihadih D., Harris T., Butov G., Hammock B.D. Symmetric adamantyl-diureas as soluble epoxide hydrolase inhibitors // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2014. – V. 24, № 9. – p. 2193-2197.

14. *Morisseau C.*, Hammock B.D. Impact of Soluble Epoxide Hydrolase and Epoxyeicosanoides on Human Health // *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 2013, p. 37-58.

15. *S.H. Hwag*, H.Tsai, B.D. Hammock. Orally Bioavailable Potent Soluble Epoxide Hydrolase Inhibitors. *J. Med. Chem.* 2007. No.50. P.3825-3840.

16. *Scherman M.S.*, Screening a library of 1600 adamantyl ureas for anti-Mycobacterium tuberculosis activity in vitro and for better physical chemical properties for bioavailability // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, № 20, 2012, p. 3255-3262.

17. *Popov Ju.V.*, Mokhov V.M., Tankabekjan N.A. Izuchenie reakcii kondensacii adamantanona-2 s metilenaktivnymi soedinenijami // *Zhurnal prikladnoj ximii*. - 2013. - T. 86, vyp. 3. - C. 435-440.

18. *Mokhov V.M.*, Popov Ju.V., Budko I.I. O reakcii kondensacii adamantanona-2 s aminami v prisutstvii ulqtradispersnyx chastic metallov // *Izvestija VolgGTU. Serija «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»*. Vyp. 12: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. - Volgograd, 2014. - № 7 (134). - C. 48-51.

G. M. Butov, V. V. Burmistrov, O. A. Popov, E. A. Zubovich

SYNTHESIS OF DI(ADAMANTANE-2-YL)-CONTAINING MONOMERS FOR SUPRAMOLECULAR CYCLODEXTRIN POLYMERS

Volzhsy Polytechnical Institute (branch) VSTU

Abstract. Synthesis of di-(adamant-2-yl)-containing diimines, diamines and 1,3-disubstituted ureas with 6 carbon long spacer between adamantane groups were carried out. New compounds are promising as target-oriented inhibitors of soluble epoxide hydrolase (sEH) and as monomers for cyclodextrine supramolecular polymers.

Keywords: diamine, diimine, urea, adamantane, isocyanate, soluble epoxide hydrolase.

УДК 547. 791+547.518

Б. А. Лысых¹, Г. М. Бутов¹, В. М. Мохов²

СИНТЕЗ 1-(1-АДАМАНТИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

¹Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

²Волгоградский государственный технический университет

E-mail: butov@volpi.ru

Осуществлены реакции 1,3-дегидроадамантиана с 1,2,4-триазолом, его замещенными производными. Разработан удобный одностадийный метод синтеза 1-(1-адамантил)-1Н-1,2,4-триазолов с высокими выходами.

Ключевые слова: [3.3.1] пропеллан, 1,3-дегидроадамантиан, 1,2,4-триазолы, адамантилирование, адамантилазолы.

Адамантилсодержащие производные триазола – потенциальные лекарственные препараты с широким рядом активностей [1–8].

Существующие методы синтеза N-адамантилсодержащих триазолов в литературе пред-

ставлены двумя основными направлениями: кислотно-катализируемое адамантилирование 1,2,4-триазолов производными адамантана [9] и реакциями циклоприсоединения с формированием связей гетероциклического кольца

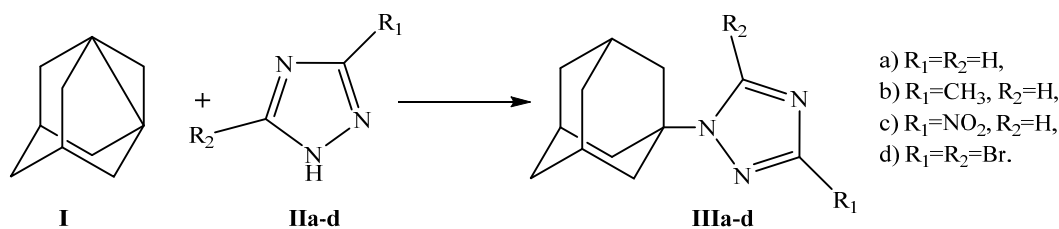
1,2,4-триазолов [10]. Данные методы не лишены недостатков: необходимость применения сильноокислых сред и труднодоступных реагентов, большая продолжительность реакции, невысокие выходы продуктов.

Перспективным путем синтеза N- и C-адамантилзамещенных азолов является использование в качестве исходного реагента напряженного [3.3.1] пропеллана [11] – 1,3-дегидроадамантана (1,3-ДГА), имеющего большое сродство к протону, чем обусловлена его высокая реакционная способность с протоноподвижными соединениями. Ранее авторами изучены реакции 1,3-ДГА с некоторыми классами протоноподвижных соединений: пиразолы [12,13] и 3-R-4,5-дигидроизоксазол-5-карбоновые кислоты [14]. Реакции 1,3-ДГА с 1,2,4-триазолами ранее изучены не были.

Для изучения реакций 1,3-ДГА с 1,2,4-триазолами были выбраны триазолы: 1,2,4-1H-три-

азол (**IIa**), 3-метил-1H-1,2,4-триазол (**IIb**), 3-нитро-1H-1,2,4-триазол (**IIc**), 3,5-дибром-1,2,4-1H-триазол (**IId**), отличающиеся различной N-H-кислотностью. В качестве критерия величины NH-кислотности исходных триазолов было выбрано значение pKa, рассчитанное программным комплексом «ACDLABBS 12.00» (см. таблицу).

Учитывая, что значения NH-кислотности 1,2,4-триазолов (**IIa-c**) находятся в пределах pKa = 6,15–10,85, соответствующему слабым (9 < pKa < 14) и средней силы (4,5 < pKa < 9) карбоновым кислотам [15], реакции 1,3-ДГА (**I**) с 1,2,4-триазолами (**IIa-c**) осуществляли в достаточно жестких условиях (в массе исходных реагентов без растворителя при 100 °C, в эквимольных соотношениях и времени реакции 4,5–5 ч). После завершения реакции и охлаждения N-(1-адамантил)-1,2,4-триазолы выделялись перекристаллизацией из подходящего растворителя.



Условия и выходы продуктов реакций 1,3-ДГА с 1H-1,2,4-триазолами

№	Заместитель		Условия реакции		Выход, %	PKA
	R ₁	R ₂	t, °C	τ, ч.		
IIIa	H	H	–*	4,5	90	10,49
IIIb	CH ₃	H		5	89	10,85
IIIc	NO ₂	H		5	72	7,07
IIId	Br	BR	68		86	6,15

* – в массе реагентов, соотношение 1:1, 100 °C.

Как известно, введение в структуру азола заместителей электроноакцепторной природы приводит к снижению электронной плотности в гетероциклическом кольце и увеличению кислотности NH-связи [16]. Таким образом, при введении двух атомов брома в структуру 1,2,4-триазола (pKa=10,49) отмечено увеличение кислотность NH-связи триазола **II d** (pKa=6,15).

Осуществление реакции 1,3-ДГА (**I**) с триазолом (**II d**) с большей кислотностью NH-связи, чем у триазолов (**IIa-c**) при 100 °C ожидаемо приводило бы к снижению времени реакции. Однако известно, что в случае реакции 1,3-ДГА с галогенсодержащими соединениями возмож-

но протекание реакций адамантирования с разрывом связи C-Hal [17]. Для исключения этой побочной реакции взаимодействие 1,3-ДГА с триазолом (**II d**) осуществляли при более низкой температуре в неполярном растворителе (гексан).

Структуры синтезированных азолов **IIIa-d** подтверждены методами хромато-масс-спектрометрии и ЯМР ¹H-спектроскопии.

В масс-спектрах **IIIc** и **III d** максимальную интенсивность имеет сигнал адамантил-катиона m/z 135 Ad⁺ (100 %), молекулярный ион (M⁺) имеет более низкую интенсивность 3–29 % (см. рисунок).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Yeh, V. S. C. Synthesis and biological evaluation of heterocycle containing adamantane 11β -HSD1 inhibitors / V. S. C. Yeh, J. R. Patel, H. Yong, R. Kurukulasuriya, S. Fung, K. Monzon, W. Chiou, J. Wang, D. Stolarik, H. Imade, D. Bino, M. Brune, P. Jacobson, H. Sham, J. T. Link. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2006. – № 16. – P. 5414–5419.

2. Al-Deeb, O. A. Synthesis, Antimicrobial, and Anti-inflammatory Activities of Novel 2-[3-(1-Adamantyl)-4-substituted-5-thioxo-1,2,4-triazolin-1-yl]acetic Acids, 2-[3-(1-Adamantyl)-4-substituted-5-thioxo-1,2,4-triazolin-1-yl]propionic Acids and Related Derivatives / O. A. Al-Deeb, M. A. Al-Omar, N. R. El-Brollosy, E. E. Habib, T. M. Ibrahim, A. A. El-Emam. // Arzneimittelforschung. – 2006. – № 56(1). – P. 40–47.

3. Al Abdullah, E. S. Synthesis and biological testing of new 1-adamantyl derivatives / E.S. Al Abdullah // Thesis of Ph. D. Degree in Pharmaceutical Sciences «Pharmaceutical Chemistry» in the College of Pharmacy, King Saud University. – 2007. – P. 149.

4. Balkovec, J. M. 11-Beta-hydroxysteroid dehydrogenase 1 inhibitors useful for the treatment of diabetes, obesity and dyslipidemia / J. M. Balkovec, R. Thieringer, S. S. Mundt, A. Hermanowski-Vosatka, D. W. Graham, W. Donald, G. F. Patel, S. D. Susan, S. T. Waddell, T. Sherman, S. H. Olson, M. Maletic. // Patent US2005070720, 2005.

5. Olson, S. Adamantyl triazoles as selective inhibitors of 11β -hydroxysteroid dehydrogenase type 1 / S. Olson, S. D. Aster, K. Brown, L. Carbin, D. W. Graham, A. Hermanowski-Vosatka, C. B. LeGrand, S. S. Mundt, M. A. Robbins, J. M. Schaeffer, L. H. Slossberg, M. J. Szymonifka, R. Thieringer, S. D. Wright, J. M. Balkovec. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2005. – № 15. – P. 4359–4362.

6. El-Emam, A. A. Synthesis, anti-inflammatory and analgesic activity of certain 3-(1-adamantyl)-4-substituted-5-mercapto-1,2,4-triazole derivatives / A. A. El-Emam, T. M. Ibrahim // Arzheim.-Forsch. Drug Res. – 1991. – № 41. – P. 1260–1264.

7. Hou, D.-R. 1,2,3-Triazole. Derivatives as new cannabinoid-1 receptor antagonists / D.-R. Hou, M. S. Hung, C.-C. Liao, C.-C. Lin // US20100144734 A1.

8. Al-Amin, M. Synthesis of some bis-triazole derivatives as probes for cytotoxicity study / M. Al-Amin, M. R. Islam // Bangladesh J Pharmacol. – 2006. – № 1. – P. 21–26.

9. Saraev, V. V. Adamantylazoles. Acid - catalyzed adamantylation of 1,2,4 - triazoles / V. V. Saraev, T. P. Kanakina, M. S. Pevzner, E. L. Golod, B. I. Ugrak, V. V. Kachala // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1996. – Vol. 32. – № 8. – P. 928–936.

10. Senchyk, G. A. 1,2,4-Triazole functionalized adamantanes: a new library of polydentate tectons for designing structures of coordination polymers / Senchyk G. A., Lysenko A. B., Boldog I., Rusanov E. B., Chernega A. N., Krautscheid H., Domasevitch K. V. // Dalton Transactions. – 2012. – № 41(28). – P. 8675–8689.

11. Мохов, В. М. 1,3-Дегидроадамантан как синтон для построения связей углерод – гетероатом / В. М. Мохов, Г. М. Бутов, Б. А. Лысых // Известия ВолГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4(107) / ВолГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 10). – С. 21–41.

12. Бутов, Г. М. Адамантирование азолов 1,3-дегидроадамантаном. Селективное N-адамантилирование пиразолов / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, Б. А. Лысых, Л. Д. Коношкин, С. И. Фирганг // Жорх. – 2011. – Т. 47. – № 1. – С. 150–151.

13. Бутов, Г. М. Синтез 1-адамантил-3,4,5- R^1, R^2, R^3 - пиразолов / Г. М. Бутов, Б. А. Лысых, И. Л. Далингер, И. А. Вацадзе, Т. К. Шкинева, Ю. Н. Климочкин, В. А. Осянин // Химия гетероциклических соединений. – 2014. – № 5. – С. 816–820.

14. Бутов, Г. М. Синтез адамант-1-иловых эфиров производных 3- $R, 4, 5$ -дигидроизоксазол-5-карбоновой кислоты / Г. М. Бутов, Г. Ю. Паршин, М. Ю. Романова, Б. А. Лысых, С. А. Шевелев, И. Л. Далингер, И. А. Вацадзе // Современные наукоемкие технологии. – 2011. – № 1. – С. 42–43.

15. Химическая энциклопедия / под ред. И. Л. Кнунянца. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2. – С. 393–395.

16. Общая органическая химия / под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. Т. 8. Азотсодержащие гетероциклы / под ред. П. Г. Сэмса; пер с англ. под ред. Н. К. Кочеткова. – М.: Химия, 1985. – 752 с.

17. Мохов, В. М. Синтез 1-галоген-3- R -адамантанов на основе реакций 1,3-дегидроадамантана с галогенсодержащими субстратами различной природы (обзор) / В. М. Мохов, Г. М. Бутов, С. В. Дьяконов // Известия ВолГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5(92) / ВолГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 6–23.

18. Pincock, R. E. Synthesis and reaction of strained hydrocarbons possessing inverted carbon atom. Tetracyclo [3.3.1.1^{3,7}.0^{1,3}]decane / R.E. Pincock, J. Schmidt, W.B. Scott, E.J. Torupka // J. Can. Chem. – 1972. – № 50. – P. 3958–3964.

REFERENCES

1. Yeh, V. S. C. Synthesis and biological evaluation of heterocycle containing adamantane 11β -HSD1 inhibitors / V. S. C. Yeh, J. R. Patel, H. Yong, R. Kurukulasuriya, S. Fung, K. Monzon, W. Chiou, J. Wang, D. Stolarik, H. Imade, D. Bino, M. Brune, P. Jacobson, H. Sham, J. T. Link. // Bioorg. Med. Chem. Lett., 2006, 16, 5414–5419.

2. Al-Deeb, O. A. Synthesis, Antimicrobial, and Anti-inflammatory Activities of Novel 2-[3-(1-Adamantyl)-4-substituted-5-thioxo-1,2,4-triazolin-1-yl]acetic Acids, 2-[3-(1-Adamantyl)-4-substituted-5-thioxo-1,2,4-triazolin-1-yl]propionic Acids and Related Derivatives / O. A. Al-Deeb, M. A. Al-Omar, N. R. El-Brollosy, E. E. Habib, T. M. Ibrahim, A. A. El-Emam. // Arzneimittelforschung, 2006, 56(1), 40–47.

3. Al Abdullah, E. S. Synthesis and biological testing of new 1-adamantyl derivatives. / E. S. Al Abdullah // Thesis of Ph. D. Degree in Pharmaceutical Sciences "Pharmaceutical Chemistry" in the College of Pharmacy, King Saud University, 2007, pp.149.

4. Balkovec, J. M. 11-Beta-hydroxysteroid dehydrogenase 1 inhibitors useful for the treatment of diabetes, obesity and dyslipidemia / J. M. Balkovec, R. Thieringer, S. S. Mundt, A. Hermanowski-Vosatka, D. W. Graham, W. Donald, G. F. Patel, S. D. Susan, S. T. Waddell, T. Sherman, S. H. Olson, M. Maletic. // Patent US2005070720, 2005.

5. Olson, S. Adamantyl triazoles as selective inhibitors of 11β -hydroxysteroid dehydrogenase type 1 / S. Olson, S. D. Aster, K. Brown, L. Carbin, D. W. Graham, A. Hermanowski-Vosatka, C. B. LeGrand, S. S. Mundt, M. A. Robbins, J. M. Schaeffer, L. H. Slossberg, M. J. Szymonifka, R. Thieringer, S. D. Wright, J. M. Balkovec. // Bioorg. Med. Chem. Lett., 2005, 15, 4359–4362.

6. El-Emam, A. A. Synthesis, anti-inflammatory and analgesic activity of certain 3-(1-adamantyl)-4-substituted-5-mercapto-1,2,4-triazole derivatives / A. A. El-Emam, T. M. Ibrahim. // Arzheim.-Forsch. Drug Res., 1991, 41, 1260–1264.

7. Hou, D.-R. 1,2,3-Triazole. Derivatives as new cannabinoid-1 receptor antagonists. / D.-R. Hou, M. S. Hung, C.-C. Liao, C.-C. Lin. // US20100144734 A1.

8. Al-Amin, M. Synthesis of some bis-triazole derivatives as probes for cytotoxicity study. / M. Al-Amin, M. R. Islam. // Bangladesh J Pharmacol, 2006; 1: 21–26.

9. Saraev, V. V. Adamantylazoles. Acid - catalyzed adamantylation of 1,2,4 - triazoles / V. V. Saraev, T. P. Kanakina,

M. S. Pevzner, E. L. Golod, B. I. Ugrak, V. V. Kachala. // Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 32, № 8, 1996, pp. 928-936.

10. Senchyk, G. A. 1,2,4-Triazole functionalized adamantanes: a new library of polydentate tectons for designing structures of coordination polymers. / Senchyk G. A., Lysenko A. B., Boldog I., Rusanov E. B., Chernega A. N., Krautscheid H., Domasevitch K. V. // Dalton Transactions, 2012, 41(28), 8675-8689.

11. Mokhov, V. M. 1,3-Degidroadamantan kak sinton dlja postroenija svyazej uglerod – geteroatom / V. M. Mokhov, G. M. Butov, B. A. Lysykh // Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo texniceskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. (Ser. «Ximija i tehnologija ehlementoorganiceskix monomero i polimernyx materialov». Vyp. 10), 2013, № 4(107), 21-41.

12. Butov, G. M. Adamantirovanie azolov 1,3-degidroadamantanom. Selektivnoe N-adamantirovanie pirazolov / G.M. Butov, V.M. Mokhov, G.Ju. Parshin, B.A. Lysykh, L.D. Konjushkin, S.I. Firganga. // Zhorx, 2011, t. 47, №. 1, s. 150-151.

13. Butov, G. M. Sintez 1-adamantil-3,4,5-R1,R2,R3 - pirazolov / G.M. Butov, B.A. Lysykh, I.L. Dalinger, I.A. Vacadze, T.K. Shkineva, Ju.N. Klimochkin, V.A. Osjanin. // Ximija geterociklicheskix soedinenij, 2014, № 5, S. 816-820.

14. Butov, G. M. Sintez adamant-1-ilovyx ehfirov proizvodnyx 3-R-4,5-digidroizoksazol-5-karbonovoj kisloty / G.M. Butov, G.Ju. Parshin, M.Ju. Romanova, B.A. Lysykh, S.A. Shevelev, I.L. Dalinger, I.A. Vacadze. // Sovremennye naukojomye tehnologii, 2011, № 1, s. 42-43.

15. Ximicheskaja ehnciklopedija / Pod red. I. L. Knunjanca. - M: Sovet-skaja ehnciklopedija, 1990. T. 2., S. 393-395. - ISBN 5-85270-035-5(t.2).

16. Obwaja organicheskaja ximija / Pod red. D. Bartona i U.D. Ollisa. T.8. Azotsoderzhawie getrocikly / Pod red. P.G. Sehmmsa – Per s angl. / Pod red. N.K. Kochetkova. – M.: Ximija, 1985, 752s.

17. Mokhov, V. M. Sintez 1-galogen-3-R-adamantanov na osnove reakcij 1,3-degidroadamantana s galogensoderzhawimi substratami razlichnoj prirody (obzor) / V. M. Mokhov, G. M. Butov, S. V. Dqjakonov // Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo texniceskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. (Ser. Ximija i tehnologija ehlementoorganiceskix monomero i polimernyx materialov. Vyp. 9), 2012, № 5(92), 6-23.

18. Pincock, R. E. Synthesis and reaction of strained hydrocarbons possessing inverted carbon atom. Tetracyclo [3.3.1.13,7.01,3]decanes / R.E. Pincock, J. Schmidt, W.B. Scott, E.J. Torupka. // J. Can. Chem., 1972, 50, p.3958-3964.

B. A. Lysykh¹, G. M. Butov¹, V. M. Mokhov²

SYNTHESIS OF 1-(1-ADAMANTYL)-1,2,4-TRIAZOLES

¹Volzhsky Polytechnical Institute (branch) Volgograd State Technical University

²Volgograd State Technical University

Abstract. The reactions of 1,3-dehydroadamantane with 1,2,4-triazole and its substituted derivatives were performed. A convenient one-step method has been developed for the synthesis of 1- (1-adamantyl) -1H-1,2,4-triazoles with high yields.

Keywords: [3.3.1]-propellane, 1,3-dehydroadamantane, 1,2,4-triazoles, adamantylation, adamantylazoles.

УДК 547.26'122.05

А. И. Рахимов, О. В. Вострикова, А. В. Мирошниченко

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ

ПОЛИФТОРАЛКИЛХЛОРСУЛЬФИТОВ С ЦИКЛОГЕКСАНОЛОМ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

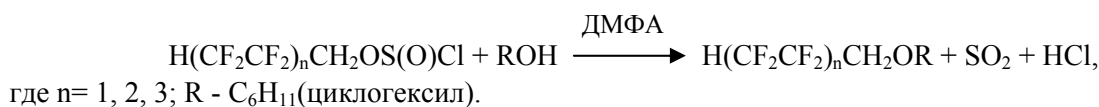
Рассмотрено влияние длины перфторалкильной цепи в полифторалкилхлорсульфитах на выход полифторалкилового эфира циклогексанола в реакции полифторалкилхлорсульфита с циклогексаноном (катализ N,N-диметилформамидом).

Ключевые слова: тетрафторпропил-, октафторпентил-, додекафторгептилхлорсульфиты, циклогексанол, N,N-диметилформамид, полифторалкиловый эфир циклогексанола.

Ранее [1–5] было рассмотрено применение полифторалкилхлорсульфитов (ПФАХС) в синтезе простых и сложных полифторированных эфиров.

Авторами экспериментально установлено (в выполнении экспериментальной части принимал участие аспирант Р. В. Фисечко), что реакция ПФАХС с вторичными спиртами не идет, возможно, ввиду стерических затруднений.

Однако в молекуле циклогексанола гидроксильная группа занимает экваториальное положение и поэтому она становится доступной для взаимодействия с ПФАХС. В данном сообщении показано влияние длины полифторалкильной цепи в ряду тетрафторпропил-, октафторпентил-, додекафторгептилхлорсульфитов на реакцию с циклогексаноном при катализе N,N-диметилформамидом (ДМФА):



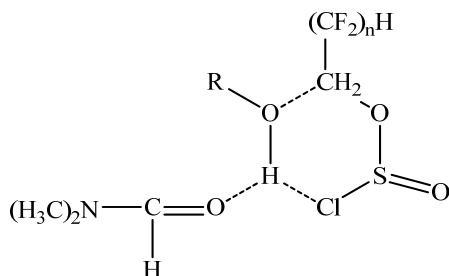
Свойства полифторалкилциклогексильных эфиров

Полифторалкиловый эфир циклогексанола	Выход, %	Т.кип, °С/ 3мм. рт.ст.	n_D^{20}	d_4^{20}
$H(CF_2CF_2)CH_2O C_6H_{11}$	82	95–98	1,3798	1,1005
$H(CF_2CF_2)_2CH_2O C_6H_{11}$	75	105–107	1,3733	1,3865
$H(CF_2CF_2)_3CH_2O C_6H_{11}$	65	123–127	1,4067	1,3891

Выход полифторалкиловых эфиров циклогексанола уменьшается с удлинением перфторуглеродной цепи исходного полифторалкилхлорсульфита (см. таблицу).

Как видно из полученных экспериментальных результатов, удлинение полифторированной цепи в молекуле исходного полифторалкилхлорсульфита приводит к снижению выхода циклогексильного эфира. Строение полученных полифторалкилциклогексильных эфиров доказано ИК- и ПМР-спектроскопией.

Наиболее вероятно, что снижение выхода циклогексильного эфира связано в рассматриваемом ряду со стерическим фактором, возрастающим с удлинением молекулы полифторалкилхлорсульфита и затрудняющим образование шестичленного переходного циклического состояния:



Наибольший выход циклогексильного эфира наблюдается для реакции тетрафторпропилсульфита ($n=1$) с циклогексанола (82 %) и наименьший для этой же реакции с додекафторгептилхлорсульфитом ($n=3$) (65 %). Таким образом, установлено, что уменьшение полифторированной цепи в молекуле алкилхлорсульфита способствует протеканию реакции.

Полифторалкиловые эфиры циклогексанола представляют собой легко перегоняющиеся жидкости, температура кипения которых и плотность возрастают с повышением молекулярной массы (см. таблицу).

Таким образом, полифторалкиловые эфиры циклогексанола представляют интерес, поскольку получают с высоким выходом из доступных реагентов и обладают достаточно высокой плотностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры жидких веществ снимали на приборе «Spekord – M82» в тонком слое (жидкая пленка). ПМР-спектры веществ снимали на приборе «Mercury-300 (Varian)», рабочая частота 300 МГц, внутренний стандарт тетраметилсилан, растворитель – четыреххлористый углерод.

Синтез 1,1,3-тригидроперфторпропоксициклогексана. 0,02 моль циклогексанола смешивали с 0,0002 моль диметилформаида в 15 мл хлороформа, охлаждали до $-10\text{ }^\circ\text{C}$ и при перемешивании дозировали раствор 0,02 моль 1,1,3-тригидроперфторпропилхлорсульфита в 10 мл хлороформа. Затем температуру реакционной смеси повысили до $20\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали 2 часа, отдувая выделяющийся хлористый водород и диоксид серы осушенным воздухом. После удаления растворителя продукт перегоняли в вакууме. Отбирали фракцию с т.кип. $95\text{ }^\circ\text{C}$ при вакууме 3 мм.рт.ст. Выход 82 %. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1170ср ($\nu\text{C-O-C}$); 1170с (νCF_2); 2878 ср, 2965 ср (νCH_2); 3005сл (νCHF_2), 714ср, 760ср, 800ср, 1000ср (колебания кольца). ПМР-спектр, δ , м.д. (КССВ, J, Гц): 5,95 т.т. (52,2, 5,4) (1H, HCF_2); 3,86 т (14,1) (2H, $\text{O-CH}_2\text{-CF}_2$), 2,85 с (CH кольца), 1,74 и 1,32 (мультиплет кольца).

1,1,5-Тригидроперфторпентокси (выход 75 %) и **1,1,7-тригидро-перфторгептокси** (выход 65 %) **циклогексаны** получены аналогично с использованием октафторпентил-, додекафторгептилхлорсульфитов и циклогексанола.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимов, А. И. Синтез и свойства полифторалкилхлорсульфитов / А. И. Рахимов, О. В. Вострикова // Соединения фтора. Химия, технология, применение: сб. науч. тр. (юбилейный выпуск) / РИЦ «Прикладная химия». – СПб., 2009. – С. 314–321.
2. Рахимов, А. И. Полифторалкилирование производных адамантана / А. И. Рахимов, О. В. Вострикова // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 44–46.
3. Рахимов, А. И. Синтез аллиловых эфиров полифторированных спиртов / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, Зыонг Фыонг Тхао До // Известия ВолгГТУ : межвуз.

сб. науч. ст. № 2(62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 47–48.

4. *Мирошниченко, А. В.* Синтез фениловых эфиров полифторированных спиртов / А. В. Мирошниченко, А. И. Рахимов, Тхи Нгок Куен Во // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 51–54.

5. *Рахимов, А. И.* Влияние заместителей в аллиловом спирте на реакцию с полифторалкилхлорсульфитами / А. И. Рахимов, Г. И. Никишин, А. В. Мирошниченко, Фыонг Тхао До Зыонг // Фторные заметки : on-line журнал. – 2011. – № 5.

REFERENCES

1. *Rakhimov, A. I.* Sintez i svoystva polifloralkilkhlorosulfitov / A. I. Rakhimov, O. V. Vostrikova // Soedineniya ftora. Khimiya, tekhnologiya, primenenie: sbornik nauchnykh trudov (yubileyuu vpusk) / RNTs «Prikladnaya khimiya». – SPb., 2009. – S. 314-321.

2. *Rakhimov, A. I.* Polifloralkilirovanie proizvodnykh adamantana / A. I. Rakhimov, O. V. Vostrikova // Izvestiya

VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2(62)/VolgGTU. – Volgograd, 2010. – S. 44-46. (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. Vyp. 7).

2. *Rakhimov, A. I.* Polifloralkilirovanie proizvodnykh adamantana / A. I. Rakhimov, O. V. Vostrikova // Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2(62)/VolgGTU. – Volgograd, 2010. – S. 44-46. (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. Vyp. 7).

3. *Rakhimov, A. I.* Sintez allilovykh efirov poliflorirovannykh spirtov / A. I. Rakhimov, A. V. Miroshnichenko, Zyong Fyong Tkhaio Do // Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2(62) / VolgGTU. – Volgograd, 2010. – S. 47-48. (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. Vyp. 7).

4. *Miroshnichenko, A. V.* Sintez fenilovykh efirov poliflorirovannykh spirtov / A. V. Miroshnichenko, A. I. Rakhimov, Tkhi Ngok Kuen Vo // Izv. VolgGTU. Seriya «Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov». Vyp. 9 : mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2012. – № 5. – С. 51-54.

5. *Rakhimov, A. I.* The influence of substituents in allyl alcohol on the reaction with polyfluoroalkylchlorosulphites / A. I. Rakhimov, G. I. Nikishin, A. V. Miroshnichenko, Fyong Tkhaio Do Zyong // Fluorine Notes: on-line zhurnal. – 2011. – № 5.

A. I. Rakhimov, O. V. Vostrikova, A. V. Miroshnichenko

SPECIFICITY OF REACTION POLYFLUOROCHLOROSULFITES WITH CYCLOHEXANOL

Volgograd State Technical University

Abstract. It is shown the influence of polyfluoroalkyl chain in polyfluorochlorosulfites on yield of polyfluoroalkylic ethers of cyclohexanol in reaction between polyfluoroalkylchlorosulfite with cyclohexanol.

Keywords: tetrafluoropropyl, octafluoropentyl, dodecafluoroheptyl chlorosulfites, cyclohexanol, N,N-dimethylformamide.

УДК 547.471; 543.51

*И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Н. Н. Мамутова, Е. Н. Савельев
Е. А. Потаенкова, Р. А. Евдокимов, Л. А. Пынтя*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1-АДАМАНТНОЛА С АЦЕТАНИЛИДОМ В ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: phanchem@vstu.ru

Исследован процесс получения 4-(1-адамантил)анилина, и найдены условия проведения реакции, которые позволяют получить 4-(1-адамантил)анилин с высоким выходом и чистотой при значительном снижении доли побочных продуктов.

Ключевые слова: 1-адамтанол, 1-бромадамтан, ацетанилид, трифторуксусная кислота, 4-(1-адамантил)анилин.

4-(1-Адамантил)анилин является ценным полупродуктом для получения соединений адамантанового ряда, проявляющих весьма ценные свойства в самых разных областях применения: это биологически активные вещества [1] и полимеры [2], особые присадки к смазочным маслам, катализаторы и т. п.

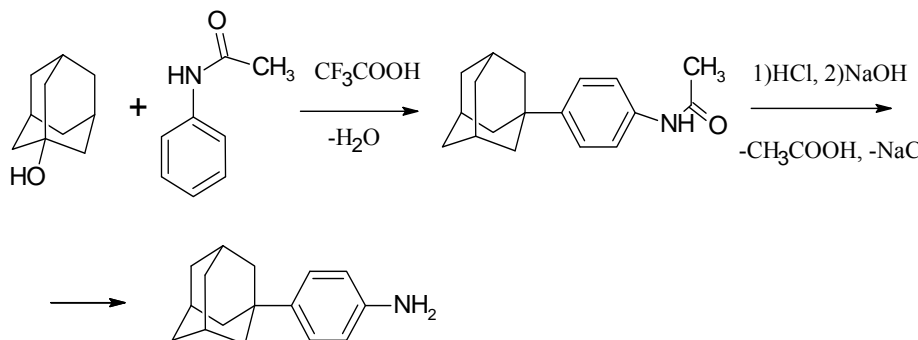
В литературе описано несколько способов получения 4-(1-адамантил)анилина. Так, например, известны способы, при которых 1-адамтанол взаимодействует с анилином либо в присутствии соляной кислоты и хлорида цинка при 175 °С в автоклаве в среде азота [3], либо в присутствии анилида алюминия при 175–200 °С с по-

лучением смеси сложноразделяемых продуктов, 2-,3-,4-(1-адамантил)анилинов, N-(1-адамантил)анилина, N-4-ди(1-адамантил)анилинов [4]. Применение описанных методов, очевидно, ограничено необходимостью создания высоких температур и давления в процессе, а также низкой селективностью синтеза.

В то же время среди различных способов синтеза соединений, содержащих адамантильный фрагмент, описаны также способы с использованием трифторуксусной кислоты (ТФУ) [5].

Однако данным способом не получали адамантиланилины. В связи с этим интересным представлялось изучить возможность и особенности синтеза 4-(1-адамантил)анилина с использованием ТФУ.

Авторами были изучены закономерности алкилирования ацетанилида 1-бромадамантаном и 1-адамтанолом в присутствии ТФУ.



Реакционную смесь при перемешивании нагревали до 80 °С в течение 3 часов. По окончании процесса выделили целевой продукт: отгоняли растворитель, снимали защиту аминогруппы (гидролизом в присутствии раствора соляной кислоты) и высаживали 4-(1-адамантил)анилин щелочным раствором. Выпавший осадок фильтровали, промывали водой и сушили.

Дополнительную очистку продукта проводили фракционной возгонкой под вакуумом.

Было исследовано влияние избытка ацетанилида и ТФУ на выход целевого соединения. Показано, что наибольший выход (96 %) достигается при мольном соотношении 1-адамтанол : ацетанилид : ТФУ = 1 : 1,4 : 6. Снижение избытка ацетанилида и ТФУ приводит к уменьшению выхода 4-(1-адамантил)анилина, что, вероятно, связано с понижением функции кислотности Гаммета ТФУ в процессе реакции [6], это, в свою очередь, приводит к понижению конверсии 1-адамтанолом и, как следствие, к уменьшению выхода целевого соединения. Увеличение избытка ацетанилида и ТФУ также

было установлено, что в случае использования в качестве алкилирующего агента 1-бром-адамтанана образуется многокомпонентная реакционная смесь, состоящая из 4-(1-адамантил)ацетанилида (25 %), непрореагировавшего 1-бром-адамтанана (70 %) и 1-адамтананола (5 %).

Варьирование продолжительности синтеза с 2 до 12 часов не приводит к существенному увеличению выхода целевого соединения, что связано с низкой скоростью сольволиза 1-бром-адамтанана. В связи с этим было предложено использовать в качестве алкилирующего агента 1-адамтанол.

Синтез проводили по следующей схеме: при взаимодействии 1-адамтананола с ацетанилидом в присутствии трифторуксусной кислоты при мольном отношении реагентов 1-адамтанол : ацетанилид : ТФУ = 1 : 1,2÷1,6 : 4÷8.

приводит к снижению выхода продукта, что, на наш взгляд, связано с побочно протекающими реакциями полиалкилирования.

Использование трифторуксусной кислоты (ТФУ) позволяет проводить процесс селективно и получать целевой продукт с высоким выходом и чистотой. ТФУ является эффективной средой для генерации адамантилкатиона из адамантанолов. При этом ТФУ дает объемную, тесно связанную ионную пару с образующимся адамантил-карбокатионом, что препятствует его внедрению в *орто*-положение бензольного кольца ацетанилида из-за стерических препятствий. Кроме этого, при образовании ионной пары адамантилкарбокатион-ТФУ реакция идет по орбитальному контролю в наиболее энергетически выгодное *пара*-положение ароматического кольца. Выше перечисленные факторы позволяют избежать получения смеси продуктов 2-, 3-, 4-(1-адамантил)анилинов, N-(1-адамантил)анилина, N-4-ди(1-адамантил)анилинов и позволяют получать целевой продукт без использования повышенного давления и длитель-

ного кипячения, что дает возможность избежать нежелательного осмоления реакционной массы. Избыток ТФУ по окончании реакции легко отгоняется, регенерируется и может быть использован повторно.

Таким образом, предложенный способ является простым и эффективным, позволяющим получать 4-(1-адамантил)анилин с хорошим выходом и высокой степенью чистоты.

Структура полученных соединений подтверждена методами хроматомасс-, ИК- и ЯМР-¹H-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЯМР Н¹-спектры снимали на ЯМР-спектрометре «Varian Mercury-300 ВВ», внутренний стандарт – ГМДС при частоте 300,73 МГц, растворитель ССl₄.

Хроматомасс-спектральный анализ проводили на приборе «Varian Saturn 2100 T/G C3900».

Синтез 4-адамантил-2-иланилина (1).

В плоскодонную колбу, снабженную обратным холодильником и электромагнитной мешалкой, загружают 32,25 г (0,15 моль) 1-бром-адамантила, 28,35 г (0,21 моль) ацетанилида и 102,6 г (0,9 моль) трифторуксусной кислоты (мольное соотношение реагентов 1-адамантиланол : ацетанилид : ТФУ = 1 : 1,4 : 6). Реакционную массу перемешивают при температуре 80 °С в течение 3 часов. По окончании реакции трифторуксусную кислоту отгоняют, остаток гидролизуют 10 %-ным раствором соляной кислоты, фильтруют. К фильтрату при охлаждении приливают 20 %-ный раствор гидроксида натрия (до сильно щелочной среды). Твердую фазу отфильтровывают и сушат под вакуумом. Получают 6,8 г 4-(1-адамантил)анилина (выход 20 %, $t_{пл}$ 105–106 °С). Содержание основного вещества без дополнительной очистки составляет 99,4 %.

Дополнительную очистку продукта проводят фракционной возгонкой под вакуумом.

Синтез 4-адамантил-2-иланилина (2).

В плоскодонную колбу, снабженную обратным холодильником и электромагнитной мешалкой, загружают 22,5 г (0,15 моль) 1-адамантианола, 28,35 г (0,21 моль) ацетанилида и 102,6 г (0,9 моль) трифторуксусной кислоты (мольное соотношение реагентов 1-адамантиланол : ацетанилид : ТФУ = 1 : 1,4 : 6). Реакционную массу перемешивают при температуре 80 °С в течение 3 часов. По окончании реакции трифторуксусную кислоту отгоняют, остаток гидролизуют 10 %-ным раствором соляной кислоты, фильт-

руют. К фильтрату при охлаждении приливают 20 %-ный раствор гидроксида натрия (до сильно щелочной среды). Твердую фазу отфильтровывают и сушат под вакуумом. Получают 32,7 г 4-(1-адамантил)анилина (выход 96 %, $t_{пл}$ 105–106 °С). Содержание основного вещества без дополнительной очистки составляет 99,4 %.

Дополнительную очистку продукта проводят фракционной возгонкой под вакуумом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Морозов, И. С. Фармакология адамантианов / И. С. Морозов, В. И. Петров, С. А. Сергеева. – Волгоград: Волгоградская мед. академия, 2001. – 320 с.
2. Патент 2072370 РФ, МПК C01G97/01. Полиимид и сополиимиды, предназначенные для изготовления полиимидных материалов с повышенной гидролитической устойчивостью /И.А. Новаков, Б.С. Орлинсон. – Заявл. 25.08.1994; опубл. 27.01.1997, Бюл.№3.
3. Pat 4436936 USA, МПК B01J27/00; B01J31/00; C07B61/00; C07C209/00; C07C209/68; C07C211/47; C07C211/52; C07C67/00. Alkylation and aralkylation of aromatic amines /F. Howell.-Заявл. 10.06.1982; опубл. 13.03.1984, Bulletin 85/24.
4. Олифирова, Д. И. Взаимодействие 1-гидроксиадамантиана с ароматическими аминами в присутствии катализаторов орто-алкилирования / Д. И. Олифирова, В. А. Кошый, Я. Б. Козликовский // Журнал органической химии. – 1992. – Т. 28. – № 1. – С. 182–187.
5. Патент 2064930 РФ МПК C07D239/46, C07D239/60, C07D239/553. Способ получения 5-[3(4)-R-1-адамантил]-пиримидинов / В. В. Ковалев, Э. А. Шокова, А. К. Розов. – Заявл. 06.05.1994; опубл. 10.08.1996, Бюл. № 96.
6. Гаммет, Л. Основы физической органической химии / Л. Гаммет. – М.: Мир, 1972. – 534 с.

REFERENCES

1. Morozov, I. S. Farmakologija adamantanov / I.S. Morozov, V.I. Petrov, S.A. Sergeeva. – Volgograd: Volgogradskaja med. akademija, 2001. – 320 s.
2. Patent 2072370 RF, MPK C01G97/01. Poliimid i sopolimidy, prednaznachennye dlja izgotovlenija poliimidnyx materialov s povyshennoj gidroliticheskoj ustojchivostju / I. A. Novakov, B.S. Orlinson.-Zajavl. 25.08.1994; opubl. 27.01.1997, Bjul.№ 3.
3. Pat 4436936 USA, MPK B01J27/00; B01J31/00; C07B61/00; C07C209/00; C07C209/68; C07C211/47; C07C211/52; C07C67/00. Alkylation and aralkylation of aromatic amines /F. Howell.-Zajavl. 10.06.1982; opubl. 13.03.1984, Bulletin 85/24.
4. Olifirova, D. I. Vzaimodejstvie 1-gidroksiadamantana s aromaticeskimi aminami v prisutstvii katalizatorov orto-alkilirovanija./ D.I. Olifirova, V.A. Kowij, Ja.B. Kozlikovskij // Zhurnal organicheskoj ximii. – 1992. – T. 28. № 1. C. 182-187
5. Patent 2064930 RF MPK C07D239/46, C07D239/60, C07D239/553. Sposob poluchenija 5-[3(4)-R-1-adamantil]-pirimidinov / V.V.Kovalev, Eh.A.Shokova, A.K. Rozov.- Zajavl. 06.05.1994; opubl. 10.08.1996, Bjul. № 96.
6. Gammet, L. Osnovy fizicheskoj organicheskoj ximii – M.: «Mir», 1972.-534s.

I. A. Novakov, B. S. Orlinson, N. N. Mamutova, E. N. Savelyev
E. A. Potayonkova, R. A. Evdokimov, L. A. Pintya

INVESTIGATION OF THE 1-ADAMANTANOL AND ACETANILIDE INTERACTION IN TRIFLUOROACETIC ACID

Volgograd State Technical University

Abstract. The process of producing 4- (1-adamantyl) aniline was investigated which allowed to get 4- (1-adamantyl) aniline with high yield and purity with a significant decrease in the share of by-products were found.

Keywords: 1-adamantanol, 1-bromoadamantane, acetanilide, trifluoroacetic acid, 4- (1-adamantyl) aniline.

УДК 547.572.3

Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, В. С. Лобасенко, О. С. Ефремова

СИНТЕЗ МЕДНЫХ ХЕЛАТОВ НА ОСНОВЕ 3-ФЕНОКСИФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ 1,3-ДИКЕТОНОВ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: viktori_2008@bk.ru

Изучены химические свойства 3-феноксифенилсодержащих 1,3-дикетонов на примере реакций комплексообразования.

Ключевые слова: синтез, дикетоны, дифенилоксидный фрагмент, комплексообразование, медные хелаты.

Важность исследования свойств 1,3-дикетонов определяется возможностью применения их как лигандов в координационной химии. Дикетонаты металлов и их аддукты применяются в качестве эффективных экстрагентов для разделения близких по свойствам элементов (актиноидов и лантаноидов) и концентрирования микропримесей элементов для получения веществ высокой степени чистоты и определения загрязнения окружающей среды [1]. Следует отметить практическую ценность хелатных комплексов меди (II) в связи с применением их

в методе химического осаждения из газовой фазы (МОСVD) для получения медных пленок и медьсодержащих композиционных материалов.

Работа посвящена изучению химических свойств 3-феноксифенилсодержащих 1,3-дикетонов на примере реакции комплексообразования.

Благодаря способности к кето-енольной таутомерии (схема 1), 3-феноксифенилсодержащие 1,3-дикетоны под действием ацетата меди (II) образуют координационно ненасыщенные хелатные комплексы с ионами меди (II), содержащие межмолекулярные связи.

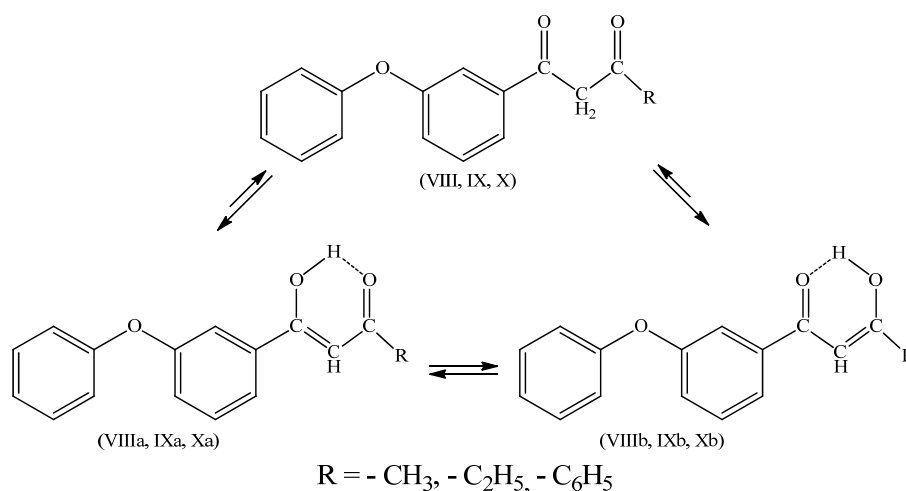


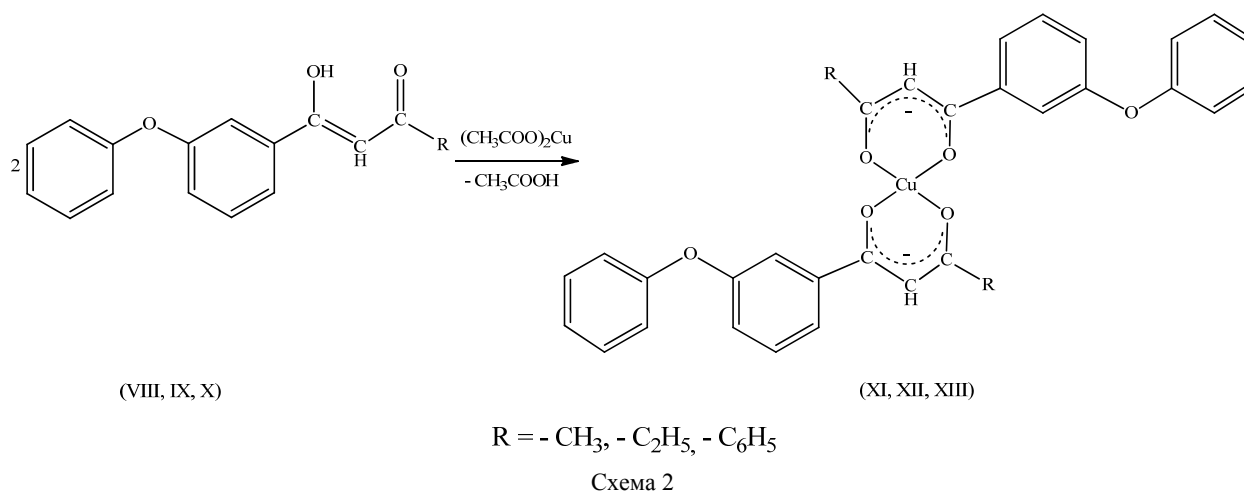
Схема 1

© Попов Ю. В., Корчагина Т. К., Лобасенко В. С., Ефремова О. С., 2015

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части госзадания № 2014/16 проект № 28–79.

Синтез хелатных комплексов 3-фенокси-фенилсодержащих 1,3-дикетонов с ионами меди (II) осуществляли в водно-спиртовой среде при комнатной температуре в течение 3–4 часов при соотношении 1,3-дикетон: ацетат меди

(II), равном 2:1 соответственно (схема 2). Полученные хелатные комплексы с ионами меди (II) очищали перекристаллизацией из гексана. Выходы хелатных комплексов составили 67–89 %.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры поглощения соединений регистрировали на спектрометре «SPECORD-M-82» (Perkin-Elmer). Спектры жидких веществ снимали в тонком слое (пленка), твердых – в виде суспензий в вазелиновом масле, в области 400–5000 см⁻¹; призмы из NaCl или KBr.

Спектры ЯМР ¹H записывали на приборе «Varian Mercury 300BV», внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан; растворитель – дейтерированный хлороформ.

Бис[1-(3-феноксифенил)-бутан-1,3-диона-то]медь (II) (XI). К раствору 1,0 г (3,93 ммоль) 1-(3-феноксифенил)-бутан-1,3-диона в 40 мл метанола добавляли раствор 0,4 г (1,965 ммоль) ацетата меди (II) в 50 мл воды. Перемешивали в течение 3 часов. Выпавший осадок зеленого цвета отфильтровывали, промывали ледяной водой, сушили. Полученный продукт очищали перекристаллизацией из гексана. Выход 0,8 г (70 %), т. пл. 180 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,792–2,268 м (3H, CH₃), 5,059–5,98 с (H, =CH), 6,94–7,76 м (9H, C₆H₅OC₆H₄).

Бис[1-(3-феноксифенил)-пентан-1,3-диона-то]медь (II) (XII). К раствору 1,1 г (4,1 ммоль) 1-(3-феноксифенил)-пентан-1,3-диона в 40 мл метанола добавляли раствор 0,4 г (2,05 ммоль) ацетата меди (II) в 50 мл воды. Перемешивали в течение 3 часов. Выпавший осадок зеленого цвета отфильтровывали, промывали ледяной водой, сушили на воздухе. Полученный продукт очищали перекристаллизацией из гексана.

Выход 1,1 г (89 %), т. пл. 183 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,9 т (6H, CH₃), 1,52 м (4H, CH₂), 3,9 м (2H, CH), 6,31 д (4H, =CH₂), 6,94–7,76 м (9H, C₆H₅OC₆H₄).

Бис[1-(3-феноксифенил)-3-фенилпропан-1,3-дионато]медь (XIII). К раствору 1,0 г (3,16 ммоль) 1-(3-феноксифенил)-3-фенилпропан-1,3-диона в 40 мл метанола добавляли раствор 0,3 г (1,58 ммоль) ацетата меди (II) в 50 мл воды. Перемешивали в течение 4 часов. Выпавший осадок зеленого цвета отфильтровывали, промывали ледяной водой, сушили на воздухе. Полученный продукт очищали перекристаллизацией из гексана. Выход 0,7 г (67 %), т. пл. 197 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 5,059–5,98 с (H, =CH), 7,02–7,66 м (28H, C₆H₅OC₆H₄, C₆H₅).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пешкова, В. М. β-Дикетоны / В. М. Пешкова, Н. В. Мельчакова. – М.: Наука, 1986. – С. 101.
2. Лисковская, Т. И. Термическое исследование бис(метокси-β-дикетонатов) меди(II) – новых предшественников для получения пленок меди методом CVD. Кристаллическая структура бис(2,2,6,8-тетраметил-6-метоксинонан-3,5-дионата) меди(II) / Т. И. Лисковская, П. П. Семянников, И. А. Байдина, П. А. Стабников, Н. В. Первухина, В. А. Логвиненко, И. К. Игуменов, Е. И. Соколов // Журнал структурной химии. – 2006. – Т. 47. – № 4. – С. 741–748.

REFERENCES

1. Peshkova, V. M., Melqchakova N.V. β-Diketony. M.: Nauka, 1986. S. 101.
2. Thermal investigation of bis(methoxy-β-diketones) of copper(II) – novel CVD precursors of copper films. Crystal structure of bis(2,2,6,8-tetramethyl-6-methoxynonan-3,5-dionato)-copper(II) / T. I. Liskovskaya, P. P. Semyannikov, I. A. Baidina et al. // Journal of Structural Chemistry. – 2006. Vol.4. – P.726-734.

Yu. V. Popov, T. K. Korchagina, V. S. Lobasenko, O. S. Efremova

**SYNTHESIS OF COPPER CHELATES BASED ON
3-PHENOXYPHENYLACETIC 1,3-DIKETONES**

Volgograd State Technical University

Abstract: The chemical properties of 3-phenoxyphenylacetic 1,3-diketones by the example of complexation reactions.

Keywords: synthesis, diketones, diphenyloxide fragment, complexation, copper chelates.

УДК 547.562.024

И. А. Хардина, Т. П. Алейникова

ПЕРВИЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ АДАМАНТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ

Волгоградский государственный технический университет

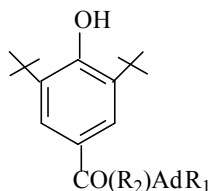
E-mail: aleynikova_tp@vstu.ru

Окислением адамантилфенолов диоксидом свинца и сенсibilизированным фотоокислением получены первичные продукты окисления – феноксильные радикалы. Структура феноксильных радикалов подтверждена методами спектрофотометрии, ЭПР спектрометрии и импульсной спектроскопии.

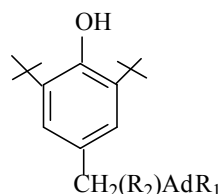
Ключевые слова: адамантилфенолы, 2,6-ди-трет-бутилзамещенные адамантилфенолы, окисление, диоксид свинца, сенсibilизаторы, фотоокисление, феноксильные радикалы.

Пространственно-затрудненные 2,6-ди-трет-бутилзамещенные фенолы являются эффективными ингибиторами радикально-цепного окисления пищевых жиров, масел, моторного топлива, термоокислительной деструкции каучуков, полимерных материалов и лекарственными препаратами [1, 2]. Адамантилированные фенолы, двухатомные фенолы и их функциональные производные обладают биологической активностью [3–6], 1(3-метил)адамантилфенолы способны тормозить поглощение кислорода вазелиновым маслом при повышенных температурах [7].

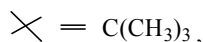
Адамантилфенолы могут проявлять антиокислительную активность, которая находится в прямой зависимости от стабильности и времени жизни феноксильного радикала (PhO[•]), образующегося при окислении фенола [8]. Стабильность PhO[•] зависит от величины пространственного экранирования реакционного парамагнитного центра орто-алкильными группами, степени делокализации неспаренного электрона по сопряженной системе связей ароматического кольца и строения пара-заместителя [1, 9, 10].



I – IV



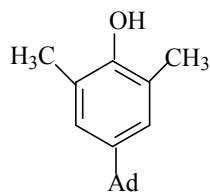
V – VIII



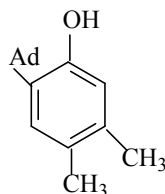
Ad = 1-адамантил; 1,3-адамантилен,

I R₁ = H, II R₁ = Br, III R₁ = CF₃, IV R₁ = H, R₂ = CH₂, V R₁ = H,

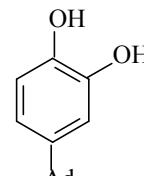
VI R₁ = Br, VII R₁ = CF₃, VIII R₁ = H, R₂ = CH₂.



IX



X



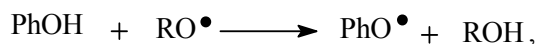
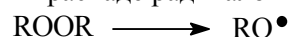
XI

Цель данной работы состояла в изучении способности адамантилзамещенных фенолов к окислению и определению структурных характеристик первичных продуктов окисления – PhO^\bullet .

В качестве объектов исследования были использованы адамантилзамещенные фенолы – 3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенил(1-адамантил)-кетоны (I–IV), 2,6-ди-трет-бутил-4[алкил(1-адамантил)]фенолы (V–VIII), 2,6-диметил-4(1-адамантил)фенол (IX), 3,4-диметил-6(1-адамантил)фенол (X) и 2-окси-4(1-адамантил)фенол (XI), синтезированные по методам, приведенным в работах [11–13].

Основными методами получения PhO^\bullet являются реакции окисления фенолов различными неорганическими и органическими окислителями, действие УФ излучения [1, 9, 10]. Ис-

пользование пероксидов в качестве окислителей осложняется побочной реакцией образующихся при их распаде радикалов RO^\bullet с PhO^\bullet :



где R = H, алкил, бензоил.

Поэтому в работе в качестве окислителя адамантилфенолов (I–XI) использован диоксид свинца, не взаимодействующий с образующимися PhO^\bullet . При окислении бесцветных растворов (I–VII) в н-пропанол образуются окрашенные в зеленый или сине-зеленый цвет растворы, в которых регистрируются сигналы ЭПР. Значения максимумов в спектрах поглощения (I–VII), соответствующих PhO^\bullet , и параметров спектров ЭПР PhO^\bullet приведены в табл. 1.

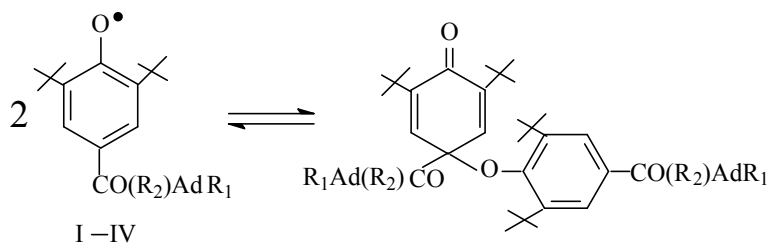
Таблица 1

Максимумы поглощения адамантилфенолов (I–VII) и PhO^\bullet , значения констант СТС PhO^\bullet

№ соединения	$\lambda_{\text{max}}^{\text{PhOH}}$, нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{PhO}^\bullet}$, нм	Значения констант СТС (а), гс
I	281	397, 417, 671	Триплет, а= 2,07
II	284	398, 690	Триплет, а=2,10
III	286	704	Триплет, а= 2,07
IV	290	422	Триплет, а= 2,16
V	278	397, 403, 621	Триплет триплетов, а ₁ = 5,87; а ₂ = 1,67
VI	276, 280	389, 407, 641	Дублет триплетов, а ₁ = 6,53; а ₂ = 1,77
VII	278, 283	393, 411, 647	Дублет триплетов, а ₁ = 6,60; а ₂ = 1,73

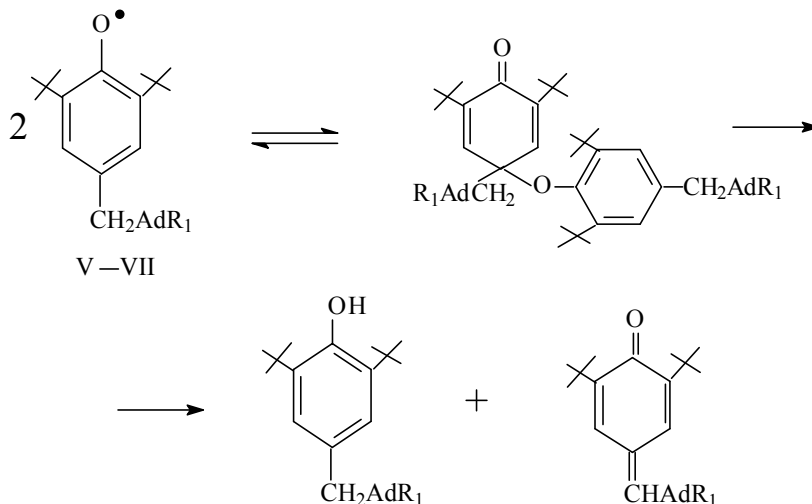
Сверхтонкая структура (СТС) появляется в спектрах ЭПР в результате взаимодействия неспаренного электрона с протонами ароматического кольца и пара-заместителя. Вид спектров ЭПР согласуется со строением PhO^\bullet . Для PhO^\bullet (I–IV) наблюдается расщепление на эквивалентных мета-протонах ароматического кольца, спектр представляет собой триплет. При наличии протонов у α -углеродного атома пара-заместителя происходит расщепление и на них, спектр представляет собой триплет триплетов (V) или дублет триплетов (VI, VII). В спектрах PhO^\bullet (VI, VII) расщепление происходит на одном протоне метиленового заместителя и на мета-протонах ароматического кольца. Наличие заместителей Br и CF_3 в адамантановом фрагменте приводит к неэквивалентности метиленовых протонов из-за стерического или электронного влияния этих заместителей. Расщепление на втором метиленовом протоне не происходит.

Основные пути гибели PhO^\bullet – реакции димеризации и диспропорционирования, соотношение между которыми зависит от объема орто-алкильных заместителей в фенолах, концентраций PhO^\bullet в растворе и температуры. Показано [1, 9, 10], что с увеличением объема орто-заместителей, повышением концентрации PhO^\bullet выше 10^{-6} моль/л и температуре не выше 20–22 °С преобладает димеризация. Из литературы известно [1, 8–10, 14], что 2,6-ди-трет-бутилзамещенные PhO^\bullet , содержащие в пара-положении электроноакцепторные группы или алкильные группы с α -атомами водорода (метиленовая, метиленовая), находятся в равновесии с C–O-димерами, имеющими структуру хиноловых эфиров. Димеризация происходит при взаимодействии изомерных кислородной и пара-углеродной форм PhO^\bullet . Такую же структуру, по-видимому, имеют димеры PhO^\bullet (I–VII). При этом образующиеся димеры PhO^\bullet (I–IV) стабильны:



Димеры PhO[•] (V-VII), содержащие атомы водорода у α-углеродного атома в пара-заместителе,

нестабильны, и могут мономолекулярно распадаться на фенол и метилхинон [1, 8-10, 14]:



н-Пропанольные растворы PhO[•] (I-VII) постепенно обесцвечивались в течение 1-8 часов при 20 °С в результате протекания параллельной реакции PhO[•] с н-пропанолом [15, 16]:



При окислении бесцветных растворов адамантилфенолов (IX, XI) в н-пропанол диоксидом свинца получены диамагнитные продукты желтого цвета. В табл. 2 приведены значения максимумов в спектрах поглощения (IX, XI) и продуктов их окисления.

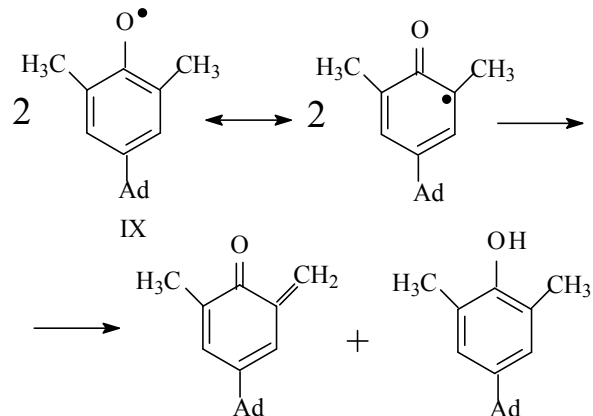


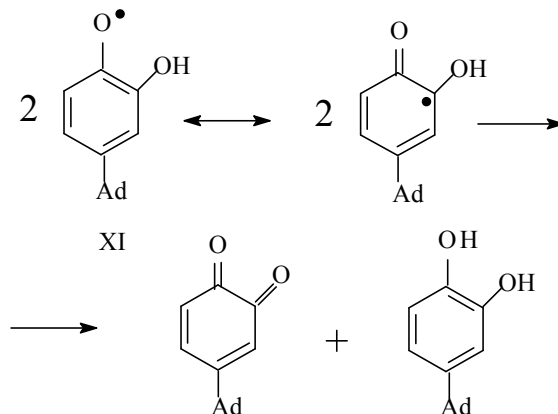
Таблица 2

Максимумы поглощения адамантилфенолов (IX, XI) и продуктов их окисления диоксидом свинца

№ соединения	$\lambda_{\text{max}}^{\text{PhOH}}$, нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Продукты}}$, нм
IX	279	418
XI	285	396

Эти продукты имеют, по-видимому, хиноидную структуру и образуются при изомеризации и последующем диспропорционировании соответствующих PhO[•] (IX):

и семихиноновых радикалов (XI):



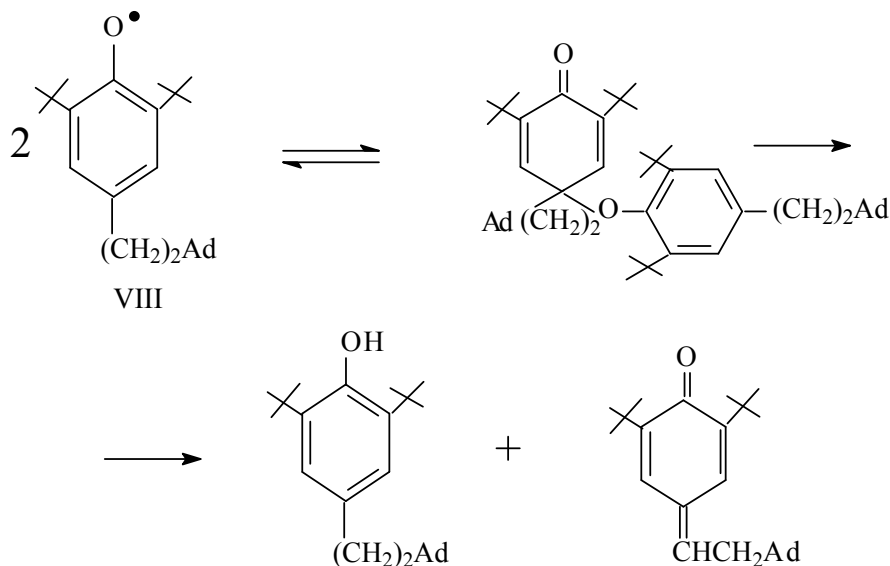
на адамантилзамещенный орто-метиленихинон или орто-бензохинон и адамантилфенол.

При окислении диоксидом свинца растворов адамантилфенолов (VIII, X) в *n*-пропаноле не было обнаружено спектральных изменений, растворы не дают сигналов ЭПР. Окисление (VIII, X), по-видимому, следует проводить в более жестких условиях. Растворы адамантилфенолов (VIII, X) в ацетонитриле подвергали импульсному фотовозбуждению. Прямое облучение растворов через светофильтр УФС-5 (λ 280–380 нм) не привело к появлению поглощения какими-либо промежуточными продуктами в области 400–700 нм. При использовании в качестве сенсibilизаторов (Q) бензофенона и 2,6-дифенил-1,4-бензохинона появились спектры поглощения короткоживущих PhO^\bullet (VIII, X) и радикалов сенсibilизаторов. Максимумы поглощения адамантилфенолов (VIII, X), короткоживущих PhO^\bullet и время жизни PhO^\bullet приведены в табл. 3.

Таблица 3

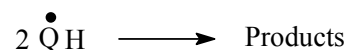
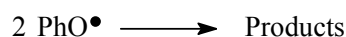
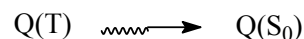
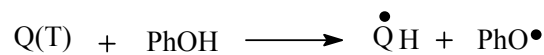
Максимумы поглощения адамантилфенолов (VIII, X) и короткоживущих PhO^\bullet , время жизни PhO^\bullet

№ соединения	$\lambda_{\text{max}}^{\text{PhOH}}$, нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{PhO}^\bullet}$, нм	Время жизни, мс
VIII	277	400, 520	$1,30 \pm 0,05$
X	282	420, 530	$2,7 \pm 0,10$



PhO^\bullet (X), имеющие незамещенное орто-положение, димеризуются, по-видимому, с образованием C–C связи [1, 9, 14, 17, 18]. При

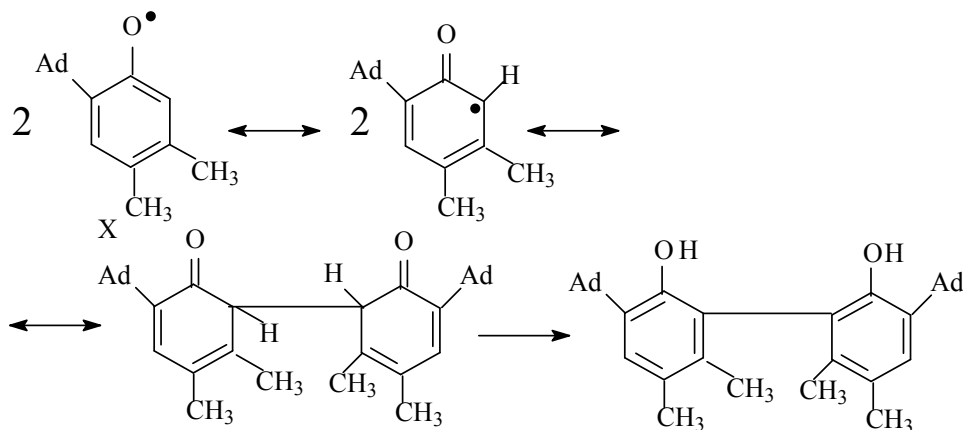
образовании PhO^\bullet (VIII, X) при сенсibilизированном фотоокислении обескислороженных растворов адамантилфенолов (VIII, X) происходит по реакциям:



В ходе сенсibilизации молекула Q, поглотив квант света, переходит из основного синглетного состояния в возбужденное синглетное состояние и далее в результате физического безызлучательного процесса дезактивируется, переходя в триплетное электронно-возбужденное состояние Q(T). Высокореакционноспособная триплетная молекула взаимодействует с молекулой адамантилфенола, образуя кетильный или семихиноновый радикал и PhO^\bullet .

Короткоживущие PhO^\bullet (VIII, X) находятся в равновесии с димерами. Димер PhO^\bullet (VIII) имеет, по-видимому, структуру хинолового эфира, способного распадаться на фенол и метиленихинон:

этом первоначально образуется хинолидное соединение, которое затем фенолизуется в диоксифенил по схеме:



Таким образом, рассмотренные адамантилфенолы (I–XI) могут быть окислены диоксидом свинца или сенсibilизированным фотолизом с образованием соответствующих PhO•. Время жизни PhO• определяется строением орто-заместителей адамантилфенолов. Стабильные PhO•, находящиеся в растворе с димерами, образуют 2,6-ди-трет-бутилзамещенные адамантилфенолы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адамантилфенолы (I–XI) были получены по методикам, приведенным в работах [11–13]. Использовали хроматографически чистые растворители – *n*-пропанол и ацетонитрил, диоксид свинца марки «х. ч.»

Окисление обескислороженных путем продувки аргоном растворов адамантилфенолов (I–VII, IX, XI) в *n*-пропаноле концентрации (1–3)·10⁻⁴ моль/л проводили десятикратным избытком диоксида свинца при 20 °С в течение 15 секунд [8, 9, 15]. При этом достигалось 100 %-ное окисление. Спектры поглощения фенолов, спектры поглощения и спектры ЭПР отфильтрованных растворов PhO• и продуктов окисления снимали на спектрофотометре «Specord UV-VIS» и спектрометре «Varian E-12A». Точность определения λ составила ± 5 нм, точность определения констант СТС $\pm 0,1$ гс.

Для регистрации спектров поглощения короткоживущих PhO• обескислороженные растворы адамантилфенолов (VIII, X) в ацетонитриле концентрации 1·10⁻² моль/л подвергали прямому облучению с помощью ртутной лампы ДРШ-500 и сенсibilизированному фотоокислению на установке импульсного фотолиза [19]. При использовании в качестве сенсibilизатора бензофенона промежуточные продукты фотоокисления – короткоживущие PhO• – регистрировали в области $\lambda = 400$ –600 нм, при ис-

пользовании 2,6-дифенил-1,4-бензохинона – в области $\lambda = 500$ –700 нм. Импульсное фотовозбуждение растворов (VIII, X) проводили через комбинацию светофильтров, время вспышки импульсной фотолитической ксеноновой лампы составляло 10⁻⁶ с, концентрации растворов сенсibilизаторов в ацетонитриле – 5·10⁻⁵ моль/л. Время жизни кетильного и семихинонового радикалов сенсibilизаторов $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ с, время жизни короткоживущих PhO• существенно больше, что позволило зафиксировать спектры поглощения PhO•.

Авторы благодарят канд. хим. наук старшего научного сотрудника М. В. Воеводскую из Института биохимической физики РАН им. Н. М. Эмануэля за критические замечания и помощь в работе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ершов, В. В. Пространственно-затрудненные фенолы / В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, А. А. Володькин. – М.: Химия, 1972. – 352 с.
2. Хайруллина, В. Р. Компьютерный прогноз антиокислительного и токсического действия ионола, 5-гидрокси-6-метилурацила и их структурных производных / В. Р. Хайруллина [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2006. – № 8. – С. 1274–1279.
3. Aigami, K. Biologically Active Polycycloalkanes. 1. Antiviral Adamantane Derivatives / K. Aigami, Y. Inamoto, N. Takashi, K. Hattori, A. Takatsuki, G. Tamura // The Journal of Medicinal Chemistry. – 1975. – V. 18. – № 7. – P. 713–721.
4. А. с. 707150 СССР, МКИ С 07 С 43/23, С 07 С 39/08, А 61 К 31/05. Производные (адамантил-1)оксибензола, обладающие противовирусным действием / В. И. Шведов [и др.]. – № 2658525/23-04; заявл. 28.08.78; опубл. 30.06.83, Бюл. № 24. – 2 с.
5. А. с. 938529 СССР, МКИ С 07 С 33/26, С 07 С 35/46, А 61 К 31/055. Бромпроизводные (адамантил-1)диоксибензола, обладающие противовирусной активностью / В. И. Шведов [и др.]. – № 3216172/23-04; заявл. 12.12.80; опубл. 15.08.83, Бюл. № 30. – 3 с.
6. Patent WO1999026612A1 USA, IC A 61 K 31/05. Novel cannabinoid receptor modulators / P. E. Bender, S. B. Christensen, J. A. Lee. – Declared 20.11. 1998; published 03.06.1999.

7. А. с. 1525141 СССР, МКИ С 07 С 39/17, С 10 М 129/10. 1-Метил-3-(2-оксифенил)адамтан в качестве антиоксиданта для смазочных масел / В. А. Коший [и др.]. – № 4185403/31-04; заявл. 26.01.87; опубл. 30.11.89, Бюл. № 44. – 2 с.
8. *Воеводская, М. В.* Адамантилзамещенные фенолы и феноксины / М. В. Воеводская, И. А. Хардина, С. С. Радченко, И. В. Худяков // Журнал прикладной химии. – 1985. – Т. 58, вып. 7. – С. 1588–1592.
9. *Походенко, В. Д.* Феноксильные радикалы / В. Д. Походенко. – Киев: Наукова думка, 1969. – 196 с.
10. *Розанцев, Э. Г.* Органическая химия свободных радикалов / Э. Г. Розанцев, В. Д. Шолле. – М.: Химия, 1979. – 344 с.
11. *Хардина, И. А.* Синтез адамантилзамещенных ксиленолов и пирокатехина / И. А. Хардина, С. С. Радченко // Российский химический журнал. – 1981. – Т. 26, № 5. – С. 113–115.
12. *Хардина, И. А.* Ацилирование 2,6-ди-третбутилфенола хлорангидридами дикарбоновых кислот адамантиана / И. А. Хардина, С. С. Радченко // Российский химический журнал. – 1982. – Т. 27, № 5. – С. 112–114.
13. *Хардина, И. А.* Восстановление адамантилзамещенных ароматических кетонов алюмогидридом лития и боргидридом натрия / И. А. Хардина, С. С. Радченко // Журнал общей химии. – 1984. – Т. 54, вып. 4. – С. 854–857.
14. *Худяков, И. В.* Обратимая рекомбинация радикалов / И. В. Худяков, П. П. Левин, В. А. Кузьмин // Успехи химии. – 1980. – Т. 49, вып. 10. – С. 1990–2031.
15. *Хардина, И. А.* Кинетика реакций дегидрирования алифатических спиртов и дистеарилтиодипропионата 2,6-дифенил-4-стеароксифеноксильными радикалами / И. А. Хардина [и др.] // Известия Академии наук СССР. Серия химическая. – 1980. – № 3. – С. 705–707.
16. *Воеводская, М. В.* Механизм дегидрирования алифатических спиртов феноксильными радикалами / М. В. Воеводская, А. И. Прокофьев, И. В. Худяков // Доклады Академии наук СССР. – 1981. – Т. 258, № 6. – С. 1390–1393.
17. *Mahoney, L. R.* On the Mechanism of the Dimerization of Phenoxy Radicals / L. R. Mahoney, S. A. Weiner // Journal of the American Chemical Society. – 1972. – V. 94. – № 4. – P. 1412–1413.
18. *Mahoney, L. R.* The Kinetic Behavior and Thermochemical Properties of Phenoxy Radicals / L. R. Mahoney, M. A. Da Rooge // Journal of the American Chemical Society. – 1975. – V. 97. – № 16. – P. 4722–4731.
19. Экспериментальные методы химической кинетики: учеб. пособие / под ред. Н. М. Эмануэля, М. Г. Кузьмина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 384 с.
- suki A., Tamura G. Biologically Active Polycycloalkanes. 1. Antiviral Adamantane Derivatives // The Journal of Medicinal Chemistry, V. 18, № 7, 1975, p. 713 – 721.
4. А. с. 707150 SSSR, МКИ С 07 С 43/23, С 07 С 39/08, А 61 К 31/05. Производные (адамантил-1)оксизензола, обладающие противовирусным действием / В. И. Шведов [и др.]. – № 2658525/23-04; заявл. 28.08.78; опубл. 30.06.83, Биул. № 24. – 2 с.
5. А. с. 938529 SSSR, МКИ С 07 С 33/26, С 07 С 35/46, А 61 К 31/05. Бромпроизводные (адамантил-1)диоксизензола, обладающие противовирусной активностью / В. И. Шведов [и др.]. – № 3216172/23-04; заявл. 12.12.80; опубл. 15.08.83, Биул. № 30. – 3 с.
6. Patent WO1999026612A1 USA, IC A 61 K 31/05. Novel cannabinoid receptor modulators / P. E. Bender, S. B. Christensen, J. A. Lee. – Declared 20.11/1998; published 03.06.1999.
7. А. с. 1525141 SSSR, МКИ С 07 С 39/17, С 10 М 129/10. 1-Метил-3-(2-оксифенил)адамтан в качестве антиоксиданта для смазочных масел / В. А. Коший [и др.]. – № 4185403/31-04; заявл. 26.01.87; опубл. 30.11.89, Бюл. № 44. – 2 с.
8. Адамантилзамещенные фенолы и феноксины / М. В. Воеводская, И. А. Хардина, С. С. Радченко, И. В. Худяков // Журнал прикладной химии. – 1985. – Т. 58, вып. 7. – С. 1588–1592.
9. *Походенко, В. Д.* Феноксильные радикалы / В. Д. Походенко. – Киев: Наукова думка, 1969. – 196 с.
10. *Розанцев, Э. Г.* Органическая химия свободных радикалов / Э. Г. Розанцев, В. Д. Шолле. – М.: Химия, 1979. – 344 с.
11. *Хардина, И. А.* Синтез адамантилзамещенных ксиленолов и пирокатехина / И. А. Хардина, С. С. Радченко // Российский химический журнал. – 1981. – Т. 26, № 5. – С. 113–115.
12. *Хардина, И. А.* Ацилирование 2,6-ди-третбутилфенола хлорангидридами дикарбоновых кислот адамантиана / И. А. Хардина, С. С. Радченко // Российский химический журнал. – 1982. – Т. 27, № 5. – С. 112–114.
13. *Хардина, И. А.* Восстановление адамантилзамещенных ароматических кетонов алюмогидридом лития и боргидридом натрия / И. А. Хардина, С. С. Радченко // Журнал общей химии. – 1984. – Т. 54, вып. 4. – С. 854–857.
14. *Худяков, И. В.* Обратимая рекомбинация радикалов / И. В. Худяков, П. П. Левин, В. А. Кузьмин // Успехи химии. – 1980. – Т. 49, вып. 10. – С. 1990–2031.
15. *Хардина, И. А.* Кинетика реакций дегидрирования алифатических спиртов и дистеарилтиодипропионата 2,6-дифенил-4-стеароксифеноксильными радикалами / И. А. Хардина [и др.] // Известия Академии наук СССР. Серия химическая. – 1980. – № 3. – С. 705–707.
16. *Воеводская, М. В.* Механизм дегидрирования алифатических спиртов феноксильными радикалами / М. В. Воеводская, А. И. Прокофьев, И. В. Худяков // Доклады Академии наук СССР. – 1981. – Т. 258, № 6. – С. 1390–1393.
17. *Mahoney, L. R.* On the Mechanism of the Dimerization of Phenoxy Radicals / L. R. Mahoney, S. A. Weiner // Journal of the American Chemical Society. – 1972. – V. 94. – № 4. – P. 1412–1413.
18. *Mahoney, L. R.* The Kinetic Behavior and Thermochemical Properties of Phenoxy Radicals / L. R. Mahoney, M. A. Da Rooge // Journal of the American Chemical Society. – 1975. – V. 97. – № 16. – P. 4722–4731.
19. Экспериментальные методы химической кинетики: учеб. пособие / под ред. Н. М. Эмануэля, М. Г. Кузьмина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 384 с.

REFERENCES

1. *Ershov, V.V.* Prostranstvenno-zatrudnennye fenoly / V.V. Ershov, G.A. Nikiforov, A.A. Volod'kin. – М.: Химия, 1972. – 352 с.
2. Komp'uternyi prognoz antiokislitel'nogo i toksicheskogo deistviia ionola, 5-gidroksi-6-metiluratsila i ikh strukturnykh proizvodnykh / V. R. Hairullina [i dr.] // Izvestiia Akademii nauk. Seriya khimicheskaja. – 2006. – № 8. – S. 1274 – 1279.
3. *Aigami, K., Inamoto Y., Takaishi N., Hattori K., Takat-*
17. *Mahoney L. R., Weiner S. A.* On the Mechanism of the Dimerization of Phenoxy Radicals // Journal of the American Chemical Society, V. 94, № 4, 1972, p. 1412 – 1413.
18. *Mahoney L. R., Da Rooge M. A.* The Kinetic Behavior and Thermochemical Properties of Phenoxy Radicals // Journal of the American Chemical Society, V. 97, № 16, 1975, p. 4722 – 4731.
19. Jeksperimental'nye metody himicheskoi kinetiki: ucheb. posobie / Pod red. N. M. Jemanujelja, M. G. Kuz'mina. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 384 с.

I. A. Khardina, T. P. Aleynikova

THE PRIMARY OXIDATION PRODUCTS OF ADAMANTYLSUBSTITUTED PHENOLS

Volgograd State Technical University

Abstract. By oxidation with lead dioxide and sensibilized photooxidation of adamantylphenols phenoxy radicals as primary oxidation products were obtained. Structure of phenoxy radicals was identified by methods of spectrophotometry, ESR spectrometry and impulse spectroscopy.

Keywords: adamantylphenols, 2,6-di-tert-butylsubstituted adamantylphenols, oxidation, lead dioxide, sensibilizers, photooxidation, phenoxy radicals.

Реакцию осуществляли в водной среде при мольном соотношении веществ $C_6H_{15}NO : KOH : CS_2 : H_2O = 1.5-3 : 1 : 1 : 3$ и температуре $30-40\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1,5 часов. Выход диэтиламиноэтилового ксантогената составил 90–93 %. Ксантогенат представляет собой твердое вещество желтого цвета со специфическим запахом. Состав и строение подтверждены данными элементного анализа и ЯМР 1H , ^{13}C -спектроскопии.

Особенностью диэтиламиноэтилового ксантогената является то, что это вещество не имеет выраженной температуры плавления, так как при нагревании выше $125\text{ }^\circ\text{C}$ начинает разлагаться. Термогравиметрическим исследованием авторами установлено, что на кривой TG наблюдается две области потери массы: при $125-130\text{ }^\circ\text{C}$ и $165-170\text{ }^\circ\text{C}$. При этом теряется около 50 % массы исследуемого образца. Вместе с тем с началом нагревания на кривой DTA наблюдается тепловыделение, интенсивность которого значительно возрастает при достижении температуры первой области потери массы. Протекание интенсивных экзотермических процессов наблюдается также при температурах выше $170\text{ }^\circ\text{C}$.

Известно, что большинство явлений, исследуемых в термогравиметрическом анализе, эндотермические (например, плавление) и только немногие из них относятся к экзотермическим. Такими, в частности, являются процессы окисления. Поэтому можно предположить, что с ростом температур наблюдается увеличение скорости окисления диэтиламиноэтилового ксантогената калия. Окисление может происходить либо по атому азота, либо по связи S-K. На основании данных исследования [11] можно сделать вывод о том, что на устойчивость ксантогенатов при высоких температурах значительное влияние оказывает его строение. Так, фтор-бутиловый, изопропиловый и изобутиловый ксантогенаты калия плавятся без разложения. Для пропилового и этилового ксантогенатов калия характерно плавление с разложением, а метиловый ксантогенат калия подвергается разложению до начала плавления. Синтезированное вещество также начинает разлагаться уже при температуре $125\text{ }^\circ\text{C}$ и не имеет температуры плавления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-(N,N-диэтиламино)-этиловый ксантогенат калия.

Способ 1. В реактор, снабженный мешалкой (900 об/мин), капельной воронкой, об-

ратным холодильником и термометром, загружают 60 мл (0,450 моль) свежеперегнанного диэтиламиноэтанола, 8,4 г (0,150 моль) гидроксида калия и 8,1 мл (0,450 моль) воды. Смесь охлаждают до $40\text{ }^\circ\text{C}$ и дозируют 8,8 мл (0,146 моль) сероуглерода с такой скоростью, чтобы температура реакции не превышала $40\text{ }^\circ\text{C}$. Затем реакцию массу при этой температуре перемешивают в течение часа и упаривают на ротационно-пленочном испарителе под вакуумом водоструйного насоса до образования твердого осадка. Получают 31,2 г диэтиламиноэтилового ксантогената калия (выход 93 %). Ксантогенат очищают перекристаллизацией из воды при температуре $5-6\text{ }^\circ\text{C}$. Найдено, %: C 36,02, H 6,09, N 5,83, S 27,43. $C_7H_{14}NOS_2K$. Вычислено, %: C 36,36, H 6,06, N 6,06, S 27,71. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 0,901 т (6H, 2 CH_3); 2,425 к (4 H, 2 CH_2-N); 2,583 т (2H, CH_2-N); 4,228 т (2H, CH_2-O). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10,494 с (2C, 2 CH_3); 45,669 с (2C, 2 CH_2-N); 49,652 с (1C, CH_2-N); 67,434 с (1C, CH_2-O); 228,731 с (1C, C=S).

Способ 2. Аналогично из смеси 45 мл диэтиламиноэтанола (0,338 моль), 8,4 г гидроксида калия (0,150 моль), 10,8 мл воды (0,600 моль) и 8,8 мл (0,146 моль) сероуглерода при температуре $35\text{ }^\circ\text{C}$ получают 30,4 г диэтиламиноэтилового ксантогената калия (выход 90 %).

Способ 3. Аналогично из смеси 30 мл диэтиламиноэтанола (0,225 моль), 8,4 г гидроксида калия (0,150 моль), 8,1 мл воды (0,450 моль) и 8,6 мл (0,143 моль) сероуглерода при температуре $30\text{ }^\circ\text{C}$ получают 30,1 г диэтиламиноэтилового ксантогената калия (выход 91 %).

ЯМР 1H , ^{13}C -спектры снимали на ЯМР-спектрометре «Varian Mercury-300 ВВ», внутренний стандарт – ГМДС при частоте 300,73 МГц, растворитель – ДМСО- d_6 .

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан эффективный способ получения 2-(N,N-диэтиламино)-этилового ксантогената калия, который в условиях 1,5–3-кратного избытка диэтиламиноэтанола позволяет получать ксантогенат с выходом 90–93 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абрамов, А. А. Флотационные методы обогащения / А. А. Абрамов. – М.: Издательство Московского государственного горного университета, издательство «Горная книга», «Мир горной книги», 2008. – 710 с.
2. Carta, F. Xanthates and trithiocarbonates strongly inhibit carbonic anhydrases and show antiglaucoma effects in vivo / F. Carta, A. Akdemir, A. Scozzafava, E. Masini, C. T. Supuran // Journal of Medicinal Chemistry. – 2013. – V. 56. – № 11. – P. 4691–4700.

3. Шубов, Л. Я. Патентованные флотационные реагенты / Л. Я. Шубов, С. И. Иванов. – М.: Недра, 1992. – 362 с.

4. А. с. № 126816 СССР. Способ флотационного обогащения медно-никелевых руд / Н. М. Базанова, А. К. Лившиц, С. М. Гурвич. – № 628266/22; заявл. 18.05.1959; опубл. 18.04.1960, Бюл. № 6.

5. А. с. № 910615 СССР, МПК С 07 С 154/02, В 03 D 1/12. Винилэтоксиксантогенат калия как собиратель для флотации полиметаллических руд / Б. А. Трофимов [и др.]. – № 2967113/23-04; заявл. 29.05.1980; опубл. 7.03.1982, Бюл. № 9.

6. А. с. № 914088 СССР, МПК В 03 D 1/02. Собиратель для флотационного разделения коллективных полиметаллических концентратов / Л. А. Отрожденнова [и др.]. – № 2796354/22-03; заявл. 3.05.1979; опубл. 23.03.1982, Бюл. № 11.

7. Пат. № 2454404 РФ, МПК С 07 С 327/00, В 03 D 1/02. Фторированные ксантогенаты калия, способы их получения и применения для флотационного обогащения сульфидных руд / С. А. Кондратьев [и др.]. – № 2010121803/07; заявл. 28.05.2010; опубл. 27.06.2012, Бюл. № 18.

8. Царенко, С. В. Оптимизация процесса ксантогенирования в водно-спиртовом растворе щелочи / С. В. Царенко, П. П. Гнатюк, Л. А. Захарова // Химическая промышленность. – 1979. – Т. 24, вып. 8. – С. 463–464.

9. Савельянова, Р. Т. Влияние условий ксантогенирования изопропанола на состав продуктов реакции / Р. Т. Савельянова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1980. – Т. 53, вып. № 11. – С. 2508–2512.

10. Вальдман, А. И. Ксантогенирование спиртов. Сообщение 1. Исследование кинетики реакции ксантогенирования алифатических спиртов С1-С7 нормального строения в водном растворе гидроксида калия / А. И. Вальдман [и др.]; ВолгПИ. – Волгоград, 1984. – 30 с. – Рукопись деп. в ОНИИТЭхим (г. Черкассы) 19.04.1984, № 476хп-Д84.

11. Tyden, I. Gas chromatographic study of the pyrolysis of potassium salts of xanthic acids / I. Tyden // Talanta. – 1966. – V. 13. – № 9. – P. 1353–1360.

REFERENZES

1. Abramov, A. A. Flotacionnye metody obogaweniya / A. A. Abramov. – M.: Izdatelqstvo Moskovskogo gosudarst-

vennogo gornogo universiteta, izdatelqstvo «Gornaja kniga», «Mir gornoj knigi», 2008. – 710 s.

2. Carta F., Akdemir A., Scozzafava A., Masini E., Supuran C. T. Xanthates and trithiocarbonates strongly inhibit carbonic anhydrases and show antiglaucoma effects in vivo // Journal of Medicinal Chemistry, V. 56, № 11, 2013, r. 4691-4700.

3. Shubov, L. Ja. Zapatentovannye flotacionnye reagenty / L. Ja. Shu-bov, S. I. Ivanov. – M.: «Nedra», 1992. – 362 s.

4. А. с. № 126816 SSSR. Sposob flotacionnogo obogaweniya medno-nikelevyx rud / N. M. Bazanova, A. K. Livshic, S. M. Gurvich. – № 628266/22; zajavl. 18.05.1959; opubl. 18.04.1960, Bjul. № 6.

5. А. с. № 910615 SSSR, MPK S 07 S 154/02, B 03 D 1/12. Vinilehtoksiksantogenat kalija kak sobiratelq dlja flotacii polimetallicheskix rud / B. A. Trofimov [i dr.]. – № 2967113/23-04; zajavl. 29.05.1980; opubl. 7.03.1982, Bjul. № 9.

6. А. с. № 914088 SSSR, MPK B 03 D 1/02. Sobiratelq dlja flotacionnogo razdelenija kollektivnyx polimetallicheskix koncentratov / L. A. Otrzhdennowa [i dr.]. – № 2796354/22-03; zajavl. 3.05.1979; opubl. 23.03.1982, Bjul. № 11.

7. Pat. № 2454404 RF, MPK S 07 S 327/00, B 03 D 1/02. Ftorirovannye ksantogenaty kalija, sposoby ix poluchenija i primeneniya dlja flotacionnogo obogaweniya sulqfidnyx rud / S. A. Kondratqev [i dr.]. – № 2010121803/07; zajavl. 28.05.2010; opubl. 27.06.2012, Bjul. № 18.

8. Carenko, S. V. Optimizacija processa ksantogenirovaniya v wodno-spiritovom rastvore welochi / S.V. Carenko, P.P. Gnatjuk, L.A. Zaxarova // Ximicheskaja promyshlennostq. – 1979. – T. 24, vyp. 8. – S. 463-464.

9. Vlijanie uslovij ksantogenirovaniyaizopropanola na sostav produktov reakcii/ R.T. Savelqjanova [i dr.] // Zhurnal prikladnoj xi-mii. – 1980. – T.53, vyp. № 11. – S. 2508-2512.

10. Ksantogenirovanie spirtov. Soobwenie 1. Issledovanie ki-netiki reakcii ksantogenirovaniya alifaticeskix spirtov S1-S7 nor-malqного stroeniya v wodnom rastvore gidroksida kalija / A. I. Valqzman [i dr.]; VolgPI. – Volgograd, 1984. – 30 s. – Rukopisq dep. v ONITehxim (g. Cherkassy) 19.04.1984, № 476xp-D84.

11. Tyden, I. Gas chromatographic study of the pyrolysis of potas-sium salts of xanthic acids // Talanta, V. 13, № 9, 1966, p. 1353-1360.

Y. V. Popov, A. S. Dolgachev, E. V. Shishkin

SYNTHESIS OF DIETHYLAMINOETHYL POTASSIUM XANTHATE

Volgograd State Technical University

Abstract. A method for producing potassium xanthate diethylaminoethyl was developed, which allows to synthesize of this promising flotoreagent-collector with a high yield.

Keywords: diethylaminoethyl potassium xanthate, diethylaminoethanol.

УДК 547-304.7+542.973

Ю. В. Попов, В. М. Мохов, К. В. Щербакова

СИНТЕЗ СИММЕТРИЧНЫХ И НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИАЛКИЛАМИНОВ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ КАРБОНИТРИЛОВ ПРИ КАТАЛИЗЕ КОЛЛОИДНЫМ НИКЕЛЕМ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Осуществлено гидрирование нитрилов карбоновых кислот водородом при атмосферном давлении и катализе наночастицами никеля. Обнаружено, что основными продуктами гидрирования являются вторичные амины. Найдена возможность синтеза несимметричных диалкиламинов при добавлении в реакционную смесь алкиламинов иного, чем гидрируемый нитрил, строения. Показано, что в зависимости от строения исходных нитрилов и применяемого растворителя изменяется строение и состав продуктов реакции.

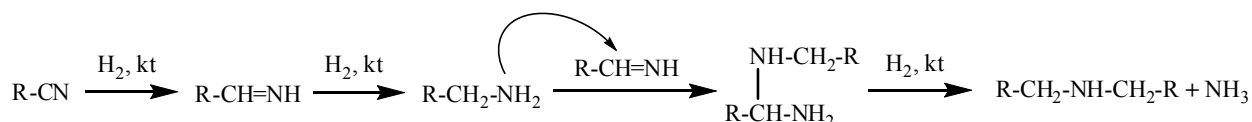
Ключевые слова: наночастицы никеля, катализ, гидрирование, нитрилы, вторичные амины, алкилирование.

Традиционное каталитическое гидрирование карбонитрилов требует достаточно жестких условий процесса, при этом оно сопровождается образованием побочных продуктов – вторичных и третичных аминов [1]. Описано жидкофазное гидрирование фенилацетонитрила водородом на палладии, нанесенном на уголь [2]. Реакция протекает при 6 атм. H_2 и 40 °С с полной конверсией исходного нитрила и селективностью по первичному амину 35–45 %, побочно образуются ди- и триалкиламины.

Наиболее доступными катализаторами гидрирования нитрилов являются никель и кобальт Ренея [3]. В работе [4] показана возможность гидрирования бутиронитрила в 1-аминобутан. Реакция протекает на никеле Ренея при 100 °С

при 30 атм H_2 в течение 30 мин, при этом селективность по 1-аминобутану составляла около 66 %, побочно получен ди-*n*-бутиламин. В ходе реакции фиксировался промежуточный *N*-бутилиденбутиламин. Интересно, что при катализе кобальтом Ренея при втрое меньшей скорости реакции селективность гидрирования по 1-бутиламину достигает 98 %.

Образование диалкиламинов протекает вследствие алкилирования образовавшимся первичным амином промежуточно получаемого при гидрировании нитрила имина с последующим элиминированием молекулы аммиака и гидрированием образующегося алкилированного имина водородом [5].



Триалкиламины образуются аналогично при алкилировании имина побочным диалкиламином. Образования ди- и триалкиламинов не удастся избежать и при газофазном гидрировании нитрилов. Так, селективное (90 %) гидрирование пропионитрила в 1-пропиламин в газовой фазе на смешанных медно-лантаноидных оксидах протекает при 200 °С и общем давлении 1 атм при более чем 50-кратном мольном избытке водорода.

Исследования, посвященные гидрированию связи $C\equiv N$ на наноразмерных катализаторах, имели эпизодический характер. Так, наночастицы Fe_3O_4 , модифицированные силиконовыми жидкостями и поливинилпиридином, были

использованы для восстановления ряда алифатических и ароматических нитрилов в водной среде боргидридом натрия [6].

Для гидрирования бензонитрила водородом применялись комплексы родия, нанесенные на наночастицы полимеров [7]. Найдено, что при 20 атм H_2 бензонитрил (конверсия 83 %) в течение 1 часа гидрируется селективно в *N*-бензилиденбензилимин.

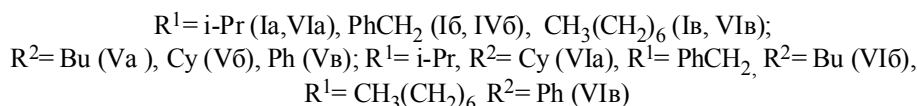
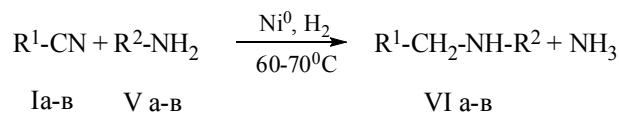
Наночастицы металлического рутения диаметром 2–3 нм катализируют гидрирование алкилнитрилов. Так, ацето- и пропионитрил гидрируются при 140 °С и давлении водорода 25–50 атм с конверсией 40–50 % в присутствии 0,004 % (мольн.) катализатора [8]. В зависимо-

© Попов Ю. В., Мохов В. М., Щербакова К. В., 2015

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части госзадания № 2014/16 проект № 2679.

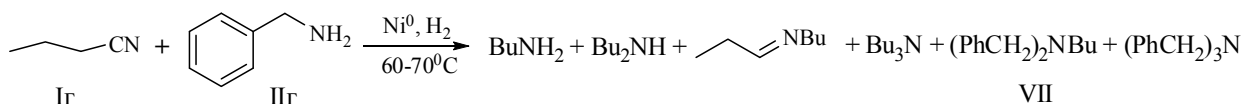
С целью подтверждения механизма образования диалкиламинов в исследуемой реакции авторами проведено гидрирование нитрилов I(a-в) в присутствии аминов. Предполагалось, что образующиеся при гидрировании *in situ* имины будут вступать в реакцию не с об-

разованным в ходе реакции гидрирования амином, а с амином, введенными в реакционную смесь. Данной реакции должно способствовать и то, что добавленные амины будут находиться в избытке по отношению к образующемуся имину.



Методом хромато-масс-спектрометрии доказано, что среди продуктов реакции присутствовали несимметричные диалкиламины VI(a-в) как продукты присоединения аминов V(a-в) к промежуточно образовавшимся при гидрировании нитрилов I(a,в) имином. В частности, гидрирование фенилацетонитрила в присутствии эквимолярного количества 1-бутиламина в 1-бутаноле привело к получению смеси ди-*n*-бутиламина (14 % масс), три-*n*-бутиламина (0,8 % масс), бис(2-фенилэтил)амина (14 % масс), основным же продуктом реакции оказался несимметричный диалкиламин – 1-*n*-бутиламино-2-фенилэтан (70 % масс). Однако при использовании в качестве амина бензиламина существенный вклад

в протекание реакции вносит реакция диспропорционирования. Ранее авторами указывалось, что наночастицы никеля способны катализировать диспропорционирование аминов, в первую очередь бензиламина [13]. Так, при гидрировании *n*-бутиронитрила в присутствии бензиламина образовалась смесь, состоящая из 1-бутиламина (0,2 %), ди-*n*-бутиламина (14 %), бутилиденбутиламина (2 %) и три-*n*-бутиламина (1,7 %). Наряду с этим в реакционной массе осталось 0,7 % непрореагировавшего бензиламина, образовалось 10 % трибензиламина и около 56 % дибензил-*n*-бутиламина (VII), как продукта взаимодействия дибензилмина с промежуточным имином при гидрировании бутиронитрила.



Можно сделать вывод, что для получения несимметричных диалкиламинов использовать бензиламин неприемлемо вследствие его повышенной склонности к диспропорционированию в диамин и аммиак. Целевого *n*-бутилбензиламина в реакционной массе не обнаружено, очевидно, в связи с меньшей скоростью гидрирования нитрила по сравнению со скоростью диспропорционирования бензиламина.

Найдено, что селективность реакции существенно зависит от основности амина, взятого для проведения реакции. Так, при использовании анилина, как второго компонента при гидрировании нитрила *n*-октановой кислоты, получено лишь 16 % (масс) *N*-октиланилина, при этом образовалось 10 % (масс) ди-*n*-октиламина. Кроме того, использование *n*-бутанола в качестве растворителя привело к получению про-

дуктов алкилирования исходного анилина и промежуточного *n*-октиламина – *N*-*n*-бутиланилина (24 %) и *N*-*n*-бутил-*n*-октиламина (22 %).

Исходя из возможности алкилирования первичными и вторичными спиртами аминов, в условиях реакции в качестве растворителя был испробован *трет*-бутанол, не способный к дегидрированию с образованием карбонильных соединений. Гидрирование *n*-бутиронитрила в присутствии эквимолярного количества циклогексиламина в данном случае привело к образованию в качестве основного продукта реакции ожидаемого *N*-*n*-бутил-циклогексиламина (56,5 % масс), кроме которого идентифицированы ди-*n*-бутиламин (11 %), исходный циклогексиламин (20 %), дициклогексиламин (3,2 %), *N*-циклогексиленициклогексиламин (1,6 %). Образование последних двух продуктов является

следствием протекания реакции диспропорционирования циклогексиламина, которая описана в литературе для других типов катализаторов [14].

Таким образом, показано существенное отличие протекания процесса жидкофазного гидрирования карбонитрилов в присутствии коллоидного никелевого катализатора в зависимости от строения исходных реагентов и применяемых растворителей. Обнаружена возможность синтеза несимметричных диалкиламинов при добавлении в реакционную смесь алкиламинов иного, чем гидрируемый нитрил, строения. Дальнейшее изучение процесса гидрирования нитрилов и нахождение оптимальных условий для повышения селективности синтеза позволит использовать данную реакцию как способ получения диалкиламинов с различными заместителями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрирование *изо*-бутиронитрила. В плоскодонную колбу на магнитной мешалке, снабженную барботером и обратным холодильником, загружают суспензию 0,3 г (0,008 моль) боргидрида натрия в 15 мл 1-бутанола, после чего постепенно присыпают 0,5 г (0,004 моль) безводного хлорида никеля(II), при этом наблюдают образование черного коллоидного раствора. После этого включают барботажа водорода и добавляют 6,9 г (0,1 моль) *изо*-бутиронитрила. Реакцию проводят при 70 °С в течение 12 часов. По окончании реакции смесь охлаждают, добавляют 1 мл воды для ускорения коагуляции катализатора. Осевший осадок отфильтровывают, фильтрат анализируют методом хромато-масс-спектрометрии. 1-Амино-2-метилпропан (IIa), масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 73,8 (48) [M+1], 72,8 (20) [M], 57,0 (100), 43,0 (16), 41,2 (36). Ди(*изо*-бутил)амин (IIIa), масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 130,8 (8) [M+2], 129,7 (100) [M+1], 128 (7) [M], 85,8 (7), 57,2 (10), 44,1 (12), 41,1 (13). Три(*изо*-бутил)амин (IVa), масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 185 (2) [M⁺], 170 (2) [M-CH₃], 143,0 (11), 142,0 (100), 100,0 (6), 86 (25), 57,0 (25), 41,1 (13).

Гидрирование фенилацетонитрила. Аналогично приведенной выше методике из суспензии 0,4 г (0,011 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола, и 0,7 г (0,006 моль) безводного хлорида никеля (II) и 6,9 г 5 г (0,043 моль) фенилацетонитрила после барботажа водорода в течение 16 ч при 70 °С и отделения катализатора получают смесь, которую анали-

зируют методом хромато-масс-спектрометрии. 2-Фениэтиламин (IIб), масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 121,9 (100), 165,0 (1), 90,9 (12), 65,0 (2). *Изо*-пропил-2-фениэтиламин, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 154,8 (4) [M+2], 163,7 (33) [M+1], 161,8 (6) [M⁺], 147,8 (10), 104,8 (65), 102,8 (14), 90,9 (32), 72,0 (100), 65,0 (15), 56,0 (9), 43,0 (5), 41,2 (11). Ди(2-фениэтил)амин (IIIб), масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 227,9 (1) [M+3], 227,0 (17) [M+2], 226,0 (100) [M+1], 224,8 (1) [M⁺], 134,9 (41), 117,0 (4), 106,0 (6), 105,1 (44), 91,1 (5), 78,0 (1), 77,1 (4), 65,0 (4).

Гидрирование нитрила коричной кислоты.

а) Аналогично приведенной выше методике из суспензии 0,4 г (0,011 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола, и 0,7 г (0,006 моль) безводного хлорида никеля(II) и 6 г (0,046 моль) нитрила коричной кислоты после барботажа водорода в течение 16 ч при 70 °С и отделения катализатора получают смесь, которую анализируют методом хромато-масс-спектрометрии.

3-Фенил-1-аминопропан (IIв), масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 136,9 (9) [M+2], 136,0 (100) [M+1], 134,8 (12) [M], 118,0 (60), 117,0 (52), 103,0 (8), 91,1 (16,5), 77,0 (4), 65,0 (7), 44,0 (2). Ди(3-фенилпроп-1-ил)амин (IIIв), масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 255,2 (20) [M+2], 254,2 (100) [M+1], 253,2 (34) [M], 148,0 (6), 118,0 (2), 117,0 (6), 103,0 (6), 91,1 (14), 77,1 (2), 65,0 (3), 44,0 (57).

б) Аналогично приведенной выше методике за 6 ч получают смесь, которую анализируют методом хромато-масс-спектрометрии. Получают 48,9 % масс 3-фенилпропионитрила, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 132,0 (10) [M+1], 130,7 (12) [M⁺], 129,0 (2), 104,0 (2), 91,1 (100), 65,0 (14), осталось 47,9 % (масс) исходного коричневого нитрила.

Гидрирование *n*-бутиронитрила в присутствии бензиламина. В плоскодонную колбу на магнитной мешалке, снабженную барботером и обратным холодильником, загружают суспензию 0,4 г (0,011 моль) боргидрида натрия в 20 мл 1-бутанола, после чего постепенно присыпают 0,7 г (0,006 моль) безводного хлорида никеля(II), при этом наблюдают образование черного коллоидного раствора. После этого включают барботажа водорода и добавляют 6,9 г (0,1 моль) *н*-бутиронитрила и 12 г (0,11 моль) бензиламина. Реакцию проводят при 70 °С в течение 14 часов. По окончании реакции смесь охлаждают, добавляют 1 мл воды для ускорения коагуляции катализатора. Осевший осадок от-

фильтровывают, остаток анализируют методом хромато-масс-спектрометрии. 1-Бутиламин, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 73,8 (100) [M+1], 72,8 (10) [M⁺], 71,8 (4) 42,1 (1,5). N-Бутилиден-1-бутиламин, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 127,8 (24) [M+1], 125,7 (3), 111,8 (12), 83,9 (100), 70,0 (21), 57,0 (26), 56 (29,5), 43,0 (7), 42,1 (40), 41,1 (29). Ди-1-бутиламин, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 130,7 (7) [M+2], 129,8 (100) [M+1], 128,9 (18,5) [M]. Три-1-бутиламин, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 186,9 (2) [M+2], 186,0 (15,3) [M+1], 183,9 (4) [M], 141,8 (100), 100,0 (59), 99,0 (11), 58,1 (53), 44,1 (4). N-Бутил-N,N-дибензиламин (VII), масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 252,9 (1,5) [M+1], 252,0 (8) [M⁺], 161,8 (100), 132,9 (53,5), 132,1 (52,5), 117,9 (6,5), 92,0 (19), 91,1 (77,5), 65,0 (19), 51,1 (6), 41,2 (5). Трибензиламин, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 287,0 (3) [M⁺], 286,0 (12), 197,1 (12), 196,2 (100), 194,5 (13), 91,2 (2).

Гидрирование фенилацетонитрила в присутствии *n*-бутиламина. Аналогично приведенной выше методике из суспензии 0,4 г (0,011 моль) боргидрида натрия в 20 мл 1-бутанола и 0,7 г (0,006 моль) безводного хлорида никеля(II), после прибавления 7,3 г (0,1 моль) *n*-бутиламина и 5 г (0,046 моль) фенилацетонитрила, барботажа водорода в течение 16 ч при 70 °С и отделения катализатора получают смесь, которую анализируют методом хромато-масс-спектрометрии. Ди-*n*-бутиламин, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 130,8 (6) [M+2], 129,8 (63) [M+1], 127,8 (4) [M], 86,0 (10), 56,9 (3,5), 44,0 (100), 43,1 (4), 41 (8). Три-*n*-бутиламин, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 184,0 (2), 141,8 (100), 99,9 (75), 58,0 (55), 44,0 (11), 41,0 (8). N-1-Бутил-3-фенилэтиламин, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 178,9 (12) [M+2], 178,0 (100) [M+1], 105,0 (7), 44,0 (18), 42,0 (1). 3-Фенилэтилди-*n*-бутиламин, 234,0 (1) [M+2], 232,1 (1) [M+1], 189,9 (7), 142,9 (10), 141,9 (100), 105 (15), 100,1 (52,5), 91,0 (9), 58,0 (40), 57,0 (4), 44,0 (8), 41,0 (6). Ди(2-фенилэтил)амин, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 227,0 (4) [M+2], 226,0 (27) [M+1], 133,9 (100), 106,0 (6), 105,0 (60), 91,1 (11), 77,1 (9), 65,0 (8), 51,0 (5), 42,1 (3).

Гидрирование нитрила *n*-октановой кислоты в присутствии анилина. Аналогично приведенной выше методике из суспензии 0,4 г (0,011 моль) боргидрида натрия в 15 мл 1-бутанола и 0,7 г (0,006 моль) безводного хлорида никеля(II), после прибавления 6,3 г (0,05 моль)

нитрила *n*-октановой кислоты и 4,7 г (0,051 моль) анилина, барботажа водорода в течение 16 ч при 70 °С и отделения катализатора получают смесь, которую анализируют методом хромато-масс-спектрометрии. N-Бутиланилин, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 150,8 (6) [M+2], 149,8 (59) [M+1], 148,9 (43) [M⁺], 107 (7), 106 (100), 77 (67), 51,1 (5), 41,1 (2). N-Бутил-*n*-октиламин, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 187,0 (7) [M+2], 186,0 (53) [M+1], 184,2 (3), 142,1 (16), 86,0 (19), 44,0 (100), 41,1 (10). N-Октиланилин, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 207,5 (5) [M+2], 206,0 (38) [M+1], 205,1 (25) [M⁺], 107 (8), 106 (100), 77,1 (5), 41,1 (3). Ди-*n*-октиламин, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 243,1 (6) [M+2], 242,2 (33) [M+1], 241,3 (1,5) [M⁺], 198,2 (2), 142,0 (82), 44,0 (100), 41,1 (12).

Гидрирование бутиронитрила в присутствии циклогексиламина. Аналогично приведенной выше методике из суспензии 0,4 г (0,011 моль) боргидрида натрия в 15 мл *трет*-бутанола и 0,7 г (0,006 моль) безводного хлорида никеля(II), после прибавления 6,9 г (0,1 моль) *n*-бутиронитрила и 10,9 г (0,11 моль) циклогексиламина, барботажа водорода в течение 16 ч при 65–70 °С и отделения катализатора получают смесь, которую анализируют методом хромато-масс-спектрометрии. Ди-*n*-бутиламин, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 130,8 (2) [M+2], 129,8 (15) [M+1], 128,6 (2) [M], 99,8 (8), 85,8 (100), 70 (15), 56,9 (33), 44,1 (20), 43,0 (20), 41,1 (34). N-Бутилциклогексиламин, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 156,8 (4) [M+2], 155,9 (33) [M+1], 154,8 (3) [M], 111,9 (100), 83,0 (2), 70,2 (6), 57 (3), 56,1 (15), 41,1 (10). Дициклогексиламин, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 183,0 (1) [M+2], 182,0 (11) [M+1], 180,8 (12) [M], 152,0 (6), 138,0 (100), 82,0 (4), 56,1 (27), 44,1 (3), 41,1 (6). N-Циклогексиденциклогексимилин, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{отн}$, %): 180,9 (6) [M+2], 179,7 (43) [M+1], 179,0 (64) [M], 150,0 (23), 136,0 (100), 124,0 (13), 122,1 (19,5), 108,1 (10), 98,1 (98), 94,2 (10), 82,0 (19), 81,1 (22), 79,1 (15), 69,0 (12), 67,2 (17), 56,1 (17), 55,0 (54), 53,1 (13), 41,1 (35).

Хромато-масс-спектральный анализ был выполнен на приборе «Saturn 2100 T/GC3900».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Chin, Ch. Sh.* Hydrogenation of nitriles with iridium-triphenylphosphine complexes / Ch. Sh. Chin, B. Lee // *Catalysis Letters*. – 1992. – V. 14. – №1. – P. 135–140.
2. *Hegehdus, L.* Selective heterogeneous catalytic hydrogenation of nitriles to primary amines in liquid phase: Part II:

Hydrogenation of benzyl cyanide over palladium / L. Hegedus, T. Marthe, T. Karpati // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – V. 349. – N 1–2. – P. 40–45.

3. Huber, W. Hydrogenation of Basic Nitriles with Raney Nickel // *W. Huber // JACS*. – 1944. – Vol 66. – N 6. – P. 876–879.

4. Chojecki, A. Tailoring Raney-catalysts for the selective hydrogenation of butyronitrile to *n*-butylamine / A. Chojecki, M. Veprek-Heijman, Th. E. Müller, P. Schäringer, S. Veprek, J. A. Lercher // *Journal of Catalysis*. – 2007. – V. 245. – N 1. – P. 237–248.

5. Schäringer, P. Investigations into the mechanism of the liquid-phase hydrogenation of nitriles over Raney-Co catalysts / P. Schäringer, Th. E. Müller, J. A. Lercher // *Journal of Catalysis*. – 2008. – V. 253. – N 1. – P. 167–179.

6. Nabid, M. R. Fe₃O₄-SiO₂-P4VP pH-Sensitive Microgel for Immobilization of Nickel Nanoparticles: An Efficient Heterogeneous Catalyst for Nitrile Reduction in Water / M. R. Nabid, Y. Bide, M. Niknezhad // *ChemCatChem*. – 2014. – V. 6. – N 2. – P. 538–546.

7. Dell'Anna, M. M. A Recyclable Nanoparticle-Supported Rhodium Catalyst for Hydrogenation Reactions / M. M. Dell'Anna, V. Gallo, P. Mastrorilli, G. Romanazzi // *Molecules*. – 2010. – V. 15. – P. 3311–3318.

8. Ortiz-Cervantes, C. Preparation of ruthenium nanoparticles with activity in hydrogenation of aliphatic and aromatic nitriles to amines / C. Ortiz-Cervantes, I. Iyáñez, J. J. García-Facile // *J. Phys. Org. Chem.* – 2012. – V. 25. – P. 902–907.

9. Попов, Ю. В. Жидкофазное гидрирование енаминов при катализе мелкодисперсным никелем и атмосферном давлении водорода / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Чан Буй Фук // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. №5 (92) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9).* – С. 60–62.

10. Мохов, В. М. Гидрирование карбонильных соединений при катализе коллоидными частицами никеля и атмосферном давлении водорода / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Бессей Иту Бессей // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4 (107) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 11).* – С. 91–94.

11. Мохов, В. М. Гидрирование связи C=N водородом в присутствии коллоидного никеля / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Чан Буй Фук // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 19 (122) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 11).* – С. 32–34.

12. Мохов, В. М. Изучение гидрирования карбонитрилов в присутствии коллоидного никеля / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Бессей Иту Бессей // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 22 (149) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 13).* – С. 11–14.

13. Попов, Ю. В. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. III. Алкилирование аминов первичными спиртами при катализе коллоидными частицами никеля и кобальта / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Н. А. Танкабекян // *Журнал общей химии*. – 2014. – Т. 84. – № 5. – С. 733–737.

14. Попов, Ю. В. Исследование процессов органического синтеза на гетерогенных катализаторах. Сообщение 4. Химическая схема газофазного процесса метилирования циклогексиламина / Ю. В. Попов, Е. В. Шишкин, В. М. Волчков, С. Е. Латышова, В. А. Панчехин, М. К. Катасонова, И. О. Пуртов // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 (92) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия*

и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 24–27.

REFERENCES

1. Ch. Sh. Chin, B. Lee. Hydrogenation of nitriles with iridium-triphenylphosphine complexes. // *Catalysis Letters*, 1992, V. 14, №1, R. 135-140.

2. Selective heterogeneous catalytic hydrogenation of nitriles to primary amines in liquid phase: Part II: Hydrogenation of benzyl cyanide over palladium / L. Hegedus, T. Marthe, T. Karpati. // *Applied Catalysis A: General*. 2008. V. 349, N 1-2. P. 40–45.

3. Huber, W. Hydrogenation of Basic Nitriles with Raney Nickel // *JACS*, 1944. Vol 66. N 6. P. 876-879.

4. Chojecki, A. Tailoring Raney-catalysts for the selective hydrogenation of butyronitrile to *n*-butylamine / A. Chojecki, M. Veprek-Heijman, Th. E. Müller, P. Schäringer, S. Veprek, J. A. Lercher // *Journal of Catalysis*. 2007. V. 245. N 1. P. 237–248.

5. P. Schäringer, Th. E. Müller, J. A. Lercher. Investigations into the mechanism of the liquid-phase hydrogenation of nitriles over Raney-Co catalysts // *Journal of Catalysis*. 2008. V. 253. N 1. P. 167–179.

6. Fe₃O₄-SiO₂-P4VP pH-Sensitive Microgel for Immobilization of Nickel Nanoparticles: An Efficient Heterogeneous Catalyst for Nitrile Reduction in Water / M R Nabid, Y Bide, M Niknezhad. // *ChemCatChem*. 2014, V.6, N 2. P. 538 – 546.

7. Dell'Anna, M. M. A Recyclable Nanoparticle-Supported Rhodium Catalyst for Hydrogenation Reactions / M. M. Dell'Anna, V. Gallo, P. Mastrorilli, G. Romanazzi // *Molecules*, V. 15, 2010, P. 3311-3318.

8. Ortiz-Cervantes C., Iyáñez I., GarcíaFacile J. J. Preparation of ruthenium nanoparticles with activity in hydrogenation of aliphatic and aromatic nitriles to amines // *J. Phys. Org. Chem.*, 2012, V. 25, P. 902–907.

9. Попов, Ю. В. Жидкофазное гидрирование енаминов при катализе мелкодисперсным никелем и атмосферном давлении водорода / Попов Ю. В., Мохов В. М., Чан Буй Фук // *Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. №5 (92) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. (Ser. Himija i tehnologija elementoorganicheskih monomerov i polimernih materialov. Vyp. 9)- S. 60-62.*

10. Мохов, В. М. Гидрирование карбонильных соединений при катализе коллоидными частицами никеля и атмосферном давлении водорода / Мохов В. М., Попов Ю. В., Бессей Иту Бессей // *Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. №4 (107) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. (Ser. Himija i tehnologija elementoorganicheskih monomerov i polimernih materialov. Vyp. 11) - S. 91-94.*

11. Мохов, В. М. Гидрирование связи C=N водородом в присутствии коллоидного никеля / Мохов В. М., Попов Ю. В., Чан Буй Фук // *Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. №19 (122) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. (Ser. Himija i tehnologija elementoorganicheskih monomerov i polimernih materialov. Vyp. 11) - S. 32-34.*

12. Мохов В. М., Попов Ю. В., Бессей Иту Бессей. Изучение гидрирования карбонитрилов в присутствии коллоидного никеля // *Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. №22 (149) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. (Ser. Himija i tehnologija elementoorganicheskih monomerov i polimernih materialov. Vyp. 13)- S. 11-14.*

13. Попов Ю. В., Мохов В. М., Танкабекян Н. А. Colloid and Nanodimensional Catalysts in Organic Synthesis: III.

Alkylation of Amines with Primary Alcohols Catalyzed by Colloidal Nickel and Cobalt // Russian Journal of General Chemistry, 2014, Vol. 84, N. 5, P. 826–830.

14. Popov, Yu.V. Issledovanie processov organicheskogo sinteza na geterogennykh katalizatorah. Soobshhenie 4. Himicheskaja shema gazofaznogo processa metilirovaniya ciklogeksi-

lamina / Popov Yu.V., Shishkin E.V., Volchkov V.M., Latyshova S.E., Panchehin V.A., Katasonova M.K., Purtov I.O. // Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo tehniceskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. № 5 (92) / VolgGTU.- Volgograd, 2012. (Ser. Himija i tehnologija elementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov. Vyp. 9) - S. 24-27.

Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, K. V. Shcherbakova

THE SYNTHESIS OF SYMMETRICAL AND UNSYMMETRICAL DIALKYLAMINES DURING HYDROGENATION OF CARBONITRILES CATALYSED BY COLLOIDAL NICKEL

Volgograd State Technical University

Abstract: The hydrogenation of nitriles by hydrogen at atmospheric pressure and catalysis by nickel nanoparticles was done. Found, that secondary amines are the main products of the reaction. An ability of unsymmetrical dialkylamines synthesis by adding into reaction mixture amines of different from hydrogenated nitriles structure is discovered. It is shown, that the structure and composition of the reaction products are changing in dependence of structure of the starting nitriles and solvent used.

Keywords: nickel nanoparticles, catalysis, hydrogenation, nitriles, secondary amines, alkylation.

УДК 547.622

И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, А. А. Бакшаева, В. В. Горохова

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЮРЦА-ГРИНЬЯРА В СИНТЕЗЕ 3,3',4,4'-ТЕТРАМЕТИЛДИФЕНИЛА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: phanchem@vstu.ru

Изучена возможность применения реакции Вюрца-Гриньяра для синтеза 3,3',4,4'-тетраметилдифенила, являющегося исходным соединением для получения диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксо-1,1'-дифенила. Установлено, что для получения высоких выходов целевого продукта процесс необходимо проводить в две стадии при использовании в качестве растворителей на первой стадии ТГФ, а на второй – смеси бензол – ТГФ.

Ключевые слова: реакция Вюрца-Гриньяра, 3,3',4,4'-тетраметилдифенил, диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоксо-1,1'-дифенила.

Полиимиды на основе каркасных диаминов по ряду эксплуатационных характеристик существенно превосходят традиционные полностью ароматические аналоги. Например, на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДФО) и ряда адамантани бицикросодержащих диаминов были получены полиимиды с высокой гидролитической устойчивостью [1–3]. Однако термостойкость этих полимеров была несколько ниже, чем полностью ароматических. На взгляд авторов, повысить термостойкость полиимидов на основе каркасных диаминов при сохранении на высоком уровне гидролитической устойчивости можно, если использовать для их синтеза вместо диангидрида ДФО диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоксо-1,1'-дифенила (ДФ).

В литературе есть сведения о синтезе 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты дей-

ствием цианистой меди на диазотированный *o*-толидин, последующим омылением полученного таким образом *m*-дитолилцианида с образованием *m*-дитолилдикарбоновой кислоты, которая затем окислялась до целевого продукта [4]. Однако такой способ получения связан с использованием малодоступных, дорогих и высокотоксичных реагентов. По мнению авторов, более технологичной является схема синтеза, включающая следующие основные стадии: синтез 3,3',4,4'-тетраметилдифенила (ТМДФ), его окисление до соответствующей тетракарбоксо-1,1'-дифенила, затем ее дегидратацию с получением целевого диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксо-1,1'-дифенила.

Целью данной работы являлась разработка удобного препаративного метода синтеза 3,3',4,4'-тетраметилдифенила (ТМДФ), являющегося исходным соединением для получения диангидрида ДФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуру плавления определяли на приборе «MelTemp 3.0» при скорости нагрева 10 °С/мин.

3,3',4,4'-Тетраметил-1,1'-дифенил. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с влагозащитной трубкой и капельной воронкой, помещают 3,16 г (0,13 моль) магниевой стружки. Активируют его 0,5 мл бромистого этила по стандартной методике. Затем добавляют 20 мл абсолютного ТГФ. Из капельной воронки добавляют раствор 13,5 мл (0,1 моль) бромксилола в 10 мл ТГФ. Причем 5–8 мл раствора добавляют сразу, а остальное после начала реакции по каплям, поддерживая легкое кипение ТГФ. После прибавления всего бромксилола реакционную массу нагревают 1 час до практически полного растворения Mg.

Полученный раствор реактива Гриньяра в тетрагидрофуране прибавляют по каплям в течение 30 минут к суспензии 16,13 г (0,12 моль) безводного CuCl₂ в 45 мл бензола. После прибавления всего реактива Гриньяра реакционную массу кипятят в течение 10 часов.

После охлаждения реакционную массу обрабатывают водой и разбавленной (1 : 3) HCl до растворения хлорида меди. Органический слой отделяют, промывают разбавленной HCl и водой для удаления следов меди, сушат над хлористым кальцием. Органический растворитель упаривают, остаток перегоняют под вакуумом, собирая фракцию с температурой кипения 135–137 °С / 532 Па. Выход 3,3',4,4'-тетраметил-1,1'-дифенила 6,5 г (60 % от теоретического). $t_{пл} = 75–76$ °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании анализа литературных данных и ряда предварительных экспериментов, авторы пришли к выводу, что наиболее целесообразно получать ТМДФ по реакции Вюрца-Гриньяра [5], с использованием в качестве исходного соединения 4-бром-1,2-ксилола. Другие способы синтеза, в частности, по реакции Ульмана [6, 7] или восстановительным сочетанием с применением различных каталитических систем [8], либо не обеспечивают приемлемых выходов целевого продукта в случае 4-бром-1,2-ксилола, либо связаны с использованием дорогостоящих реактивов.

Реакция Вюрца-Гриньяра заключается в конденсации реактивов Гриньяра друг с другом либо с алкил- или арилгалогенидами. При ис-

пользовании арил- и арилмагний галогенидов эта реакция, как правило, проводится в присутствии галогенидов металлов (CuCl₂, CoCl₂, AgBr и др.) в качестве катализаторов процесса.

Существует два варианта ее проведения: одностадийный и двухстадийный. В первом случае магний и хлорид меди (II) смешиваются сразу и к этой смеси добавляют арилгалогенид [9]. Во втором случае реактив Гриньяра готовится отдельно и затем добавляется к суспензии CuCl₂ в подходящем растворителе [10].

Было изучено влияние на выход целевого продукта таких факторов, как технологическое оформление процесса (одно- или двухстадийный методы) и природа используемых растворителей. Результаты исследований представлены в таблице.

Влияние условий проведения процесса на выход 3,3',4,4'-тетраметилдифенила

Растворитель		Выход, %
I стадия	II стадия	
Эфир		20
эфир	эфир	28
эфир	бензол	35
ТГФ		45
ТГФ	ТГФ	52
ТГФ	бензол	60

Анализ полученных данных показывает, что при двухстадийном проведении процесса выход ТМДФ выше, чем при одностадийном методе.

При использовании в качестве растворителя диэтилового эфира не удалось добиться высокого выхода ТМДФ. Это можно объяснить низкой реакционной способностью исходного бромксилола и, следовательно, низким выходом соответствующего реактива Гриньяра.

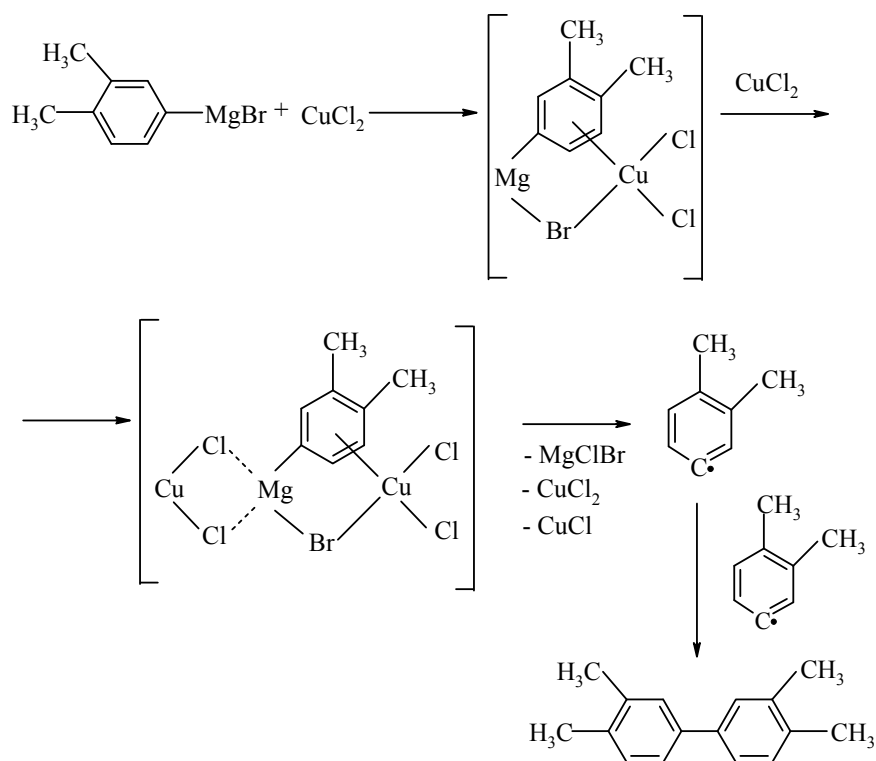
Повысить выход 3,4-диметилфенилмагниибромида, а, в конечном счете, и целевого ТМДФ удалось, используя в качестве растворителя для его получения тетрагидрофуран (выход реактива Гриньяра оценивали косвенно по количеству не прореагировавшего магния). Вероятно, это связано с более высокой температурой проведения процесса (66 °С вместо 36 °С для эфира) и с лучшей растворимостью образующегося реактива Гриньяра в ТГФ по сравнению с эфиром. Тем не менее даже при использовании в качестве растворителя ТГФ выход целевого продукта не превышал 52 %.

В литературе есть сведения, что использование в реакции Вюрца-Гриньяра неполярных растворителей позволяет в некоторых случаях повысить выход продуктов конденсации реактивов Гриньяра [11]. В связи с этим были опробованы двухстадийные методы синтеза, в которых на первых стадиях в качестве растворителей использовался эфир или ТГФ, а на второй стадии – бензол. При этом выходы целевого ТМДФ оказались выше, чем при использовании индивидуальных растворителей.

На основании современных теоретических представлений органической химии предлагается следующий гипотетический механизм протекания данного процесса (см. рисунок). Первой стадией химического взаимодействия является образование комплексного соединения одной молекулы исходного реактива Гриньяра и одной молекулы CuCl_2 . Данное взаимодействие можно обосновать с позиции

кисотно-основной теории Льюиса. Кислотой Льюиса в данном случае является катион двухвалентной меди. Основанием Льюиса является бромид анион и карбанион, входящие в состав молекулы реактива Гриньяра. В ходе взаимодействия образуются координационные связи между катионом Cu^{2+} и бромид анионом реактива Гриньяра, а также между катионом Cu^{2+} и π – электронной системой фенильного кольца молекулы реактива Гриньяра.

Второй стадией является взаимодействие полученного ранее комплекса с еще одной молекулой CuCl_2 , в результате чего атомы хлора CuCl_2 координируют с атомом магния комплекса. Происходит образование CuCl , MgBrCl , 3,4-диметилфенильного радикала и элиминирование CuCl_2 . Образовавшиеся 3,4-диметилфенильные радикалы рекомбинируют с образованием целевого продукта 3,3',4,4'-тетраметилдифенила.



Гипотетический механизм реакции получения 3,3',4,4'-тетраметилдифенила

Предложенный механизм позволяет объяснить повышение выхода целевого продукта при проведении реакции в смеси ТГФ с бензолом по сравнению с выходом тетраметилдифенила при использовании в качестве растворителя чистого ТГФ.

На взгляд авторов, отрицательное влияние ТГФ на протекание процесса конденсации реактивов Гриньяра обусловлено, во-первых,

льюисовской основностью ТГФ, а во-вторых, его способностью образовывать устойчивые комплексы с реактивом Гриньяра.

В результате происходит инактивация CuCl_2 как кислоты Льюиса за счет донорно-акцепторного взаимодействия катионов Cu^{2+} с не разделенными парами электронов атомов кислорода молекул ТГФ. Кроме этого, сказывается фактор чисто стерического экранирования катионов ме-

ди (II) молекулами ТГФ, участвующими в комплексеобразовании. Помимо этого, молекулы ТГФ за счет образования комплексов с реактивом Гриньяра препятствуют образованию комплекса последнего с CuCl_2 . Введение же в систему бензола снижает уровень отрицательного воздействия ТГФ на образование переходного комплекса, тем самым способствуя повышению выхода целевого 3,3',4,4'-тетраметилдифенила.

Поскольку целевой ТМДФ является известным соединением, то его индивидуальность и чистоту подтверждали температурой плавления и последующим окислением в 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоную кислоту.

Таким образом, использование реакции Вюрца-Гриньяра позволяет получать тетраметилдифенил в мягких условиях с достаточно высоким выходом. Наилучшие результаты достигаются в условиях двухстадийного метода синтеза при использовании в качестве растворителей на первой стадии ТГФ, а на второй – смеси бензол – ТГФ. При этом выход целевого ТМДФ составляет около 60 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Новаков, И. А.* Полимеры на основе производных адамантана: синтез, свойства, направления практического использования / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон // *Высокомолек. соед. Сер. С. (обзор)*. – 2005. – Т. 47. – № 7. – С. 1302–1331.
2. *Новаков, И. А.* Синтез и исследование свойств новых полиимидов на основе диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбосидифенила и диаминов ряда адамантана / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова, А. А. Бакшаева // *Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 3). – С. 92–97.
3. *Новаков, И. А.* Растворимые полиимиды и сополиимиды с повышенной гидролитической устойчивостью на основе [(2-амино)- и (2-аминометил)-бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова // *Высокомолекулярные соединения. Серия А и Серия Б*. – 2010. – Т. 52. – № 10. – С. 1861–1865.
4. *Адрова, Н. А.* Синтез новых ароматических полиимидов на основе диангидрида 3,4,3',4'-дифенилтетракарбонической кислоты / Н. А. Адрова, М. М. Котон, Е. М. Москвина // *ДАН СССР*. – 1965. – Т. 165. – № 5. – С. 1069–1700.
5. *Вацууро, К. В.* Именные реакции в органической химии: справочник / К. В. Вацууро, Г. Л. Мищенко. – М.: Химия, 1976. – 528 с.
6. *Гошаев, М.* Реакция Ульмана / М. Гошаев, О. С. Отрошенко, А. С. Садыков // *Успехи химии*. 972. – Вып. 12. – С. 2198–2222.
7. *Литвиенко, Л. М.* 4,4'-Дитоллил / Л. М. Литвиенко, Л. А. Перельман, В. М. Зикранец // *Методы получения химических реактивов и препаратов*. – М.: ИРЕА, 1962. – Вып. 4–5. – С. 135–137.
8. *Адонин, Н. Ю.* Удобная восстановительная сочитающая арилгалогениды система – NiCl_2 – 2,2'-бипиридил (или 1,10-фенантролин) – Zn – ДМФА (или ДМАА) / Н. Ю. Адонин, В. А. Рябинин, В. Ф. Стариченко // *ЖОРХ*. – 1998. – Т. 34. – Вып. 2. – С. 312–313.
9. *Прянишников, Н. Д.* Практикум по органической химии / Н. Д. Прянишников. – М.: Госхимиздат, 1956. – 244 с.
10. *Вейганд – Хильгетаг.* Методы эксперимента в органической химии. – М.: Химия, 1968. – 944 с.
11. *Бюлер, К.* Органические синтезы. В 2 кн. Кн. 1 / К. Бюлер, Д. Пирсон. – М.: Мир, 1973. – 624 с.

REFERENZES

1. *Novakov, I. A.* Polimery na osnove proizvodnykh adamantana: sintez, svojstva, napravlenija prakticheskogo ispol'zovanija / I. A. Novakov, B. S. Orlinson // *Vysokomolekul. soed. Ser. S. (obzor)* - 2005. - T. 47, №7. - S. 1302-1331.
2. *Novakov, I. A.* Sintez i issledovanie svojstv novyx poliimidov na osnove diangidrida 3,4,3',4'-tetrakarbonsidifenila i diaminov rjada adamantana / I. A. Novakov, B. S. Orlinson, R. V. Brunilin, E. A. Potaenkova, A. A. Bakshaeva // *Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 1 / VolgGTU*. – Volgograd, 2006. – С. 92-97. – (Ser. «Химija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»; vyp. 3).
3. *Novakov, I. A.* Rastvorimye poliimidy i sopoliimidy s povyshennoj gidroliticheskoj ustojchivostju na osnove [(2-amino)- i (2-aminometil)-biciklo[2.2.1]hept-3-il]anilinov / I. A. Novakov, B. S. Orlinson, R. V. Brunilin, E. A. Potaenkova // *Vysokomolekuljarnye soedinenija. Serija A i Serija B*. - 2010. - T. 52, № 10. - С. 1861-1865.
4. *Adrova, N. A.* Sintez novyx aromatcheskix poliimidov na osnove diangidrida 3,4,3',4'-difeniltetrakarbonovoj kisloty / N. A. Adrova, M. M. Koton, E. M. Moskvin // *DAN SSSR*. – 1965. – Т. 165. – № 5. – С. 1069 – 1700.
5. *Vacuro, K. V.* Imennye reakcii v organicheskoi khimii: Spravochnik. / K. V. Vacuro, G. L. Miwenco – М.: Химija, 1976. – 528 s.
6. *Goshaev, M.* Reakcija Ulqmana / M. Goshaev, O. S. Otrowenko, A. S. Sadykov // *Uspexi khimii*. – 1972. – Vyp. 12. – S. 2198 – 2222.
7. *Litvienko, L. M.* 4,4'-Ditolil / L. M. Litvienko, L. A. Perelqman, V. M. Zikranec // *Metody poluchenija ximicheskix reaktivov i preparatov*. – Vyp. 4 – 5. – М.: IREA, 1962. – S. 135 – 137.
8. *Adonin, N. Ju.* Udobnaja vosstanovitel'naja sochetajuwaja arilgalogenidy sistema – NiCl_2 – 2,2'-bipiridil (ili 1,10-fenantrolin) – Zn – ДМФА (ili ДМАА) / N. Ju. Adonin, V. A. Rjabinin, V. F. Starichenko // *ZHOrX*. – 1998. – Т. 34. – Vyp. 2. – S. 312 – 313.
9. *Prjanishnikov, N. D.* Praktikum po organicheskoi khimii. – М.: Gos-khimizdat, 1956. – 244 s.
10. *Vejgand – Xilqgetag.* Metody ehksperimenta v organicheskoi khimii. – М.: Химija, 1968. – 944 s.
11. *Bjuler, K.* Organicheskie sintezy. V 2 kn. Kn. 1 / K. Bjuler, D. Pirson – М.: Mir, 1973. – 624 s.

I. A. Novakov, B. S. Orlinson, R. V. Brunilin, A. A. Bakshaeva, V. V. Gorokhova

USE OF THE WURTZ-GRIGNARD REACTION IN 3,3',4,4'-TETRAMETHYLBIPHENYL SYNTHESIS

Volgograd State Technical University

Abstract. The possibility to use the Wurtz-Grignard reaction for 3,3',4,4'-tetramethylbiphenyl synthesis, which is the starting compound for the 3,3',4,4'-tetracarboxy-1,1'-biphenyl dianhydride preparation, has been studied.

It has been established that it is necessary to conduct the process in two stages, using THF as a solvent at the first stage and a mixture of benzene and THF at the second stage, for the high yield of the desired product.

Keywords: the Wurtz-Grignard reaction, 3,3',4,4'-tetramethylbiphenyl, 3,3',4,4'-tetracarboxy-1,1'-biphenyl dianhydride.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 677.027.625

*С. В. Кудашев¹, А. В. Нистратов², В. Н. Арисова¹
Т. И. Даниленко¹, В. Ф. Желтобрюхов¹, Д. А. Щуринова¹*

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭФИРНЫХ НИТЕЙ, ПОДВЕРГУТЫХ СТАРЕНИЮ В КЛИМАТИЧЕСКОЙ КАМЕРЕ

¹Волгоградский государственный технический университет

²ООО «ЛКМ групп», г. Грязи, Липецкая область

E-mail: kudashev-sv@yandex.ru

Изучено модифицирующее влияние 1,1,3-тригидроперфтор-пропанола-1 на свойства полиэфирных нитей. Показано, что введение модификатора способствует стабилизирующему эффекту, приводя к улучшению прочностных показателей полиэтилентерефталата и повышению его стойкости к термоокислительному и гидролитическому старению.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, полифторированный спирт, стабилизация, поверхностная модификация.

Улучшение свойств сложных полиэфиров и, в частности, полиэтилентерефталата (ПЭТФ), является актуальной задачей в связи с широким использованием изделий из этого полимера [1]. Одним из важнейших направлений в исследовании термической и гидролитической стабильности полимеров является установление взаимосвязи кинетики процессов деструкции со структурой полимера.

Заметное изменение стабильности ПЭТФ достигается как при модификации строения его макромолекул путем введения функциональных звеньев элементоорганических сомономеров, содержащих фрагменты стабилизаторов, так и при изменении надмолекулярной структуры (плотность аморфной фазы, степень кристалличности, стереохимические особенности) путем варьирования условий получения образцов [1–8]. Методы поверхностной модификации полимеров также позволяют повысить термическую и гидролитическую устойчивость полиэфиров [8–12].

Использование поли- и перфторированных соединений представляет несомненный интерес, поскольку позволяет добиться существенного улучшения ряда свойств (термо-, свето-, износостойкость, гидролитическая устойчи-

вость) гетероцепных полимеров (полидиенуретаны, полииоуретаны, полисульфиды и полиамид 6) уже при малом содержании ($10^{-3} \div 5\%$ масс.) модификатора [13–18].

Цель настоящей работы – изучение модифицирующего влияния 1,1,3-тригидроперфтор-пропанола-1 на термическую и гидролитическую устойчивость поверхностно модифицированных ориентированных полиэфирных нитей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Испытания полиэфирных нитей проводили в климатической камере температурно-влажностного рециклирования «Binder MKF 240» в воздушной среде в соответствии с режимом, представленным на рис. 1. Число циклов составило 30. Относительную влажность воздуха в камере поддерживали автоматически на уровне $95 \pm 2\%$.

В качестве сложного полиэфира использовали вторичные ориентированные полиэфирные нити линейной плотности 170 текс (ТУ 6-13-53578992-87-2007, ЗАО «Газпромхимволокно» (г. Волжский)). Для модификации сложного полиэфира применяли полифторированный спирт-теломер 1,1,3-тригидроперфторпропанол-1 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ПФС) (ТУ 2412-001-23184793-99, ОАО «ГалоПолимер» (г. Пермь)).

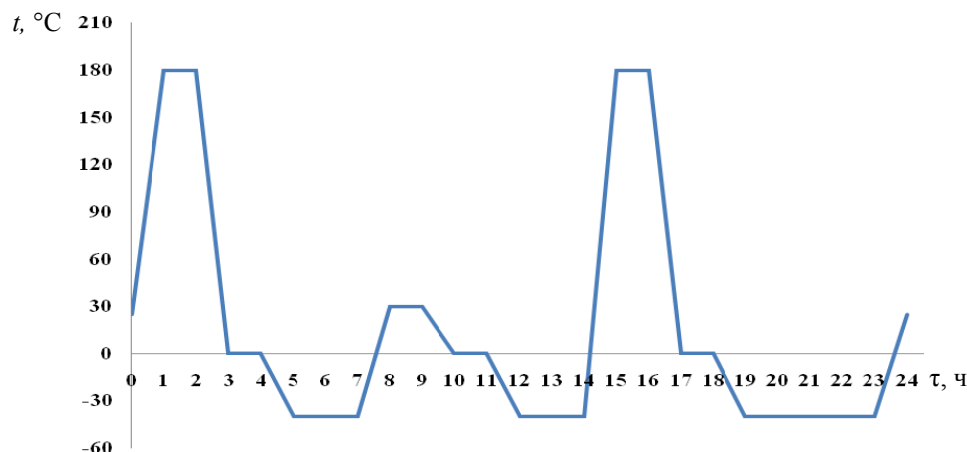


Рис. 1. Условия проведения испытаний полиэфирных нитей в климатической камере (пример одного цикла):
 t – температура воздуха в климатической камере; τ – продолжительность испытаний

Поверхностную модификацию ПЭТФ 5 % масс. ПФС осуществляли раствором методом с использованием *n*-гексана при 40 °C в течение 2 ч. Далее модифицированные нити сушили при 40 °C под вакуумом. Технологически обработка полиэфирных нитей спиртом-теломером может быть осуществлена как по периодической, так и по непрерывной схемам с последующей ректификацией отработанного раствора модификатора в *n*-гексана и подачи их вновь (при соответствующем укреплении до заданной концентрации) в основной цикл.

Механические испытания полимерных образцов проводили на машинах H5K-S фирмы «Tinius Olsen» по гостированным методикам. Структурно-морфологические особенности модифицированного ПЭТФ изучали методами рентгеновской дифрактометрии «на отражение» в геометрии Брэгга-Брентано (автоматизированный дифрактометр «ДРОН-3», излучение CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), Ni-фильтр) и растровой

электронной микроскопии в сочетании с микрорентгеноспектральным анализом (микроскоп «Versa 3D DualBeam»).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Способность частично кристаллических полимеров к кристаллизации в ходе технологических операций во многом определяет их свойства и направления применения. Так, например, модифицирование сложных полиэфиров функциональными добавками (многоатомные фенолы, амины, фторспирты) способствует формированию устойчивых межмолекулярных комплексов, что приводит к необратимости связывания низкомолекулярных соединений полимером [1, 6]. Перспективность использования соединений, содержащих $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2$ -группу, связана с возможностью их полифункционального взаимодействия с макромолекулами ПЭТФ (схема 1), что было установлено авторами ранее методом импульсного твердофазного ЯМР ^1H [1, 10].

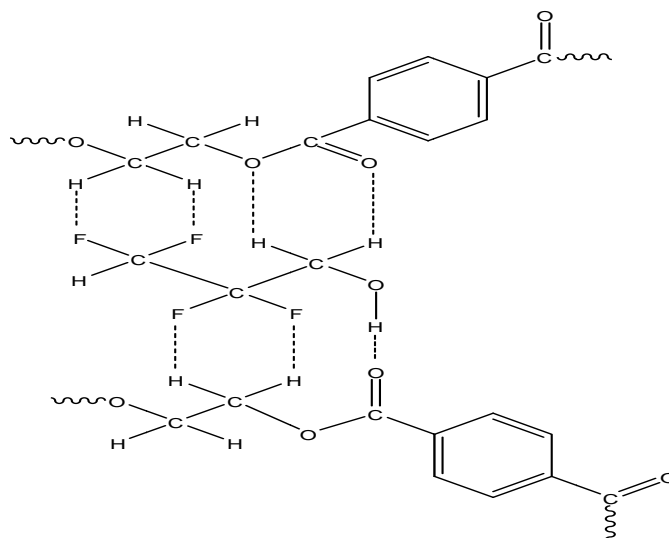


Схема 1

В то же время при выборе соответствующего способа проведения поверхностной модификации необходимо руководствоваться тем, что, например, ряд растворителей (ацетон, нитрометан, фторбензолы) вызывает кристаллизацию ПЭТФ уже при комнатной температуре, затрудняя диффузию модификатора в полимер [1].

Выбор *n*-гексана в качестве растворителя продиктован тем, что он практически не оказывает влияние на кристаллизацию ПЭТФ в интервале температур 20–80 °С и способствует снижению доли полиассоциатов (схема 2), облегчая тем самым проникновение спирта-теломера в полимер.

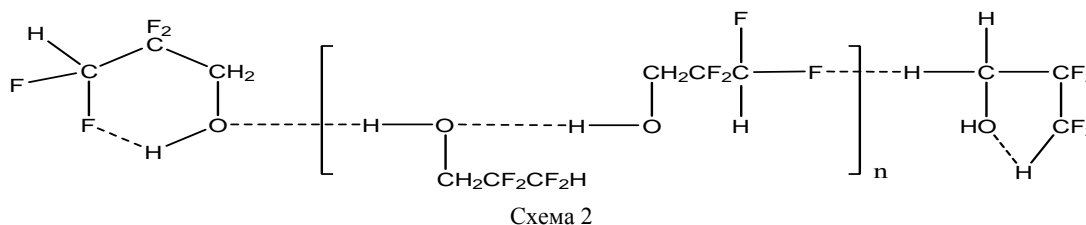


Таблица 1

Влияние ПФС на механические свойства полиэфирных нитей

Образец	Линейная плотность, текс	Прочность при разрыве, Н	Относительное удлинение при разрыве, %	Остаточная прочность нити*, %
ПЭТФ	170	98	16,1	51
ПЭТФ-ПФС	173	125	13,7	60

* после старения в климатической камере.

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, введение ПФС способствует повышению прочности при разрыве полиэфирных нитей, подвергшихся термоокислительному и гидролитическому старению, в среднем в 1,2 раза.

Такой результат обусловлен комплексным влиянием молекул фторсодержащего модификатора на структурную реорганизацию надмолекулярной структуры ПЭТФ, приводящей к возрастанию степени кристалличности полиэфира с 50 до 58 %, к росту относительной ин-

тегральной интенсивности рефлексов во всех трех кристаллографических направлениях (010, 110 и 100) при соответствующем сужении дифракционных линий (разность полной ширины пиков на половине высоты для модифицированного полиэфира, по сравнению с исходным образцом, составляет 2°), что способствует более равномерному распределению внешней нагрузки по макромолекулярным цепям и получению материалов с улучшенным комплексом свойств (табл. 2).

Таблица 2

Результаты рентгенодифракционных исследований полиэфирных нитей

Образец	Индекс (положения 2θ, °)	Относительная интегральная интенсивность I, %	Ширина дифракционных линий w, °
ПЭТФ	010 (17,0)	22,2	0,57
	110 (23,2)	20,4	
	100 (25,4)	36,8	
ПЭТФ-ПФС	010 (18,2)	24,7	0,55
	110 (24,5)	21,5	
	100 (26,9)	41,3	

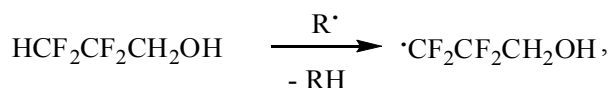
Сопоставительный анализ дифрактограмм «на отражение» ПЭТФ-нитей после старения указывает на фактическое отсутствие изменения углового положения рефлексов 010, 110

и 100. Важно отметить, что на углах дифракции $2\theta = 42,4^\circ$ и $2\theta = 53,2^\circ$ наблюдается некоторое увеличение интенсивности данных пиков у модифицированной нити. Расчет размеров кри-

сталлитов вдоль цепи по методу Шеррера показал на их возрастание с 40 Å (ПЭТФ) до 43 Å (ПЭТФ-ПФС).

Повышению степени кристалличности модифицированного полиэфира может способствовать частичный переход конформеров гликольного остатка из гош- в транс-форму, что обуславливает образование более жесткой структуры за счет взаимодействия протонов CH_2 с ближайшими и удаленными атомами фтора CF_2 -групп, а также возможностями для ассоциации максимального числа разнополярных атомов в каждом элементарном звене (схема 1) [6, 9, 12].

На возрастание термоокислительной стабильности полиэфирных нитей также может оказывать влияние возможное генерирование из ПФС электрофильных полифторированных радикалов [1]:



отличающихся от нефторированных аналогов тем, что сохраняется тетраэдрическая конфигурация, и они реагируют с макрорадикалами,

образующимися при термическом распаде макромолекулярных цепей ПЭТФ.

Методом микрорентгеноспектрального анализа было установлено, что после экспозиции полиэфирных нитей в климатической камере концентрация фтора в анализируемом слое ~ 1 мкм снижается незначительно с 1,5–1,7 % масс. до 1,4–1,5 %, приводя к гидрофобизации ПЭТФ и повышению его гидролитической устойчивости.

Как видно на электронных микрофотографиях, модифицированные полиэфирные нити характеризуются существенно меньшей долей микровыступов, трещин и бороздок, возникающих в результате разрушения полимера (рис. 2). Возрастание степени структурного совершенства (повышение плотности упаковки субмолекулярных образований, высокий уровень однородности поверхности) происходит за счет залечивания микродефектов надмолекулярной структуры ПЭТФ под влиянием вводимого спирта-теломера, что оказывает существенное влияние на прочностные свойства нитей как до, так и после их старения в климатической камере.

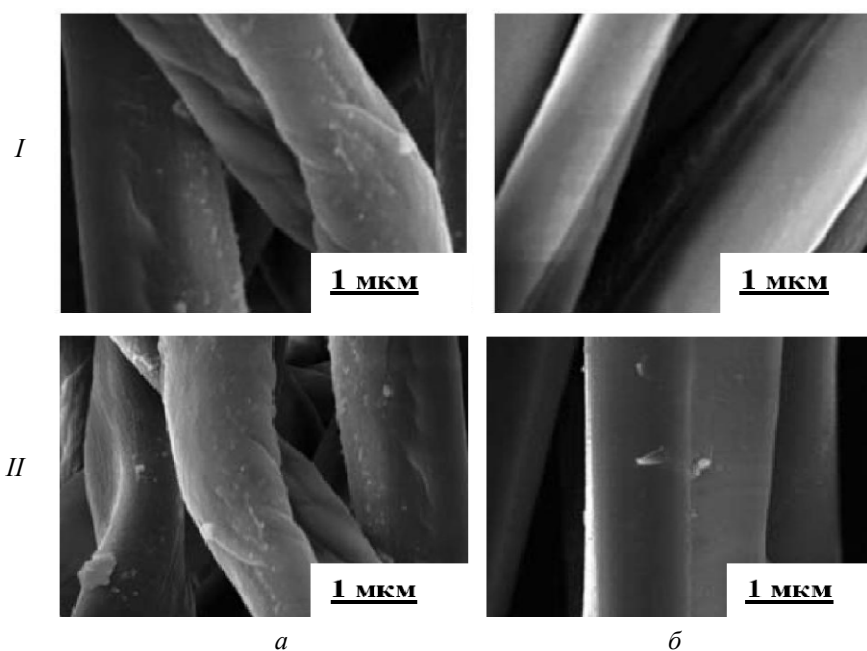


Рис. 2. Микрофотографии поверхности исходной (а) и модифицированной (б) ПФС полиэфирных нитей: I – до старения в климатической камере; II – после старения в климатической камере

Таким образом, установлен комплексный характер влияния фторсодержащего модификатора на надмолекулярную структуру полиэтилентерефталата, способствующий повышению его степени кристалличности, образованию более плотно упакованной структуры с высоким

уровнем однородности поверхности, обеспечивающих защиту полимера от многофакторных процессов деструкции его макромолекул в условиях термоокислительного и гидролитического старения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Кудашев, С. В.* Полиэтилентерефталат: особенности модификации, структура и направления рециклинга: монография / С. В. Кудашев, В. Ф. Желтобрюхов, Т. И. Даниленко; ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – 147 с.
2. *Кудашев, С. В.* Модифицирующее влияние полифторированных спиртов-теломеров на термическую устойчивость пленок полиэтилентерефталата / С. В. Кудашев, В. Н. Арисова, Т. И. Даниленко, В. Ф. Желтобрюхов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 7 (134) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 12). – С. 101–106.
3. Пат. 2526385 РФ, МПК C08J7/12, C08G63/183, C08G63/91. Способ модификации поверхности пленки полиэтилентерефталата / С. В. Кудашев, В. Ф. Желтобрюхов, Т. И. Даниленко, В. Н. Арисова, В. М. Дронова, К. Р. Шевченко; ВолгГТУ. – 2014.
4. *Кудашев, С. В.* Стабилизирующее влияние полифторированных спиртов на термическую и термоокислительную деструкцию полиэтилентерефталата / С. В. Кудашев, В. Н. Арисова, Т. И. Даниленко, В. Ф. Желтобрюхов, О. О. Тужиков // Химическая технология. – 2014. – Т. 15, № 3. – С. 155–158.
5. Пат. 2523800 РФ, МПК B01J37/26, C08F4/20, C08G63/86. Способ получения катализатора для синтеза олиго- и полиэтилентерефталатов и способ получения олиго- и полиэтилентерефталатов / С. В. Кудашев, В. Ф. Желтобрюхов, В. М. Дронова, К. Р. Шевченко; ВолгГТУ. – 2014.
6. *Кудашев, С. В.* Структурно-морфологические характеристики и свойства фторсодержащих поверхностно модифицированных пленок полиэтилентерефталата / С. В. Кудашев, У. Р. Урманцев, Б. В. Табаев, В. Н. Арисова, Т. И. Даниленко, В. Ф. Желтобрюхов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2015. – Т. 51, вып. 1. – С. 73–78.
7. Пат. 2519827 РФ, МПК C08G63/85, C08F4/20. Способ получения олиго- и полиэтилентерефталатов / С. В. Кудашев, В. Ф. Желтобрюхов, В. М. Дронова, К. Р. Шевченко; ВолгГТУ. – 2014.
8. *Кудашев, С. В.* Синтез и свойства полифторалкоксидов сурьмы(III) / С. В. Кудашев, У. Р. Урманцев, Б. В. Табаев, В. Ф. Желтобрюхов, Т. И. Даниленко, В. М. Дронова, К. Р. Шевченко, О. А. Барковская // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, № 2. – С. 326–328.
9. *Кудашев, С. В.* Влияние 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 на свойства пленок полиэтилентерефталата / С. В. Кудашев, У. Р. Урманцев, Б. В. Табаев, В. Н. Арисова, Т. И. Даниленко, В. Ф. Желтобрюхов, В. М. Дронова, К. Р. Шевченко, О. А. Барковская // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, вып. 6. – С. 972–978.
10. *Кудашев, С. В.* Поверхностная модификация гранул полиэтилентерефталата фторсодержащими уретанами / С. В. Кудашев, У. Р. Урманцев, Г. В. Селезнева, Н. А. Рахимова, В. Ф. Желтобрюхов // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, вып. 11. – С. 1860–1866.
11. *Кудашев, С. В.* Модификация лавсановых нитей 1,1,5-тригидроперфторпентанолом-1 / С. В. Кудашев, В. Н. Арисова, Т. И. Даниленко, В. Ф. Желтобрюхов, О. О. Тужиков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 19 (122) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 11). – С. 81–85.
12. *Кудашев, С. В.* Влияние 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 на структуру и свойства пленок полиэтилентерефталата / С. В. Кудашев, У. Р. Урманцев, Б. В. Табаев, В. Н. Арисова, Т. И. Даниленко, В. Ф. Желтобрюхов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 19 (122) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 11). – С. 86–90.
13. *Кудашев, С. В.* Трибологические характеристики фторсодержащих нанокмозитов поли-ε-капроамид – органомонтмориллонит / С. В. Кудашев, Я. В. Зубавичус, А. П. Краснов, Н. А. Рахимова, И. А. Новаков // Трение и износ. – 2013. – Т. 34, № 5. – С. 524–529.
14. *Кудашев, С. В.* Модификация Na⁺-монтмориллонита моно- и диполифторалкиловыми эфирами фталевой кислоты / С. В. Кудашев, В. Ф. Желтобрюхов, О. А. Барковская, В. М. Дронова, К. Р. Шевченко // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, вып. 7. – С. 1078–1083.
15. *Рахимова, Н. А.* Гидрофобизирующая и органотрибулологическая способность полифторалкилолиго-ε-капроамидов как модификаторов Na⁺-монтмориллонита / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81, вып. 2. – С. 269–273.
16. *Новаков, И. А.* Синтез, структура, свойства и триботехнические характеристики материалов на основе полиуретановых композиций, модифицированных полифтор- и медьсодержащим Na⁺-монтмориллонитом в условиях термоокислительного и светового старения / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Трение и износ. – 2011. – Т. 32, № 5. – С. 476–488.
17. *Новаков, И. А.* Структура и трибологические свойства полидиуретанов на основе олигомерных композиций, модифицированных полифторалкильным органотрибулологическим монтмориллонитом / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Трение и износ. – 2011. – Т. 32, № 4. – С. 344–354.
18. *Новаков, И. А.* Влияние полифторированных органотрибулологических кальцитов на свойства полиуретанов на основе олигомерных композиций / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, вып. 6. – С. 995–1003.

REFERENCES

1. *Kudashev, S. V.* Poliehtilentereftalat: osobennosti modifikacii, struktura i napravlenija reciklinga: monographija / S. V. Kudashev, V. F. Zheltobryukhov, T. I. Danilenko; VolgGTU. – Volgograd, 2014. – 147 s. [in Russian]
2. *Modificiruyeshee vliyanie poliflorirovannih spirtov-telomeroev na termicheskuj ustoishivost plenok poliehtilentereftalata / S. V. Kudashev, V. N. Arisova, T. I. Danilenko, V. F. Zheltobryukhov // Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 7 (134) / VolgGTU. – Volgograd, 2014. – С. 101-106. (Ser. Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomeroev i polimernih materialov. Vyp. 12). [in Russian]*
3. Пат. 2526385 RF, МПК C08J7/12, C08G63/183, C08G63/91. Способ modifikacii poverhnosti plenki poliehtilentereftalata / S. V. Kudashev, V. F. Zheltobryukhov, T. I. Danilenko, V. N. Arisova, V. M. Dronova, K. R. Shevchenko; VolgGTU. – 2014. [in Russian]
4. *Stabilizirujeshee vliyanie poliflorirovannih spirtov na termicheskuj i termookislitelnuj destrukciju poliehtilentereftalata / S. V. Kudashev, V. N. Arisova, T. I. Danilenko, V. F. Zheltobryukhov, O. O. Tuzhikov // Ximicheskaj tehnologija. – 2014. – Т. 15, № 3. – С. 155-158. [in Russian]*

5. Pat. 2523800 RF, MPK B01J37/26, C08F4/20, C08G63/86. Sposob poluchenija katalizatora dlja sinteza oligo- i poliehtilenterefalotov i sposob poluchenija oligo- i poliehtilenterefalotov / S. V. Kudashev, V. F. Zheltobryukhov, V. M. Dronova, K. R. Shevchenko; VolgGTU. – 2014. [in Russian]
6. Structural-Morphological Characteristics and Properties of Fluorine-Containing Surface-Modified Poly(Ethylene Terephthalate) Films / S. V. Kudashev, U. R. Urmantsev, B. V. Tabaev, V. N. Arisova, T. I. Danilenko, V. F. Zheltobryukhov // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2015. – Vol. 51, No. 1. - C. 106-111.
7. Pat. 2519827 RF, MPK C08G63/85, C08F4/20. Sposob poluchenija oligo- i poliehtilenterefalotov / S. V. Kudashev, V. F. Zheltobryukhov, V. M. Dronova, K. R. Shevchenko; VolgGTU. – 2014. [in Russian]
8. Preparation and properties of antimony(III) polyfluoroalkoxides / S. V. Kudashev, U. R. Urmantsev, B. V. Tabaev, T. I. Danilenko, V. F. Zheltobryukhov, V. M. Dronova, K. R. Shevchenko, O. A. Barkovskaya // Russian Journal of General Chemistry. - 2014. - Vol. 84, No. 2. - C. 313-314.
9. Effect of 1,1,3-trihydroperfluoro-1-propanol on the properties of poly(ethylene terephthalate) films / S. V. Kudashev, U. R. Urmantsev, B. V. Tabaev, V. N. Arisova, T. I. Danilenko, V. F. Zheltobryukhov, V. M. Dronova, K. R. Shevchenko // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2013. - Vol. 86, No. 6. - C. 914-919.
10. Surface modification of granules of polyethylene terephthalate by fluorine-containing urethanes / S. V. Kudashev, U. R. Urmantsev, G. V. Selezneva, N. A. Rakhimova, V. F. Zheltobryukhov // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2012. - Vol. 85, Iss. 11 (November). - C. 1764-1770.
11. Modifikacija lavsanovih nitei 1,1,5-trigidroperftor-pentanolom-1 / S. V. Kudashev, V. N. Arisova, T. I. Danilenko, V. F. Zheltobryukhov, O. O. Tuzhikov // Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 19 (122) / VolgGTU. – Volgograd, 2013. – C. 81-85. (Ser. Himija i tehnologija jelementoorganicheskih monomerov i polimernyh materialov. Vyp. 11). [in Russian]
12. Vlijanie 1,1,3-trigidroperftorpropanola-1 na strukturu i svoystva plenok poliehtilenterefalata / S. V. Kudashev, U. R. Urmantsev, B. V. Tabaev, V. N. Arisova, T. I. Danilenko, V. F. Zheltobryukhov // Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 19 (122) / VolgGTU. – Volgograd, 2013. – C. 86-90. (Ser. Himija i tehnologija jelementoorganicheskih monomerov i polimernyh materialov. Vyp. 11). [in Russian]
13. Tribological Behavior of Fluorine-Containing Nanocomposites Poly-ε-Caproamide : Organo-Montmorillonite / S. V. Kudashev, Y. V. Zubavichus, A. P. Krasnov, N. A. Rakhimova, I. A. Novakov // Journal of Friction and Wear. - 2013. - Vol. 34, No. 5. - C. 403-407.
14. Modification of Na⁺-montmorillonite with mono- and bis(polyfluoroalkyl) phthalates / S. V. Kudashev, V. F. Zheltobryukhov, O. A. Barkovskaya, V. M. Dronova, K. R. Shevchenko // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2013. - Vol. 86, No. 7. - C. 1010-1015.
15. Rakhimova, N. A. Hydrophobic and organophilic properties of polyfluoroalkyl-oligo-ε-caproamide as a Na⁺-montmorillonite modifier / N. A. Rakhimova, S. V. Kudashev // Russian Journal of General Chemistry. - 2011. - Vol. 81, № 2. - C. 369-373.
16. Synthesis, Structure, Properties, and Tribological Behavior of Materials Based on Polythio Urethanes Modified by Polyfluorine- and Copper-Containing Na⁺-Montmorillonite under Conditions of Thermo-Oxidative and Light Aging / I. A. Novakov, N. A. Rakhimova, A. V. Nistratov, S. V. Kudashev, S. Y. Gugina // Journal of Friction and Wear. - 2011. - Vol. 32, № 5. - C. 356-367.
17. Structure and tribological behavior of polydiene urethanes based on oligomeric compositions modified by polyfluorine alkyl organophilic montmorillonite / I. A. Novakov, N. A. Rakhimova, A. V. Nistratov, S. V. Kudashev, S. Y. Gugina // Journal of Friction and Wear. - 2011. - Vol. 32, № 4. - C. 258-268.
18. Effect of polyfluorinated organophilic calcites on properties of polyurethanes prepared from oligomer formulations / I. A. Novakov, N. A. Rakhimova, A. V. Nistratov, S. V. Kudashev, S. Y. Gugina // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2011. - Vol. 84, № 6. - C. 1018-1025.

*S. V. Kudashev¹, A. V. Nistratov², V. N. Arisova¹,
T. I. Danilenko¹, V. F. Zheltobryukhov¹, D. A. Shchurina¹*

STRUCTURE AND PROPERTIES OF FLUORINE-CONTAINING POLYESTER YARN, SUBJECTED TO AGEING IN CLIMATIC CHAMBER

¹Volgograd State Technical University
²LKM group, Grjazi city, Lipetsk region

Abstract. Investigated the modifying effect of 1,1,3-diglycerol-propanol-1 on the properties of polyester yarn. It is shown that the introduction of the modifier contributes to the stabilizing effect, leading to improved strength characteristics of polyethylene terephthalate and increase its resistance to thermal-oxidative and hydrolytic aging.

Keywords: polyethylene terephthalate, polyfluorinated alcohol, stabilization, surface modification.

УДК 687.5(076)

*В. П. Медведев, А. А. Башкатова***РЕОКИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ ОЛИГОБУТАДИЕНДИОЛА NISSO PB G3000
ПОЛИИЗОЦИАНАТОМ В ПРИСУТСТВИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ТРИОЛА*****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: vpmdev@yandex.ru

Изучена реокинетика отверждения олигобутадиендиола NISSO PB G3000 полиизоцианатом в присутствии глицерина. Процесс отверждения до момента гелеобразования характеризуется двумя стадиями с различными константами скорости. Установлена взаимосвязь времени гелеобразования, констант скоростей и энергии активации отверждения с количеством отвердителя, триола и температурой.

Ключевые слова: олигодиендиолы, олигодиенуретаны, реокинетика отверждения.

Олигобутадиендиол NISSO PB G3000 представляет большой интерес как связующее литьевых композиций «холодного» отверждения для получения каучук-полиуретановых эластомерных защитных покрытий. Молекулярные характеристики и особенности микроструктуры (содержание до 90 % винильных двойных связей в положении 1,2) создают предпосылки для повышения комплекса деформационно-прочностных свойств и термоокислительной стабильности эластомерных продуктов отверждения. В работах [1–7] изучено влияние отверждения данного олигомерного каучука по схеме уретанообразования полиизоцианатом в присутствии глицерина как агента разветвления цепи, показано влияние состава отверждающей системы на комплекс механических свойств и структурные параметры вулканизационной сетки, а также взаимосвязь между структурными параметрами и прочностными характеристиками.

Однако при практическом использовании таких композиций, как было показано в работе [8], не менее важно знание реологического поведения композиций при переработке и отверждении. Исследование реокинетики позволит находить характерные области и этапы образования трехмерной структуры и, соответственно, выявлять технологические параметры переработки. При осуществлении технологических операций формирования покрытий важна скорость нарастания вязкости. При этом вязкость на этой стадии должна быть достаточно низкой, а после завершения формирования покрытий скорость нарастания вязкости желательна максимально высокой для сокращения полного цикла процесса переработки. При этом важно знать время, в течение которого олигомер оста-

ется жидким, способным к переработке. Это время гелеобразования, которое является важным технологическим параметром.

В связи с этим актуальной задачей является исследование реокинетики отверждения и влияния рецептурных факторов на кинетические характеристики отверждения до достижения точки геля.

Исследования проводились методом ротационной вискозиметрии на вискозиметре полимер РПЭ-3. Время гелеобразования (τ) определяли как длительность нарастания вязкости до значения 2000 Па·с и путем экстраполяции конечного участка зависимости обратной вязкости от времени до значения обратной вязкости, равного нулю (τ'). К моменту достижения вязкости 2000 Па·с способность к течению практически утрачивается.

На скорость структурирования оказывает влияние концентрация гидроксильных групп в реакционной смеси. Зависимость вязкости и логарифма вязкости смеси с разной концентрацией глицерина приведена на рис. 1.

Увеличение вязкости на начальных стадиях отверждения является следствием протекания процесса линейной полимеризации с удлинением цепей и образованием редких разветвлений при сохранении текучести реакционной массы, поскольку используемые олигомеры представляют собой бифункциональные соединения. В этом случае скорость роста макромолекулярных цепей отражается кинетикой расходования концевых функциональных групп. Кинетика процесса полимеризации двух бифункциональных мономеров при их эквимолекулярном соотношении обычно описывается уравнением второго порядка по концентрации функциональных групп. По мере роста и разветвления макромо-

© Медведев В. П., Башкатова А. А., 2015

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 15-03-00437.

лекул происходит зарождение и повышение концентрации микроблоков, сопровождающееся повышением вязкости смеси, а бесконечное возрастание вязкости в точке геля свидетельствует о начале образования сшитого продукта (геля). При этом время образования геля в отверждаемой системе определяется концентрацией трехфункционального разветвляющего агента (глицерина) в реакционной смеси. С введением 1 масс.ч. глицерина наблюдается интенсивное повышение скорости структурирования и снижение времени гелеобразования. Дальнейшее повышение содержания глицерина от 2 до 3 масс. ч. также сопровождается повышением скорости процессов структурообразования и снижением времени гелеобразования (табл. 1, 2).

Аппроксимация зависимостей вязкости от времени выявляет два линейных участка с различными угловыми коэффициентами (зависи-

мость логарифма вязкости от времени). Изменение углов наклона прямых на втором участке свидетельствует об изменении константы скорости, то есть в данном случае об ускорении отверждения на втором этапе. Это может служить подтверждением механизма процесса структурирования, связанного с переходом от линейного удлинения и разветвления цепей с зарождением микроблоков к взаимодействию их между собой с образованием геля и потерей текучести. Появление в ходе реакции уретановых групп меняет систему межмолекулярных взаимодействий. В работе [9] показано, что в случае полиэфируретанов в условиях сильных межмолекулярных взаимодействий из-за наличия полярных и неполярных фрагментов цепей в ходе реакции изменяется кинетический закон: второй порядок после 55–70 % превращения трансформируется в первый.

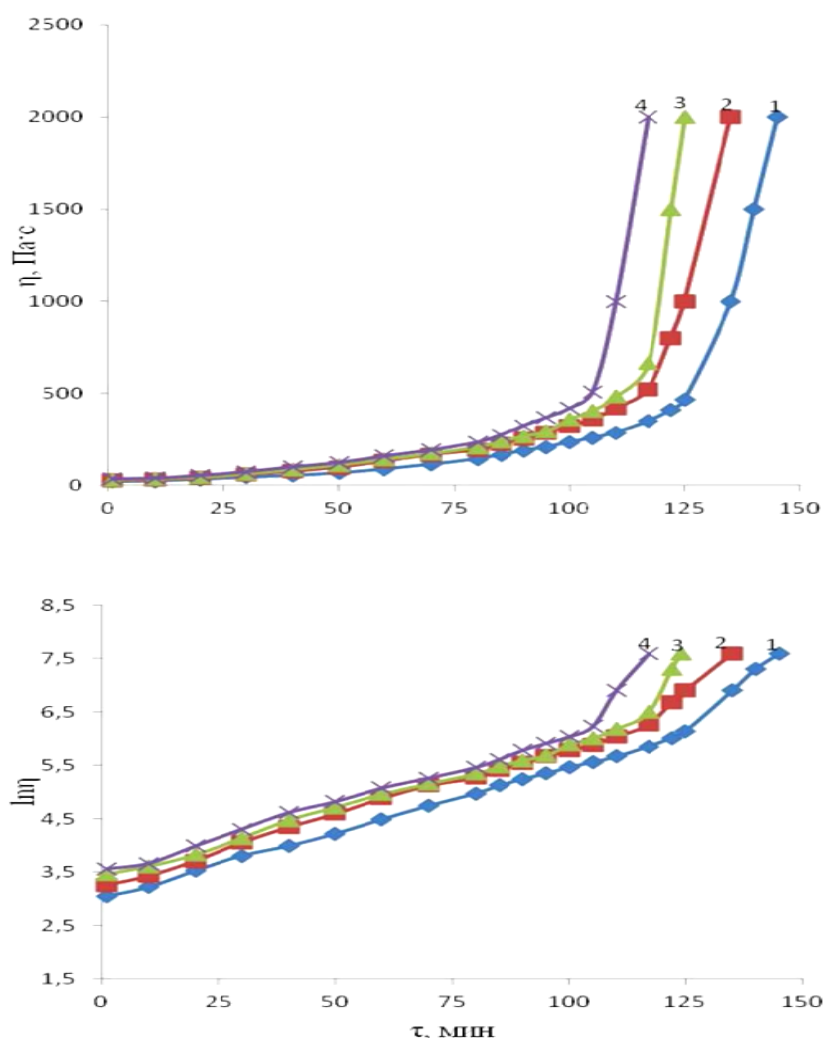


Рис. 1. Влияние количества глицерина на вязкость (η) и логарифм вязкости ($\ln \eta$) при структурировании олигомера при 291 К, NCO:OH = 1,0:
1 – без глицерина; 2 – 1 масс.ч. глицерина; 3 – 2 масс.ч. глицерина; 4 – 3 масс.ч. глицерина

Таблица 1

**Влияние количества глицерина и температуры
на время гелеобразования (соотношение NCO:OH=1)**

Т, К	Количество глицерина, масс.ч.	Время гелеобразования, мин	
		τ	τ'
291	0	145	150
	1	135	140
	2	125	128
	3	117	120
301	0	130	135
	1	120	123
	2	115	116
	3	105	110
311	0	125	130
	1	115	120
	2	106	108
	3	100	105

Таблица 2

Влияние соотношения NCO:OH на время гелеобразования

Т, К	Количество глицерина, масс.ч.	Время гелеобразования, мин							
		NCO:OH							
		0,9		1		1,2		1,4	
		τ	τ'	τ	τ'	τ	τ'	τ	τ'
291	2	144	150	125	128	117	120	102	104

Примечание. τ – время гелеобразования, принятое по достижению значения вязкости 2000 Па·с; τ' – время гелеобразования, определенное по графику $1/\eta = f(\tau)$

С повышением количества трехфункционального агента (глицерина) усиливаются межмолекулярные взаимодействия, что приводит к повышению скорости отверждения на

стадии структурообразования. Это отражается на зависимости константы скорости второго участка от количества глицерина (рис. 2), которая характеризуется большим наклоном.

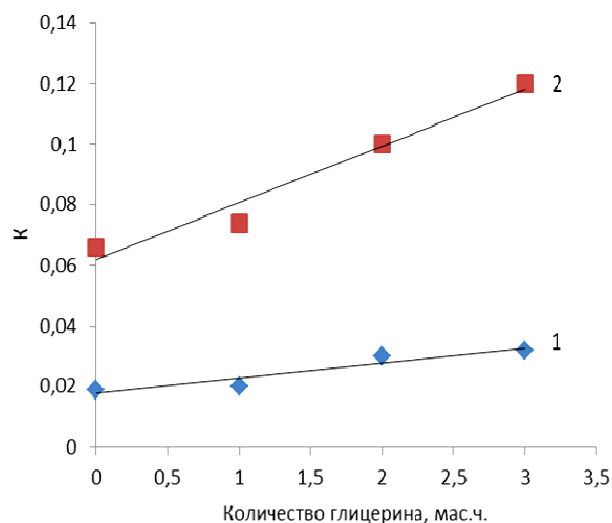


Рис. 2. Влияние количества глицерина на константы скорости (κ) первой и второй стадии структурообразования олигомера, 291 К, NCO:OH=1,0:
1 – первая стадия; 2 – вторая стадия

Важным представляется рассмотрение температурной зависимости вязкости на различных стадиях процесса отверждения, поскольку она позволяет определить формальные реокинетические параметры материала.

Расчет энергии активации процесса уретанообразования проводился по уравнению Аррениуса-Эйринга-Френкеля [10]:

$$\eta = k \times \exp(E_a / RT),$$

где η – вязкость, k – константа скорости отвер-

ждения, E_a – энергия активации.

Для расчета энергии активации исследовали отверждения олигомера при трех температурах 291, 301 и 311 К, при соотношении NCO:OH=1 и при различных количествах глицерина. Реокинетические кривые отверждения в координатах вязкость – время и логарифм вязкости – время и значения энергии активации приведены на рис. 3; константа скоростей различных стадий процесса отверждения приведена в табл. 3.

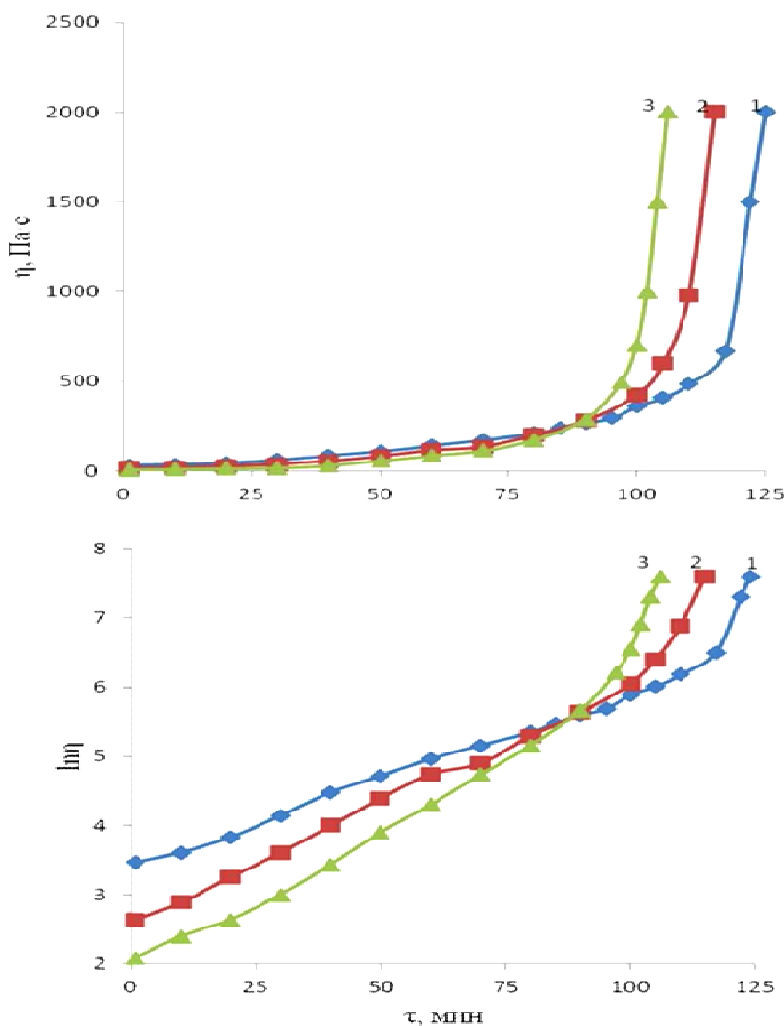


Рис. 3. Влияние температуры на вязкость (η) и логарифм вязкости ($\ln \eta$) при структурировании олигомера, 2 масс.ч. глицерина, NCO:OH=1,0: 1 – 291 К; 2 – 301 К; 3 – 311 К

Таблица 3

Влияние количества глицерина и температуры на константу скорости и энергию активации процесса структурирования олигомера

Количество глицерина, масс.ч.	T, К	K_1	K_2	$\ln(K_1)$	$\ln(K_2)$	$E_{акт1}$, Дж/моль	$E_{акт2}$, Дж/моль
0	291	0,019	0,066	-3,963	-2,718	17185	12088
	301	0,028	0,071	-3,576	-2,645		
	311	0,03	0,091	-3,507	-2,397		

Окончание табл. 3

Количество глицерина, масс.ч.	T, K	K ₁	K ₂	ln(K ₁)	ln(K ₂)	E _{акт1} , Дж/моль	E _{акт2} , Дж/моль
1	291	0,020	0,074	-3,912	-2,604	16969	11315
	301	0,030	0,086	-3,507	-2,453		
	311	0,040	0,100	-3,219	-2,303		
2	291	0,030	0,100	-3,507	-2,303	15248	9869
	301	0,033	0,110	-3,411	-2,207		
	311	0,045	0,130	-3,101	-2,040		
3	291	0,032	0,120	-3,442	-2,120	14441	9578
	301	0,036	0,130	-3,324	-2,040		
	311	0,047	0,155	-3,058	-1,897		

Для расчета энергии активации использовалась аррениусовская зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры (рис. 4).

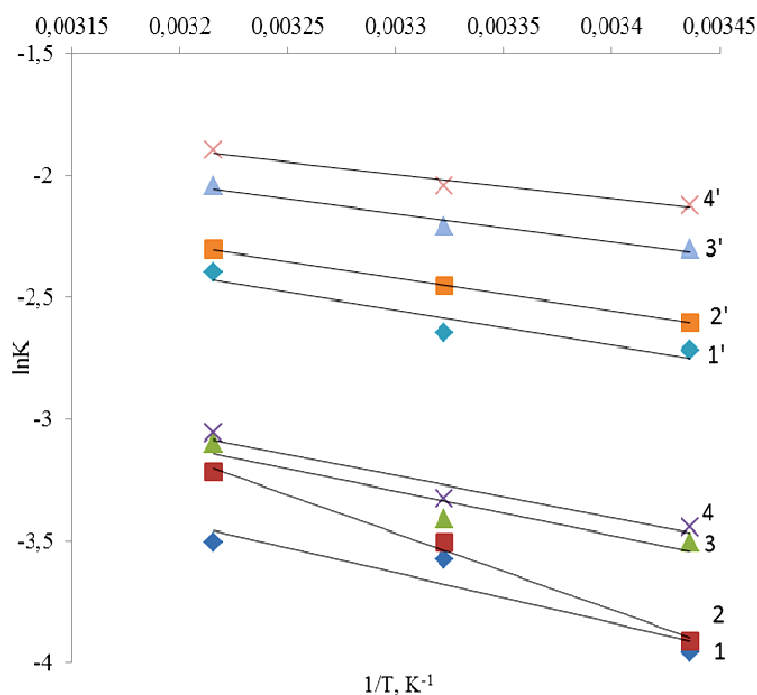


Рис. 4. Температурная зависимость логарифма константы скорости первой и второй стадии структурирования, NCO:OH=1,0:

1 – без глицерина; 2 – 1 масс.ч. глицерина; 3 – 2 масс.ч. глицерина; 4 – 3 масс.ч. глицерина.
1' – без глицерина; 2' – 1 масс.ч. глицерина; 3' – 2 масс.ч. глицерина; 4' – 3 масс.ч. глицерина

Из результатов расчета энергии активации следует, что с увеличением количества триольного агента разветвления облегчается протекание процесса отверждения. Большое количество глицерина увеличивает количество реакционных активных гидроксильных групп, усиливает гетерогенность реакционной системы, что способствует повышению структурной неоднородности и приводит к возрастанию прочностных свойств эластомеров [6].

Для определения влияния концентрации отвердителя на скорость отверждения исследовалась реокинетика отверждения олигомера в диапазоне соотношений NCO:OH от 0,9 до 1,8. Кривые зависимости вязкости и логарифма вязкости от времени в процессе отверждения приведены на рис. 5.

Зависимость констант скоростей отверждения от соотношения NCO:OH линейна (рис. 6).

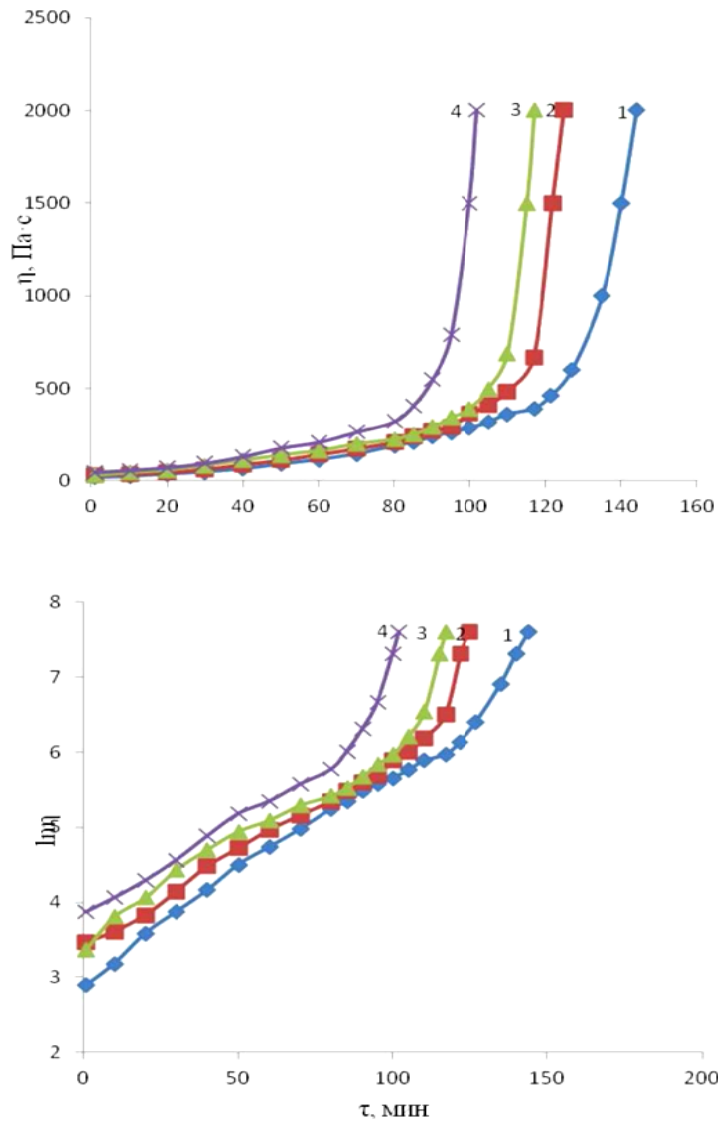


Рис. 5. Влияние соотношения NCO:OH на вязкость (η) и логарифм вязкости ($\ln \eta$) при структурировании олигомера, 291 К, 2 масс. ч. глицерина:
 1 – 0,9:1; 2 – 1:1; 3 – 1, 2:1; 4 – 1,4:1

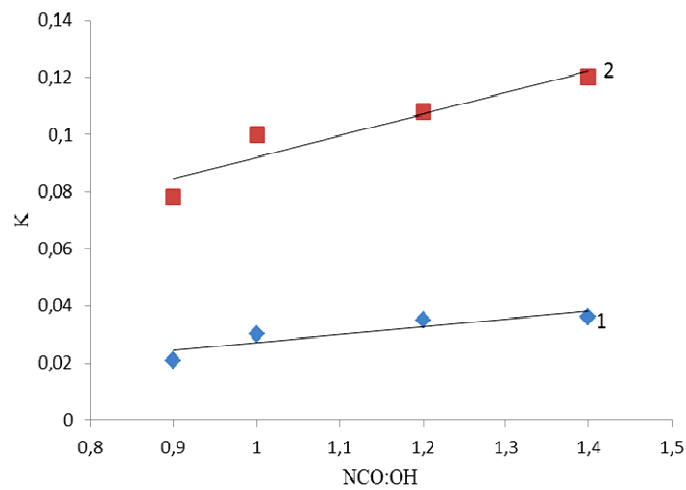


Рис. 6. Влияние соотношения NCO:OH на константы скоростей (k) первой и второй стадии структурирования, 291 К, 2 масс.ч. глицерина:
 1 – первая стадия; 2 – вторая стадия

С увеличением коэффициента избытка изоцианатных групп возрастают константы скоростей как на первом, так и на втором этапах отверждения. Однако на втором этапе влияние концентрации отвердителя на скорость отверждения проявляется значительно более резко.

Таким образом, проведенные исследования влияния рецептурных факторов и температурных режимов отверждения позволяют определять реокинетические параметры, целенаправленно и обоснованно подходить к построению реальных рецептур олигомерных композиций и прогнозировать технологические режимы их переработки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Украинская, С. И. Разработка рецептур и исследование композиций на основе нового гидроксилсодержащего олигомерного каучука / С. И. Украинская, В. П. Медведев, В. В. Чапуркин // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 (62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 154–159.
2. Медведев, В. П. Исследование особенностей отверждения гидроксилсодержащего олигомерного каучука NISSO PB G-3000 / В. П. Медведев, В. В. Чапуркин, А. В. Мурзин // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 19 (122) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 11). – С. 77–81.
3. Пат. 2433155 РФ, МПК С 09 D 175/14, С 09 D 109/00. Композиция для покрытий / В. П. Медведев, В. В. Чапуркин, С. И. Украинская, А. В. Шатилова. – Заявл. 31.05.2010; опубл. 10.11.2011, Бюл. № 31.
4. Пат. 2434916 РФ, МПК С 09 D 175/14, С 09 D 109/00. Композиция для покрытий / В. П. Медведев, В. В. Чапуркин, С. И. Украинская, А. В. Шатилова. – Заявл. 31.05.2010; опубл. 27.11.2011, Бюл. № 33.
5. Пат. 2434917 РФ, МПК С 09 D 175/14, С 09 D 109/00. Композиция для покрытий / В. П. Медведев, В. В. Чапуркин, С. И. Украинская, А. В. Шатилова. – Заявл. 31.05.2010.; опубл. 27.11.2011, Бюл. № 33.
6. Пат. 2434918 РФ, МПК С 09 D 175/14, С 09 D 109/00. Композиция для покрытий / В. П. Медведев, В. В. Чапуркин, С. И. Украинская, А. В. Шатилова. – Заявл. 31.05.2010; опубл. 27.11.2011, Бюл. № 33.
7. Медведев, В. П. Полиуретановые эластомеры на основе олигобутадиедиола с 1,2- структурой двойных связей / В. П. Медведев, С. П. Украинская, В. В. Чапуркин, А. В. Мурзин // Каучук и резина. – 2012. – № 1. – С. 2–5.
8. Медведев, В. П. Реологическое поведение литьевой олигомерной диенуретановой композиции / В. П. Медведев [и др.] // Каучук и резина. – 2011. – № 3. – С. 17–19.
9. Межиковский, С. М. Химическая физика отверждения олигомеров / С. М. Межиковский, В. И. Иржак, Ин-т химической физики им. Н. Н. Семенова РАН. – М.: Наука, 2008. – 269 с.
10. Малкин, А. Я. Реология в процессах образования и превращения полимеров / А. Я. Малкин, С. Г. Куличихин. – М.: Химия, 1985. – 240 с.

REFERENCES

1. Ukrainskaja, S.I. Razrabotka receptur i issledovanie kompozicij na osnove novogo gidroksilsoderzhawego oligomernogo kauchuka / S.I. Ukrainskaja, V.P. Medvedev, V.V. Chapurkin // Izvestija VolgGTU :mezvuz. sb. nauchn. st. № 2 (62) / VolgGTU. – Volgograd, 2010. – (Ser. «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»; vyp. 7). - S.154-159.
2. Medvedev, V.P. Issledovanie osobennostej otverzhenija gidro-ksilsoderzhawego oligomernogo kauchuka NISSO PB G-3000 / V.P. Medvedev, V.V. Chapurkin, A.V. Murzin // Izvestija VolgGTU :mezvuz. sb. nauchn. st. № 19 (122) / VolgGTU. – Volgograd, 2013. – (Ser. «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»; vyp. 11). - S.77-81.
3. Pat. 2433155 RF, MPK S 09 D 175/14, S 09 D 109/00. Kompozicija dlja pokrytij / V. P. Medvedev, V. V. Chapurkin, S. I. Ukrainskaja, A. V. Shatilova. – Zajavl. 31.05.2010; opubl. 10.11.2011, Bjul. № 31.
4. Pat. 2434916 RF, MPK S 09 D 175/14, C 09 D 109/00. Kompozicija dlja pokrytij / V. P. Medvedev, V. V. Chapurkin, S. I. Ukrainskaja, A. V. Shatilova. – Zajavl. 31.05.2010; opubl. 27.11.2011, Bjul. № 33.
5. Pat. 2434917 RF, MPK S 09 D 175/14, C 09 D 109/00. Kompozicija dlja pokrytij / V. P. Medvedev, V. V. Chapurkin, S. I. Ukrainskaja, A. V. Shatilova. – Zajavl. 31.05.2010.: opubl. 27.11.2011, Bjul № 33.
6. Pat. 2434918 RF, MPK S 09 D 175/14, C 09 D 109/00. Kompozicija dlja pokrytij / V.P. Medvedev, V.V. Chapurkin, S.I. Ukrainskaja, A.V. Shatilova. – Zajavl. 31.05.2010; opubl. 27.11.2011, Bjul № 33.
7. Medvedev, V.P. Poliuretanovye ehlastomery na osnove oligobuta-diendiola s 1,2- strukturaj dvojnyx svjazej / V.P. Medvedev, S.P. Ukrainskaja, V.V. Chapurkin, A.V. Murzin // Kauchuk i rezina. - 2012. - № 1.-S.2-5.
8. Reologicheskoe povedenie litqevoy oligomernoj dienuretanovoj kompozicii / V.P. Medvedev [i dr.] // Kauchuk i rezina. - 2011. - № 3. - S. 17-19.
9. Mezhikovskij, S. M. Ximicheskaja fizika otverzhenija oligomerov / S.M. Mezhikovskij, V.I. Irzhak, In-t ximicheskoy fiziki im. N. N. Semenova RAN. – М.: Nauka, 2008. – 269 s.
10. Malkin, A.Ja. Reologija v processax obrazovanija i prevrachenija polimerov / A.Ja. Malkin, S.G. Kulichixin. - М.: Ximija, 1985 - 240 s.

V. P. Medvedev, A. A. Bashkatova

RHEOKINETICS OF SOLIDIFICATION OLIGOBUTADIENEDIOL NISSO PB G3000 BY POLYISOCYANATE WITH A LOW-MOLECULAR TRIOL

Volgograd State Technical University

Abstract. Rheokinetics of solidification oligobutadienediol NISSO PB G3000 by polyisocyanate at glycerin presence was study. Process of solidification till a gel formation is characterized by two stages with various constants of speed. Was set intercommunication of time of gel formation, constants of speed and energy of activating of solidification with the amount of hardener, triol and by a temperature.

Keywords: oligobutadienediol, oligodienurethane, rheokinetics of solidification.

УДК 678.074

*И. П. Петрюк¹, А. Н. Гайдадин², В. Ф. Каблов³, И. А. Новаков²***ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СТАРЕНИЯ РЕЗИН
НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА
В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕННОГО ДОСТУПА КИСЛОРОДА ВОЗДУХА**¹Южный научный центр Российской академии наук²Волгоградский государственный технический университет³Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУE-mail: *lppm@vstu.ru*

Рассмотрено влияние наполнителей на процесс высокотемпературного старения резин на основе этиленпропиленового каучука в условиях ограниченного доступа воздуха. Показано, что высокотемпературное воздействие приводит к формированию (возникновению) пористой структуры в матрице эластомеров (сшитых эластомерных композитов). Установлено полиэкстремальное изменение механических показателей резин в ходе старения при высоких температурах в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха.

Ключевые слова: эластомеры, резины, высокотемпературное воздействие, структурный переход в полимерах, этиленпропиленовый каучук.

Расширение сфер применения эластомерных материалов приводит порой к ситуации, в которой изделие эксплуатируется при воздействии высоких температур, близких к экстремальным. Анализ таких режимов эксплуатации показывает, что внутренние слои резиновых технических изделий работают в условиях интенсивного термического разрушения при ограниченном доступе кислорода воздуха (ОДКВ). Эффективность работы композиции в таких режимах можно оценить по уровню свойств, которые удается сохранить после высокотемпературного воздействия [1–2].

Ранее были показаны некоторые особенности поведения резин на основе этиленпропиленового каучука (ЭПК) при воздействии высоких критических температур [3–8].

Целью работы являлось исследование изменения механических характеристик резин на основе ЭПК при высокотемпературном старении в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали вулканизаты на основе тройного этиленпропиленового каучука СКЭПТ-40 со стандартной вулканизирующей системой [9]. В роли наполнителей композиции выступали технический углерод (К354, П324, П803) или высокодисперсный диоксид кремния (А-175, БС-100, БС-50). Время вулканизации образцов составляло 60 минут при температуре 150 °С.

Определение деформационно-прочностных характеристик исследуемых эластомерных композиций проводилось на разрывной машине РМИ-60 в соответствии с ГОСТ 270-75.

Старение в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха проводилось по методике, описанной в [10]. Коэффициент старения образцов определялся по формуле:

$$K = \frac{X_T}{X_0},$$

где X_0 , X_T – значение исследуемого показателя до и после старения.

Плотность цепей вулканизационной сетки определяли по данным равновесного набухания по методике, описанной в [11].

Изменения макроструктуры образцов оценивались на микроскопе МБС-9, оснащенный фотоадаптером.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как правило, изменение механических показателей резин в ходе старения описывается экспоненциальными (аррениусовскими) уравнениями [12]. Для старения при высоких температурах в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха характерна полиэкстремальная кривая, резко отличающаяся от обычной экспоненты. На рис. 1 представлена характерная зависимость изменения деформационно-прочностных показателей композиций на основе этиленпропиленового каучука в ходе высокотемпературного старения.

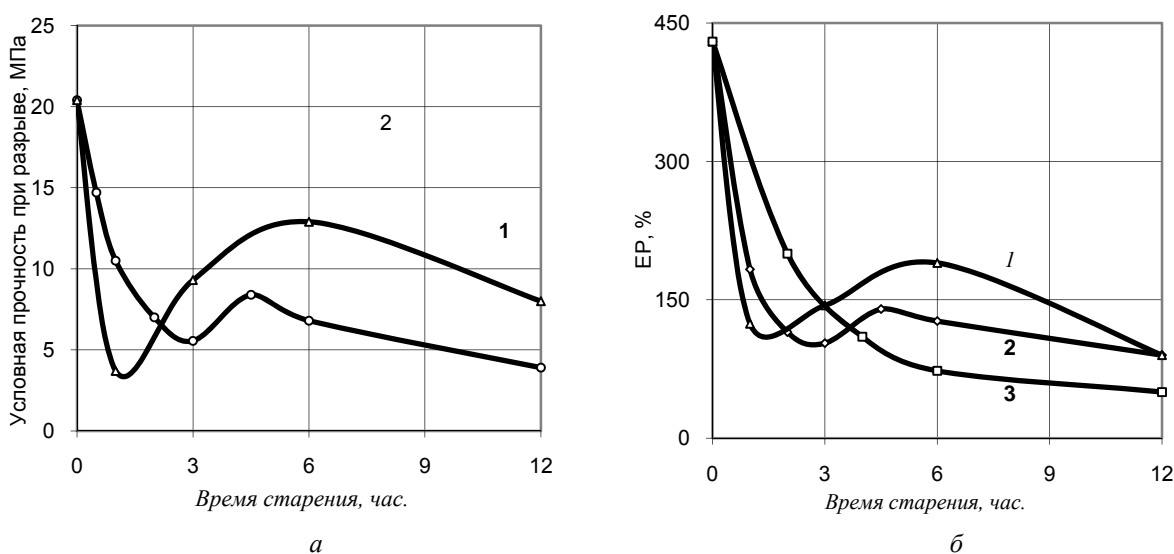


Рис. 1. Изменение условной прочности при растяжении (а) и относительного удлинения при разрыве (б) эластомерной композиции в ходе высокотемпературного старения в условиях ОДКВ (1 – 250 °С, 2 – 300 °С) и в воздушной среде (3 – 200 °С)

Как видно из представленных графиков, снижение механических показателей в условиях ОДКВ протекает не по экспоненциальному закону. При этом процесс можно разделить на три характерные стадии:

– интенсивное снижение характеристик композиции в течение первых часов после начала

теплового воздействия;

– некоторое улучшение свойств в интервале 1–6 часов;

– монотонное снижение механических показателей композиции на глубоких стадиях старения (более 6 часов).

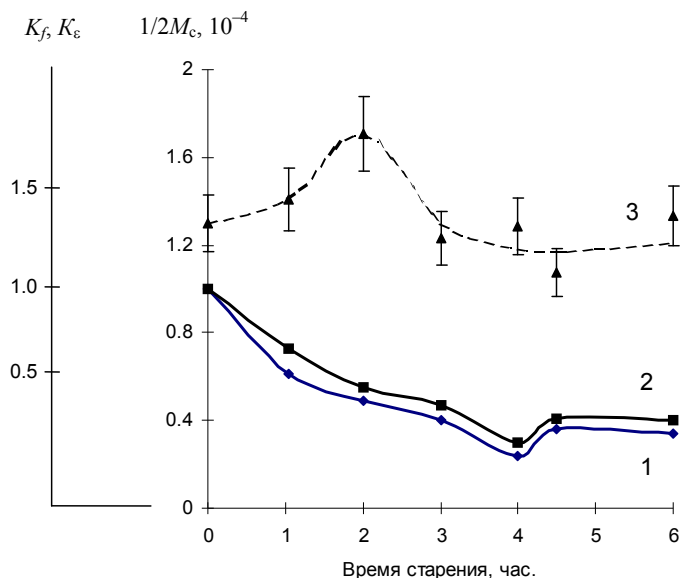


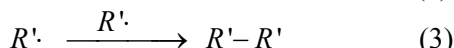
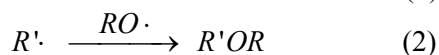
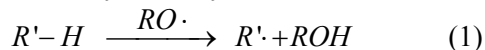
Рис. 2. Изменение деформационно-прочностных показателей и числа поперечных связей в ненаполненном этиленпропиленовом вулканизате в ходе старения в условиях ОДКВ при температуре $T = 300\text{ °C}$:

1 – коэффициент старения по условной прочности K_f ; 2 – коэффициент старения по относительному удлинению K_ϵ ; 3 – число поперечных связей на 1 г каучука $1/2M_c$

На рис. 2 приведена зависимость изменения числа поперечных связей и деформационно-прочностных характеристик ненаполненной композиции на основе СКЭПТ-40. Из представленных

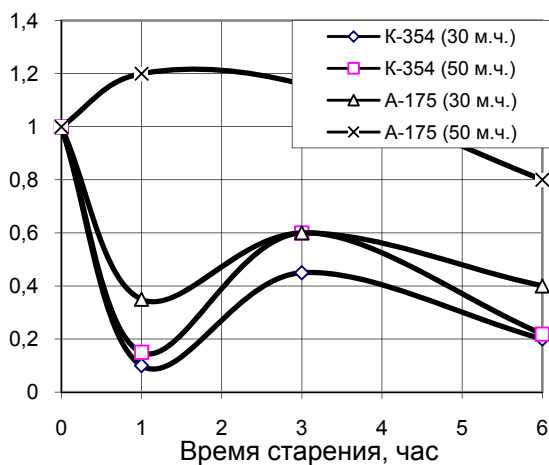
данных видно, что в интервале 3–6 часов наблюдается некоторая стабилизация изменений в структуре вулканизационной сетки. По всей видимости, это связано с двумя конкуриру-

рующими процессами: разрушением сульфидных сшивок и процессом образования более термостойких поперечных –С–С– или –С–О– связей, характерным для олефинов в условиях ограниченного доступа воздуха [13, с. 119]:

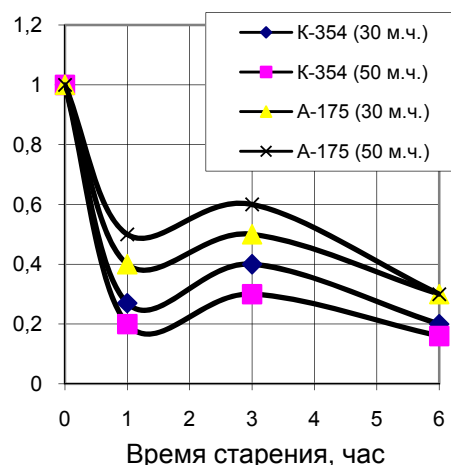


Протекание реакций (1)–(3) подтверждают данные ИК-спектроскопии, так как через 2 часа после высокотемпературного старения в условиях ОДКВ в системе появляются группировки –С–О–С–, характерные для алифатических эфиров ($\nu = 1150 \text{ см}^{-1}$ [14]).

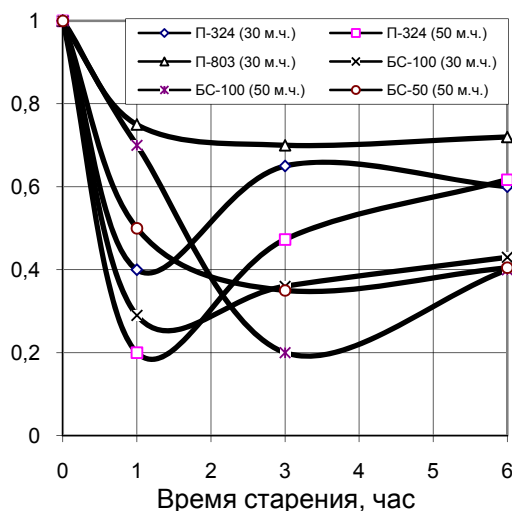
При этом необходимо отметить, что в ходе старения на первой и второй стадиях происходит перегруппировка сульфидных связей, в то время как только на третьей стадии начинается их деструкция. Подтверждением участия серных сшивок во внутримолекулярных перегруппировках, а не их деструкции, является факт появления в системе продуктов их распада – алкилмеркаптанов ($\nu = 2660\text{--}2580 \text{ см}^{-1}$) – только через 4 часа после начала старения. При этом происходит дальнейшее образование эфирных и сложноэфирных соединений ($\nu = 1150, 1250 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, реакции (1)–(3) можно рассматривать как вторичное структурирование композиции.



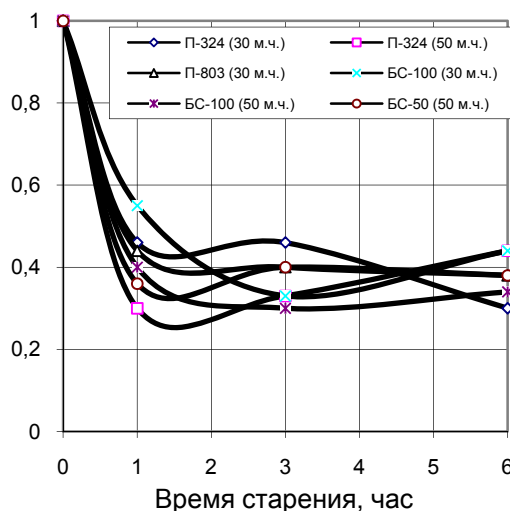
а



б



в



г

Рис. 3. Изменение деформационно-прочностных показателей исследуемых вулканизатов в ходе старения при $T = 250 \text{ °C}$ в условиях ОДКВ:

а, в – K_f ; б, г – K_c

На рис. 3 приведены зависимости изменения деформационно-прочностных показателей резин,

содержащих различные типы наполнителей, в ходе старения при ОДКВ. Как видно из пред-

ставленных зависимостей, содержание и тип наполнителя влияют на интервал, в котором происходят внутрискруктурные перегруппировки, сопровождающиеся временным улучшением свойств.

Необходимо отметить, что наиболее ярко стадия внутрискруктурных перегруппировок выражена для резин, содержащих наполнители с кислой поверхностью (К354, А-175). При наполнении композиции малоактивными напол-

нителями (П803, БС-50) вторая стадия менее выражена и пик улучшения упруго-эластических свойств размыт. При использовании наполнителей средней активности со щелочной поверхностью (П324, БС-100) стадия внутрискруктурных перегруппировок более выражена с увеличением их дозировки и активности. Особенно это проявляется при изменении прочностных показателей.

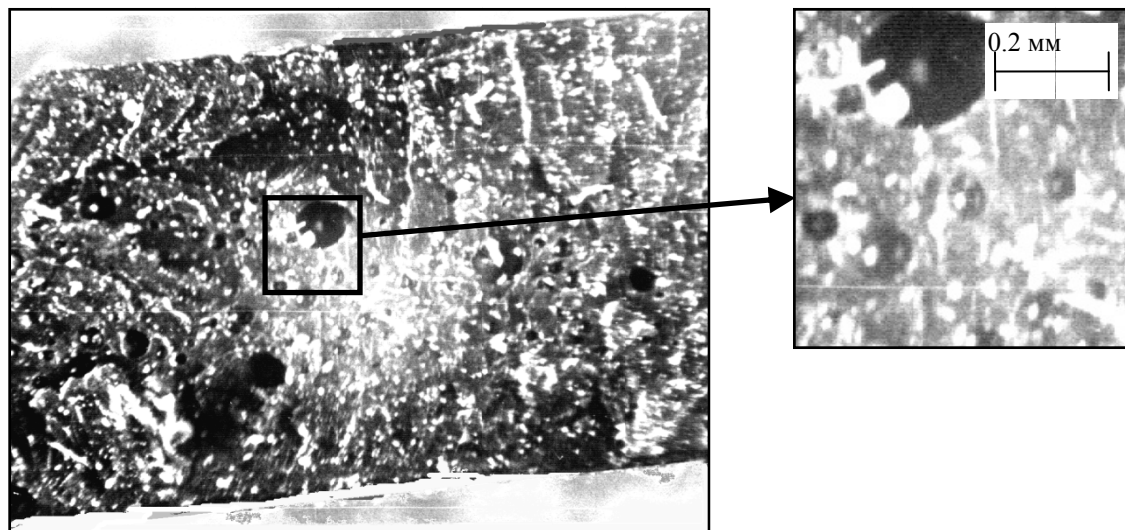


Рис. 4. Макроструктура этиленпропиленовых вулканизатов после старения при температуре $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в условиях ОДКВ

Анализ срезов образцов после испытаний показал, что уже в первые часы в материале наблюдается образование новой газообразной фазы, что приводит к формированию в эластомере пористой структуры (рис. 4). Изменение макроструктуры композита приводит к резкому снижению механических показателей в первые часы старения независимо от типа вулканизирующей системы и типа наполнителя.

Основными процессами, приводящими к образованию в резинах пор при повышенных температурах, являются снижение растворимости газообразных продуктов процесса вулканизации (CO_2 , SO_3 , H_2O и других), которыми насыщена композиция, и относительно низкая газопроницаемость пространственно сшитых эластомерных материалов [4].

Проведенные исследования позволяют говорить, что полиэкстремальное изменение механических характеристик резин при высокотемпературном старении в условиях ОДКВ объясняется комплексом протекающих физико-химических (изменение структуры материала) и химических процессов в вулканизационной сетке.

Из представленных данных видно, что, не-

смотря на протекающие в материале процессы термического и термоокислительного старения, образуется композит, который обладает вполне удовлетворительным или даже хорошим уровнем деформационно-прочностных свойств (рис. 1). В этом случае основной причиной потери конструктивных характеристик материала следует считать его переход из монолитного состояния в пористое.

Таким образом, в ходе проведенных исследований показано, что

- для резин на основе этиленпропиленового каучука при высокотемпературном старении в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха характерно изменение макроструктуры материала, связанное с порообразованием;

- резкое снижение механических показателей композита в первые часы старения в большей степени определяется образованием новой пористой структуры, а не степенью термодеструкции эластомерной матрицы;

- некоторое улучшение механических свойств композиции можно рассматривать как стабилизирующий эффект, позволяющий увеличить время гарантированной работоспособности материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Федюкин, Д. Л. Технические и технологические свойства резин / Д. Л. Федюкин, Ф. А. Махлис. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
2. Петрюк, И. П. Автоматизированная система для прогнозирования изменения свойств эластомеров и изделий из них / И. П. Петрюк, В. Ф. Каблов, А. Н. Гайдадин, А. М. Огрель // Каучук и резина. – 1995. – № 2. – С. 42–44.
3. Гайдадин, А. Н. 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.
4. Гайдадин, А. Н. Порообразование в пространственно сшитых эластомерах, подвергающихся высокотемпературному воздействию / А. Н. Гайдадин, И. П. Петрюк, В. Ф. Каблов // Каучук и резина. – 2008. – № 1. – С. 7–10.
5. Новаков, И. А. Влияние наполнителей, модифицированных металлами переменной валентности, на высокотемпературное старение резин на основе этиленпропиленового каучука / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк, А. Е. Михайлюк, О. В. Половинкина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 106–109.
6. Каблов, В. Ф. Влияние теплоемкости наполнителя на высокотемпературное старение резин на основе этиленпропиленового каучука / В. Ф. Каблов, А. Н. Гайдадин, И. П. Петрюк, К. С. Ключикова // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 22(149) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 13). – С. 57–60.
7. Каблов, В. Ф. Применение реакционно-способных соединений для повышения термостойкости резин при температурах интенсивного старения / В. Ф. Каблов, А. Н. Гайдадин, И. П. Петрюк, В. Г. Кочетков // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 24. – С. 169–172.
8. Каблов, В. Ф. Исследование влияния стабилизаторов различной природы на поведение эластомерных композиций при температурах интенсивного старения и пиролиза / В. Ф. Каблов, А. Н. Гайдадин // Бутлеровские сообщения. – 2007. – Т. 11, № 3. – С. 50–55.
9. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 744 с.
10. 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.
11. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.
12. Зуев, Ю. С. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях / Ю. С. Зуев, Т. Г. Дегтева. – М.: Химия, 1986. – 264 с.
13. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров: пер. с англ. / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М.: Мир, 1988. – 446 с.

14. Казичина, Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казичина, Н. Б. Куплетская. – М.: Высш. школа, 1971. – 264 с.

REFERENZES

1. Fedjukin, D.L. Tehnicheskie i tehnologicheskie svojstva rezin / D.L. Fedjukin, F.A. Mahlis. – M.: Himija, 1985. – 240 p.
2. The automated system for prediction of change of properties of elastomers and products from them / I.P. Petryuk, V.F. Kablov, A.N. Gajdadin, A.M. Ogrrel' // Kauchuk i rezina. – 1995. – № 2. – P. 42-44.
3. Characteristics of the behaviour of elastomers at high temperatures / A.N. Gaidadin, I.P. Petryuk, Zh.N. Malysheva, V.F. Kablov // International Polymer Science and Technology. – 2003. – Vol. 30, № 3. – P. 8-10.
4. Gaidadin, A.N. Pore formation in crosslinked elastomers exposed to high temperature / A.N. Gaidadin, I.P. Petryuk, V.F. Kablov // International Polymer Science and Technology. – 2009. – Vol. 36, № 2. – P. 1-4.
5. Influence of the fillers modified by metals of variable valency, on high-temperature ageing of rubbers on the basis of the ethylene-propylene rubber / I.A. Novakov, V.F. Kablov, I.P. Petryuk, A.E. Mikhailyuk, O.V. Polovinkina // Izvestija Volgogradskogo Gosudarstvennogo Tehnicheskogo Universiteta. – 2011. – Vyp. 8, № 2. – P. 106-109.
6. Influence of a thermal capacity of the excipient on the high-temperature ageing of rubbers on the basis of ethylene-propylene rubber / V.F. Kablov, A.N. Gaidadin, I.P. Petryuk, K.S. Klyuikova // Izvestija Volgogradskogo Gosudarstvennogo Tehnicheskogo Universiteta. – 2014. – Vyp. 13, № 22. – P. 57-60.
7. Application of reactive connections for increase of a thermal stability of rubbers at temperatures of an intensive aging / V.F. Kablov, A.N. Gaidadin, I.P. Petryuk, V.G. Kochetkov // Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta. – 2014. – T. 17, № 24. – P. 169-172.
8. Kablov, V.F. Research of influence of stabilizers of various nature on behavior of elastomeric compositions at temperatures of an intensive aging and pyrolysis // V.F. Kablov, A.N. Gaidadin // Butlerovskie soobshhenija. – 2007. – T. 11, № 3. – P. 50-55.
9. Bolshoi Spravochnik Rezinshchika. T. 1. Kauchuki i ingredienty / Pod red. S.V. Reznichenko, Yu.L. Morozova. – M.: Tekhinform MAI, 2012. – 744 p.
10. Chubarova, G.V. Metodika ispytaniya rezin iz siloksanovykh kauchukov na teplovoe starenie pri maloi udelnoi velichine ikh otkrytoi poverkhnosti / G.V. Chubarova, E.A. Gol-dovskii, A.S. Kuzminskii // Kauchuk i Rezina. – 1973. – № 1. – P. 46-48.
11. Averkko-Antonovich, I.Ju. Metody issledovaniya struktury i svojstv polimerov / I.Ju. Averkko-Antonovich, R.T. Bikumullin. – Kazan': KGTU, 2002. – 604 p.
12. Zuev, Ju.S. Stojkost' jelastomerov v jekspluatacionnyh uslovijah / Ju.S. Zuev, T.G. Degteva. – M.: Himija, 1986. – 264 p.
13. Grassie, N. Polymer degradation and stabilization / N. Grassie, G. Scott. – Cambridge: Cambridge University Press, 1985. – 446 p.
14. Kazicina, L.A. Primenenie UF-, IK- i JMR-spektroskopii v organicheskoi himii / L.A. Kazicina, N.B. Kupletskaja. – M.: Vysshaja shkola, 1971. – 264 p.

I. P. Petryuk¹, A. N. Gaidadin², V. F. Kablov³, I. A. Novakov²

FEATURES OF THE HIGH-TEMPERATURE AGING OF RUBBERS ON THE BASIS OF EPDM IN THE CONDITIONS OF LIMITED ACCESS OF OXYGEN OF AIR

¹Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences

²Volgograd State Technical University

³Volzhsky Politechnical Institute Department of VSTU

Abstract. Influence of excipients on process of a high-temperature aging of rubbers on the basis of EPDM in the conditions of limited access of air is considered. It is shown that high-temperature influence leads to formation (emergence) of a cellular structure in a matrix of elastomers (the cross-linked elastomeric composites). Polyextreme change of mechanical indexes of rubbers is established during an aging at high temperatures in the conditions of limited access of oxygen of air.

Keywords: elastomers, rubbers, high-temperature impact, structural transition in polymers, ethylen-propylenediene rubber.

УДК 678.074

А. Ф. Пучков, А. А. Киба, М. П. Спиридонова

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА
 ϵ -КАПРОЛАКТАМ – N-ИЗОПРОПИЛ-N'-ФЕНИЛ-n-ФЕНИЛЕНДИАМИН
 ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ РЕЗИН

Волжский политехнический институт (филиал)
 Волгоградского государственного технического университета

E-mail: mspiridonova@list.ru

Свойства молекулярного комплекса ϵ -капролактама –N-изопропил-N-фенил-n-фенилендиамин (IPPD) позволяют его использовать в эластомерных композициях в качестве альтернативы IPPD.

Ключевые слова: молекулярный комплекс, эвтектический расплав, эластомерная композиция.

В работе рассматривается возможность использования в эластомерных композициях синергической системы противостарителей, представляющей собой эвтектический молекулярный комплекс ϵ -капролактама и N-изопропил-N'-фенил-n-фенилендиамин (IPPD), адсорбированных на поверхности частиц оксида цинка (ZnO). Молекулярный комплекс [1] представлен на рис. 1. Моделирование состояния его молекул [1, с. 18] – ϵ -капролактама и IPPD в эвтектике (для образо-

вания эвтектики одной молекуле IPPD необходимо две молекулы ϵ -капролактама) и исследование методом молекулярной механики их энергии напряжений, аналогично изложенным в работе [2], приводит к получению результатов в пользу существования компонентов сплава в полимерной форме за счет водородных связей. Наименьшее значение энергии напряжения ($E_n = 31,8$) свойственно гексамеру с компактно расположенными 4 молекулами ϵ -капролактама и 2 - IPPD.

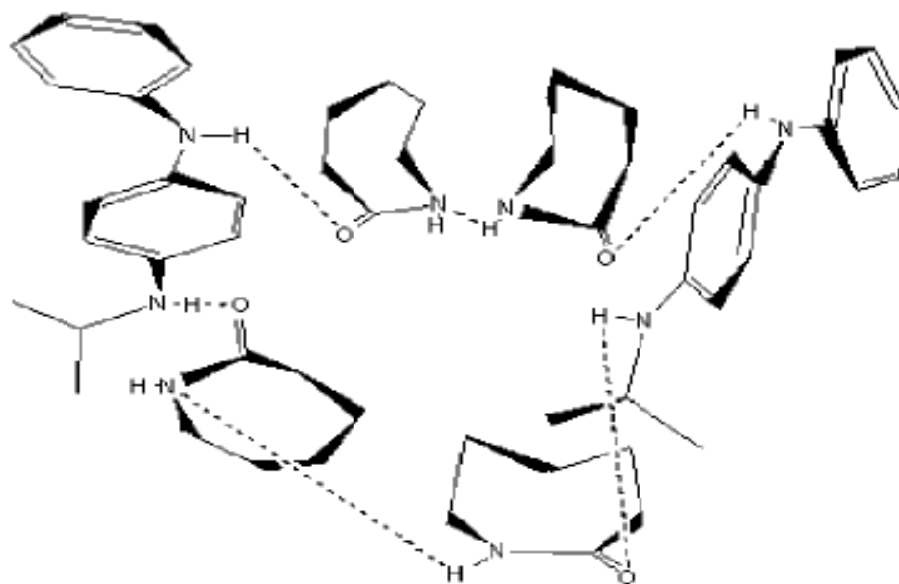


Рис. 1. Модели ассоциативного существования IPPD и ϵ -капролактама, $E_n = 31,8$ кДж/моль

Причем, попытка представить конформер из 6 молекул линейного строения приводит к резкому возрастанию энергии напряжения (до 780 кДж/моль). Таким образом, вполне вероятно, что полимерная форма существования в эвтектическом сплаве ϵ -капролактама и IPPD препятствует их кристаллизации. Поэтому система существует в виде расплава (ЭР), с вязко-

стью по Брукфильду около 400 сПз, даже при относительно низких температурах ($-18 \div -20$ °С). В свою очередь, расплав достаточно легко адсорбируется на поверхности различных твердых веществ, в частности, ZnO. Процесс адсорбции в этом случае может привести к получению порошкообразных продуктов. Последние наиболее приемлемы в технологии произ-

водства шин и РТИ. Однако для получения порошков с ЭР содержание в них ZnO должно составлять не менее 80–90 % мас., что не целесообразно с технологических и экономических позиций. Когда же количество ZnO в дисперсии составляет 40–80 %, то получаются пасты; при меньшей концентрации – жидкости с вязкостью по Брукфильду от нескольких сотен до нескольких тысяч сПз. Для перевода полученных жидких продуктов в порошки с относительно большим содержанием в них ЭР возможно использование более высокодисперсных носителей, чем ZnO. Этот прием достаточно широко применяется авторами настоящей работы [3, 4]. Причем, в случае, когда полученные в жидком виде комплексные соединения [5] или молекулярные комплексы [6] обрабатываются коллоидной кремнекислотой, например БС-100, то получают типичные капсулы. Подобные капсулированные системы способны обеспечить пролонгирующий эффект в защите эластомерных композиций от воздействия тепла и кислорода [7]. Как будет показано ниже, ZnO, находящийся в капсуле, оказывает дополнительное активизирующее влияние на процесс вулканизации.

Капсулирование приводит к получению порошкообразного продукта серого цвета с частицами, практически полностью проходящими через сито с размерами ячеек 360 мкм.

Как показано [8], увеличение адсорбционного взаимодействия между ЭР и поверхностью ZnO происходит в случае использования его частиц коллоидных размеров. Для этого ZnO диспергируют непосредственно в дисперсионной среде, представленной ЭР [8, с. 120].

Готовые продукты представляют собой порошки, имеющие вполне удовлетворительные товарные свойства, основным из которых является отсутствие агломерации частиц порошка при хранении. Так, индекс агломерации продукта ЭР-20 ШМ 144 К (расшифровку см. ниже), определяемый по ТУ 38.30330-2009, самый высокий и составляет 10 единиц (состояние порошка в блоке соответствует этому индексу – блок нельзя взять пальцами, так как он сразу крошится). В данном случае система, представляющая собой 20-процентную дисперсию ZnO в ЭР, капсулировалась в шаровой мельнице объемом 3 дм³ с использованием керамических шаров массой, превышающей массу капсулированного вещества (500–600 г) в два раза. Капсулирование проводилось в течение 144 часов.

В итоге в эластомерных композициях использовались следующие вещества:

1. ЭР-20 ШМ 144 (ЭР – эвтектический расплав; 20 – процентное содержание ZnO; ШМ 144 – время перетирания в шаровой мельнице, ч.);

2. ЭР-20 ШМ 144 К (ЭР – эвтектический расплав; 20 – процентное содержание ZnO; ШМ 144 – время перетирания в шаровой мельнице, ч., К – капсулированный ЭР).

Опыты лабораторных испытаний можно практически полностью использовать в производственном технологическом процессе получения противостарителей на основе молекулярных комплексов. Наиболее приемлемыми оказываются 20–30-процентные дисперсии ZnO. Они жидкие и обладают, в отличие от паст, достаточной консистенцией для подачи их в реактор с помощью специальных для этих целей насосов. Кроме того, дисперсии указанных концентраций можно готовить в шаровых мельницах, которые, в отличие от дисковых, способны обеспечить более плотный адсорбционный слой.

Преимущества плотного адсорбционного слоя капсулы с твердой оболочкой выражены в уменьшении реакционной способности ϵ -капролактама, так как последний является не только противостарителем превентивного действия, но и вторичным ускорителем [9]. При этом, находясь в комбинации с ускорителями сульфенамидного типа, он способствует уменьшению индукционного периода в процессе структурирования каучуков, что особенно нежелательно при вулканизации крупногабаритных изделий. Впрочем, и IPPD, не войдя в молекулярные комплексы и комплексные соединения и будучи поэтому относительно свободным, способен, как и прочие ингредиенты основного характера, ускорять процесс структурирования и уменьшать индукционный период. Можно также добавить, что развитие механохимических процессов при смешении каучука с ингредиентами приводит к образованию макрорадикалов каучука, что, в свою очередь, вызывает непроизводительный расход IPPD и предопределяет не только его введение в резиновую смесь на последних стадиях ее приготовления, но и использование, по возможности, специальных носителей [10].

В исследуемых системах IPPD настолько прочно связан с поверхностью ZnO, что его присутствие отмечается даже после длительного экстрагирования дисперсии в аппарате Со-кслета (экстрагирование проводилось ацетоном в течение суток). При визуальном наблюдении после процесса экстрагирования частицы ZnO,

в отличие от «чистого» ZnO, имеют серый оттенок, а под микроскопом – они в меньшей

степени агломерированы и в большей – оттенены (рис. 2).

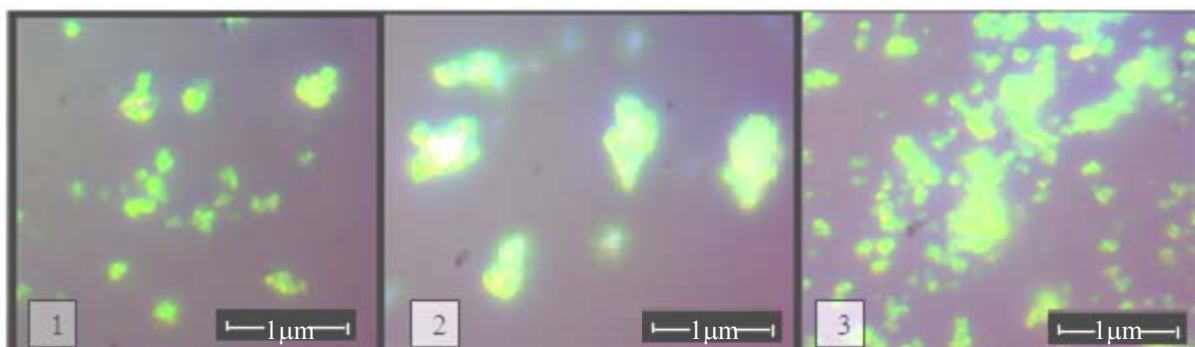


Рис. 2. Микрофотографии частиц ZnO в поле зрения микроскопа «3 D Versa»:

1 – после диспергирования в шаровой мельнице; 2 – исходного («чистого»); 3 – после диспергирования в дисковой мельнице

Для сравнительной оценки исследуемых продуктов и IPPD использовалась протекторная резиновая смесь на основе комбинации каучуков: СКИ-3, СКД и СКМС-30 АРКМ-15. В лабораторном резиносмесителе с емкостью камеры 2 дм³ готовилась маточная смесь (без вулканизирующей группы и противостарителей). Введение вулканизирующей группы и противостарителей осуществлялось на вальцах 320 160/160. Вулканизация смесей – в прессе при 155 °С в течение 30 мин. Реометрические испытания проводили на вискозиметре Муни при 120 °С и реометре Монсанто при 155 °С. Физико-механические показатели вулканизатов определялись в соответствии с ГОСТ 270-75.

Как следует из представленных в таблице данных, для капсулированных систем (ЭР-20 ШМ 144 К), судя по значениям времени начала

подвулканизации (τ_5), определяемых по кривым Муни, и времени начала вулканизации – по кривым Монсанто (τ_s), характерно меньшее влияние на индукционный период, по сравнению с IPPD и некапсулированной системой (ЭР-20 ШМ 144). Видно также, что резины, содержащие ЭР-20 ШМ 144 К, при термоокислительном старении значительно в меньшей степени теряют свои упруго-прочностные свойства, нежели чем резина с IPPD или резина с ЭР-20 ШМ 144. Нельзя не отметить также увеличение напряжений при заданных удлинениях в вулканизатах, содержащих – ЭР-20 ШМ 144 и ЭР-20 ШМ 144 К. Эти экспериментальные данные являются косвенным доказательством существования плотного адсорбционного слоя, с меньшей реакционной способностью компонентов его составляющих, на поверхности частиц активированного ZnO.

Реометрические показатели протекторных резиновых смесей и физико-механические свойства их вулканизатов

Наименование показателя	Содержание противостарителя 2 мас. ч. на 100 мас.ч. каучука		
	IPPD	ЭР-20 ШМ 144	ЭР-20 ШМ 144К
Кинетика подвулканизации (Муни, 120 °С)			
Вязкость, ед. Муни	26	26,5	26,5
Время начала подвулканизации (τ_5), мин	70	49	64
Время повышения минимального крутящего момента на 35 усл. ед. Муни (τ_{35}), мин	79	53	70
Кинетика вулканизации (Монсанто, 155°С)			
Минимальный крутящий момент, ф.д.	13	11,5	11,5
Максимальный крутящий момент, ф.д.	48,5	49	50
Время начала вулканизации (t_s), мин	6,9	5,5	7,2
Максимальная скорость, ф.д./мин	3,4	15,4	12,8

Окончание таблицы

Наименование показателя	Содержание противостарителя 2 мас. ч. на 100 мас.ч. каучука		
	IPPD	ЭР-20 ШМ 144	ЭР-20 ШМ 144К
Физико-механические свойства резин			
Условная прочность при растяжении, МПа	11,5	12,5	13,1
Условное напряжение при 100 % удлинении, МПа	1,11	1,38	1,75
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	4,5	5,3	5,6
Относительное удлинение, %	643	567	610
Изменение показателей в процессе термоокислительного старения 72 ч × 100 °С, %			
– по условной прочности	–52	–44	–32
– по относительному удлинению	–53	–48	–38

Таким образом, с большим основанием можно утверждать, что ЭР, адсорбированный на поверхности ZnO и находящийся в капсуле, может замедлить свою химическую активность по отношению к каучуку и остальным ингредиентам эластомерной композиции в индукционном периоде процесса структурирования. Затем, при форсированном старении, реакционная способность комплексов оказывается достаточной, чтобы в полной мере ингибировать процессы термоокислительного старения и в определенной степени явиться альтернативой IPPD.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пучков, А. В. Использование для защиты эластомеров противостарителей в виде их эвтектических сплавов / А. В. Пучков, В. Ф. Каблов, С. В. Туренко // Современные наукоемкие технологии. – 2005. – № 8. – С. 17–20.
2. Мухутдинов, А. А. Возможность образования молекулярных комплексов в бинарных смесях ингибиторов старения / А. А. Мухутдинов, В. И. Коваленко // Журн. физ. химии. – 1996. – Т. 70. – № 11. – С. 1977.
3. Пучков, А. Ф. Эвтектический сплав противостарителей, осажденный на кремнеземе / А. Ф. Пучков, С. В. Рева, М. П. Спиридонова, А. М. Огрель // Каучук и резина. – 2002. – № 5. – С. 4–7.
4. Пучков, А. Ф. Новый технологический прием для получения противостарителей пролонгирующего действия / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, В. Ф. Каблов, В. А. Казначеева // Каучук и резина. – 2012. – № 3. – С. 24–28.
5. Пат. 2528846 РФ, МПК С08К13/02, С08Л21/00. Комплексный противостаритель для резин / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, С. В. Лапин, В. Ф. Каблов, И. Н. Воронин, А. Л. Генке, А. А. Алешанова. – Заявл. 29.03.2013; опубл. 20.09.2014.
6. Пат. 2531200 РФ, МПК С08К13/02, С08Л21/00. Комплексный противостаритель для резин / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, С. В. Лапин, В. Ф. Каблов, И. Н. Воронин, А. Л. Генке, А. А. Алешанова. – Заявл. 28.03.2013; опубл. 20.10.2014.
7. Пучков, А. Ф. О возможных эффектах при капсулировании вязких ингредиентов / А. Ф. Пучков, С. В. Туренко // Каучук и резина. – 2007. – № 5. – С. 20–22.
8. Пучков, А. Ф. Влияние дисперсности оксида цинка в расплаве ε-капролактама с N-изопропил-N-фенил-N-фенилендиамином на термоокислительную стойкость эла-

стомеров / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, С. В. Лапин // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 19(122) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 11). – С. 120–122.

9. Талби, Е. В. Получение цинксодержащих композиций в расплаве ε-капролактама – стеариновая кислота и исследование их влияния на свойства резин: дис. ... канд. техн. наук / Е. В. Талби / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – 106 с.

10. Токарева, М. Ю. Пути расходования стабилизаторов шинных резин / М. Ю. Токарева, С. М. Кавун, А. С. Лыкин, Л. В. Андреев // Каучук и резина. – 1985. – № 1. – С. 19–23.

REFERENCES

1. Poutchkov, A.V. Ispolqzovanie dlja zawity ehlastome-rov protivostaritelej v vide ix ehvtekticheskix splavov / A.V. Poutchkov, V.F. Kablov, S.V. Turenko. // Sovremennye naukoemkie tehnologii – 2005. – № 8. – S. 17-20.
2. Muxutdinov, A.A. Vozmozhnostq obrazovanija molekularnyx kompleksov v binarnyx smesjax ingibitorov starenija / A.A. Muxutdinov., V.I. Kovalenko // Zhurn. fiz. ximii. – 1996. – T.70. – № 11. – S. 1977.
3. Poutchkov, A.F. Ehvtekticheskij splav protivostaritelej, osazhdennyj na kremnezeme. / A.F. Poutchkov, S.V. Reva, M.P. Spiridonova, A.M. Og-relq. // Kauchuk i rezina – 2002. – № 5. – S. 4-7.
4. Poutchkov, A.F. Novyj tehnologicheskij priem dlja poluchenija protivostaritelej prolongirujuwego dejstvija / A.F. Poutchkov, M.P. Spiridonova, V.F. Kablov, V.A. Kaznacheeva // Kauchuk i rezina. – 2012. – № 3. – S. 24-28.
5. Pat. 2528846 RF, MPK S08K13/02, S08L21/00. Kompleksnyj protivostaritelq dlja rezin / A.F. Poutchkov, M.P. Spiridonova, S.V. Lapin, V.F. Kablov, I.N. Voronin, A.L. Genke, A.A. Aleshanova. – Zajavl. 29.03.2013; opubl. 20.09.2014.
6. Pat. 2531200 RF, MPK S08K13/02, S08L21/00. Kompleksnyj protivostaritelq dlja rezin / A.F. Poutchkov, M.P. Spiridonova, S.V. Lapin, V.F. Kablov, I.N. Voronin, A.L. Genke, A.A. Aleshanova. – Zajavl. 28.03.2013; opubl. 20.10.2014.
7. Poutchkov, A.F. O vozmozhnyx ehffektax pri kapsulirovanii vjazkix ingredientov / A. F. Puchkov, S. V. Turenko // Kauchuk i rezina. – 2007. – № 5. – S. 20-22.
8. Poutchkov, A.F. Vlijanie dispersnosti oksida cinka v rasplave ε-kaprolaktama s N-izopropil-N-fenil-p-fenilendiami- nom na termookislitelqnuju stojkostq ehlastomerov/ A.F. Poutchkov, M.P. Spiridonova, S.V. Lapin // Izvestija VolgGTU. – Serija «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov». Vyp.11: mezhvuz. sb. nauch. st. /

VolgGTU. – Volgograd, 2013. – № 19(122). – S.120-122.

9. *Talbi, E. V.* Poluchenie cinksoderzhawix kompozicij v rasplave ϵ -kaprolaktam - stearinowaja kislota i issledovanie ix vlijanija na svojstva rezin: dis. ... kand. texn. nauk / E.V. Tal-

bi / VolgGTU. – Volgograd, 2009. – 106 s.

10. Puti rasxodowanija stabilizatorov shinnyx rezin / Tokareva M.Ju., Kavun S.M., Lykin A.S., Andreev L.V. // Kaucuk i rezina. – 1985. – № 1. – S. 19-23

A. F. Poutchkov, A. A. Kiba, M. P. Spiridonova

**THE POSSIBLE USE OF MOLECULAR COMPLEXES
 ϵ -KAPROLAKTAM - N-ISOPROPYL-N'-PHENYL-n-PHENYLENEDIAMINE
TO STABILIZE THE RUBBERS**

**Volzhsky Polytechnical Institute (branch)
Volgograd State Technical University**

Abstract. Properties molecular complex ϵ -caprolactam – N-isopropyl-N'-phenyl-n-phenylenediamine (IPPD) allow its use as an alternative IPPD.

Keywords: molecular complex eutectic melt elastomeric composition.

УДК 541.64

С. С. Радченко, Ф. С. Радченко, А. С. Озерин, О. А. Кротикова, Е. В. Колесниченко

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАТРИЕВОЙ СОЛИ
ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ***

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: kolesnichenko-eugenia@mail.ru

Изучены закономерности взаимодействия ионов серебра с макромолекулами натриевой соли полиакриловой кислоты в водных растворах. Определены предельный состав и характеристическая константа диссоциации комплекса ПАК-Аг. Показано, что в конкуренции за взаимодействие с карбоксильными группами полиакриловой кислоты между ионами водорода и ионами серебра равновесие реакции сдвинуто в сторону образования полиакриловой кислоты.

Ключевые слова: ионы серебра, натриевая соль полиакриловой кислоты, комплекс.

В работе [1] было показано, что в конкуренции за связывание с макроанионами полиметакриловой кислоты (ПМАК) между ионами водорода и ионами серебра равновесие реакции сдвинуто в сторону образования недиссоциированной ПМАК. Из литературных источников известно [2], что полиакриловая кислота (ПАК) характеризуется более высоким значением константы диссоциации по сравнению с ПМАК.

Этот факт дает основание предположить, что в конкуренции за связывание с карбоксильными группами ПАК между ионами водорода и ионами серебра равновесие может быть сдвинуто в сторону образования комплекса ПАК-Аг.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали полиакриловую кислоту (ПАК), $M_w=250000$ нитрат серебра марки чда, соляную кислоту и гидроксид натрия марки хч, фирмы «Sigma-Aldrich».

Натриевую соль полиакриловой кислоты (ПАК-Na) готовили путем прибавления эквивалентного количества гидроксида натрия к водному раствору ПАК.

pH-метрические титрования проводились с использованием pH-метра pH 300 («HANNA Instruments», USA) со стеклянным электродом HI 1131 и перемешивающим устройством с магнитным элементом.

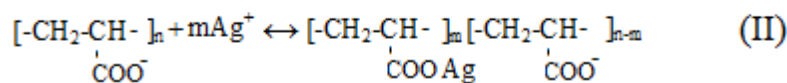
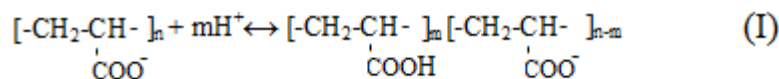
Потенциометрические исследования проводили на вольтметре В7-40/4 с помощью хлор-серебряного электрода ЭСр-10103.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В водных растворах натриевая соль полиакриловой кислоты (ПАК-Na), являясь слабым основанием, способна как к присоединению ионов гидроксония (I), так и к комплексообразованию с ионами серебра, которые имеют незаполненную d-орбиталь (II) [3–5]:

© Радченко С. С., Радченко Ф. С., Озерин А. С., Кротикова О. А., Колесниченко Е. В., 2015

*Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части (госзадание № 2014/16, проект № 1949).



Исследование закономерностей взаимодействия ПАК-На с ионами Ag^+ проводили методом потенциометрического титрования. Результаты представлены на рис. 1 в виде зависимости концентрации ионов серебра ($[\text{Ag}^+]$) от объема добавленного AgNO_3 .

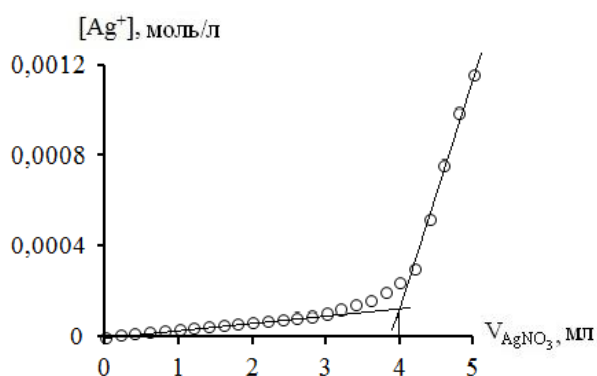


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов серебра от объема титранта, полученная титрованием 50 мл раствора ПАК-На концентрацией 0,01 осново-моль/л 0,1 н раствором AgNO_3

Как видно из рисунка, точка эквивалентности соответствует добавлению 4 мл водного раствора нитрата серебра. Следовательно, предельный состав комплекса ПАК-Аг ($\varphi_{\text{пред}}$) равен составу смеси – $\varphi_{\text{пред}} = [\text{ПАК}^-]/[\text{Ag}^+] = 0,8$.

Результаты потенциометрического титрования водного раствора ПАК-На раствором HCl представлены в виде зависимости концентрации ионов гидроксония ($[\text{H}^+]$) от объема добавленной HCl (рис. 2).

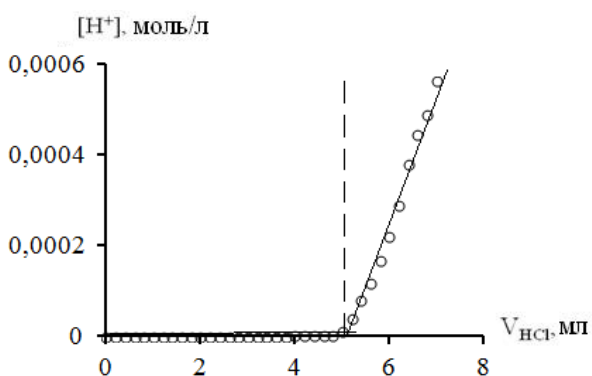


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов гидроксония от объема титранта, полученная титрованием 50 мл раствора ПАК-На концентрацией 0,01 осново-моль/л 0,1 н раствором HCl

По уравнениям (1) и (2) для определения характеристических значений показателей констант диссоциации ПАК и комплекса ПАК- Аг были рассчитаны значения показателей констант диссоциации ПАК – pK_a и комплекса ПАК-Аг – $\text{pK}_{\text{дис}}$ при их различных степенях диссоциации

$$\text{pK}_a = \text{pH} - \lg(\alpha/(1 - \alpha)), \quad (1)$$

$$\text{pK}_{\text{дис}} = \text{p}[\text{Ag}^+] - \lg(\alpha/(1 - \alpha)) \quad (2)$$

и построены зависимости pK_a и $\text{pK}_{\text{дис}}$ от α , представленные на рис. 3.

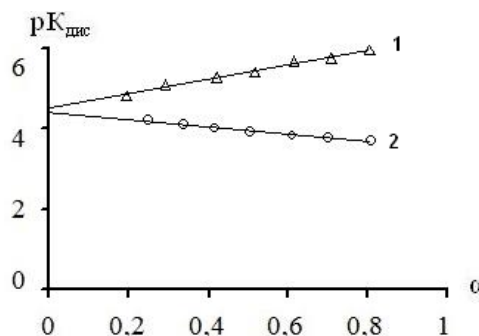


Рис. 3. Зависимость показателей константы диссоциации ПАК (1) и комплекса ПАК-Аг (2) от степени диссоциации

Зависимость показателей константы диссоциации ПАК от степени диссоциации (рис. 3, прямая 1) линейна, а тангенс угла наклона прямой зависимости положительный. Это свидетельствует о том, что с увеличением степени диссоциации ПАК возрастает плотность линейного заряда по цепи макромолекулы, препятствуя дальнейшей диссоциации ПАК. Точка пересечения прямой с осью ординат соответствует значению характеристического показателя константы диссоциации комплекса ПАК $\text{pK}_a^{\text{хар}} = 4,45$.

Для комплекса ПАК-Аг (рис. 3, прямая 2) полученная зависимость также линейна, но тангенс угла наклона прямой отрицательный, то есть по мере увеличения степени диссоциации облегчается диссоциация комплекса ПАК-Аг. Объяснение такого поведения зависимости показателя константы диссоциации комплекса ПАК-Аг от α будет являться предметом дальнейших исследований. Точка пересечения прямой с осью ординат соответствует значению ха-

рактистического показателя константы диссоциации комплекса ПАК- Ag^+ $pK_{\text{дис}}^{\text{хар}} = 4,33$.

Как видно из рисунка, при совместном присутствии в растворе ионов Ag^+ и H^+ отрицательно заряженные карбоксильные группы будут вступать во взаимодействие преимущественно с ионами H^+ , так как прямые 1 и 2 не пересекаются и прямая 1 лежит выше прямой 2. Ионы H^+ действительно вытесняют ионы Ag^+ из комплекса с ПАК, что показало потенциометрическое титрование водного раствора комплекса ПАК- Ag предельного состава азотной кислотой (рис. 4). Максимальная концентрация ионов Ag^+ , практически равная исходной концентрации серебра в комплексе, достигается при добавлении 4,8 мл кислоты.

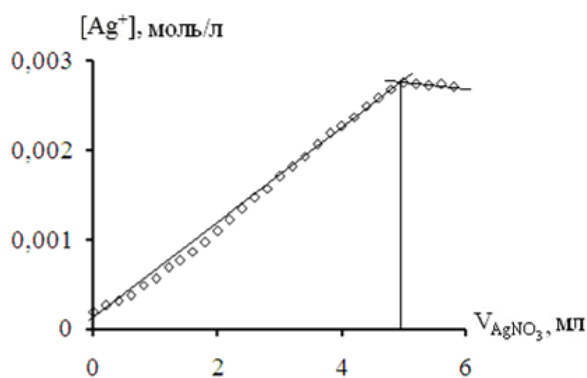


Рис. 4. Зависимость концентрации ионов серебра в растворе от объема добавленного титранта, полученная при титровании 50 мл 0,01 осново-моль/л комплекса ПАК- Ag предельного состава 0,1 н HNO_3

Таким образом, в данной работе изучены закономерности взаимодействия макромолекул натриевой соли полиакриловой кислоты с ионами серебра и гидроксония в водных растворах. Определен предельный состав и характеристическая константа диссоциации комплекса ПАК- Ag . Показано, что в конкуренции за взаимодействие с карбоксильными группами натриевой соли полиакриловой кислоты между ионами водорода и ионами серебра равновесие

реакции сдвинуто в сторону образования недиссоциированной ПАК.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Радченко, Ф. С. Закономерности взаимодействия натриевой соли полиметакриловой кислоты с ионами серебра в водных растворах / Ф. С. Радченко, А. С. Озерин, О. А. Кротикова, Е. В. Колесниченко // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 22 (149) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 13). – С. 71–74.
2. Энциклопедия полимеров. В 3 томах / под ред. В. А. Каргина. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – Т. 1. – С. 38–40.
3. Сергеев, Б. М. Фотохимический синтез наночастиц серебра в водных растворах поликарбонновых кислот. Влияние полимерной матрицы на размер и форму частиц / Б. М. Сергеев, М. В. Кирюшин, Ф. Н. Бахов, В. Г. Сергеев // Вестник Моск. Ун-та. Сер. 2 «Химия». – 2001. – Т. 42, № 5. – С. 308–314.
4. Chemical preparation and properties of some high concentrated colloidal silver solutions for antimicrobial applications / Magdalena LUNGU and etc. // National Institute for Research and Development in Electrical Engineering INC DIE ICPE-CA. – Rev. Roum. Chim., 2012, 57(9-10), 849-855.
5. Tang, B. Function Improvement of Wool Fabric based on Surface Assembly of Silica and Silver Nanoparticles / B. Tang, J. Wang, S. Xu, T. Afrin, J. Tao, W. Xu, L. Sun, X. Wang // Chem. Eng. J. – 2012. – 185–186, 366.

REFERENCES

1. Zakonomernosti vzaimodejstviya natrievoi soly polymetacrilovoi kisloty s ionami serebra v vodnyh rastvorah / F.S. Radchenko, A.S. Ozerin, O.A. Krotikova, E.V. Kolesnichenko // Izv. VolgGTU. Seriya "Himija i tehnologija jelementoorganicheskih monomerov i polimernih materialov". Vyp. 13: Mezhvuz. Sb. Nauch. St. / VolgGTU. - Volgograd, 2014. - № 22 (149). - S. 71-74.
2. Enciklopedija polimerov. V 3 tomah. T.1: pod red. V.A. Kargina. – М.: «Sovetskaya ensiclopedia», 1972. S. 38-40.
3. Fotohimicheskij sintez nanochastice serebra v vodnyh rastvorah polikarbonovyh kislot. Vlijanie polimernoj matricy na razmer i formu chastice/ B.M. Sergeev, M.V. Kirjuhin, F.N. Bahov, V.G. Sergeev // Vestnik Mosk. Un-ta / Ser. 2 «Himija». 2001. - T. 42, №5, S. 308-314.
4. Chemical preparation and properties of some high concentrated colloidal silver solutions for antimicrobial applications / Magdalena LUNGU and etc. // National Institute for Research and Development in Electrical Engineering INC DIE ICPE-CA. - Rev. Roum. Chim., 2012, 57(9-10), 849-855.
5. Tang, B., Wang, J., Xu, S., Afrin, T., Tao, J., Xu, W., Sun, L., Wang, X. Function Improvement of Wool Fabric based on Surface Assembly of Silica and Silver Nanoparticles. // Chem. Eng. J., 2012. - 185–186, 366.

S. S. Radchenko, F. S. Radchenko, A. S. Ozerin, O. A. Krotikova, E. V. Kolesnichenko

INTERACTION REGULARITY OF SODIUM POLYACRYLATE WITH SILVER IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS

Volgograd State Technical University

Abstract. The work objective is a study of interaction regularity silver ions with macromolecules of sodium polyacrylate in aqueous solutions. Defined maximum composition and the value of dissociation constant PAA- Ag complex. Was demonstrated that competitive interaction over the functional groups of polyacrylate between hydrogen ions and silver ions shifts the chemical equilibrium towards the formation of the polyacrylate form.

Keywords: silver ions, sodium polyacrylate, polycomplex.

УДК 678.684.82.04

Н. А. Рахимова, В. П. Медведев, Т. А. Куриленко, М. А. Кузьмина, А. И. Рахимов
**ВЛИЯНИЕ ШУНГИТА НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ИЗОПРЕНА И БУТАДИЕНА**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

Рассмотрено влияние шунгита на свойства политана, сополимера изопрена и бутадиена марки ПДИ-1К.

Ключевые слова: шунгит, политан, деформационно-прочностные показатели, твердость.

Одной из важных задач, стоящих перед химической промышленностью, является создание новых материалов, обладающих высокими эксплуатационными свойствами (прочностью, стабильностью, упругостью, износостойкостью и другими), а также снижение негативного антропогенного влияния на окружающую среду за счет рационального использования сырьевых и природных ресурсов [1–4]. Решению этих задач в значительной степени способствует использование синтетических полимеров и особенно полиуретанов, благодаря комплексу таких свойств, как высокая износостойкость, адгезия, прочность, масло-, бензо- и химическая стойкость. Однако использование их в качестве защитных покрытий часто связано с высокой стоимостью. Существенно снизить экономические затраты на производство полиуретанов и повысить ряд их показателей можно за счет использования различных наполнителей.

Одним из перспективных направлений модификации резино-технических материалов является использование в качестве модифицирующего наполнителя шунгита. Шунгит – это природный органосиликат сложного состава, одним из основных компонентов которого является фуллереноподобный шунгитовый углерод. При этом особо привлекают его доступность и дешевизна по сравнению с такими традиционными наполнителями, как диоксид цинка, титана и др.

В связи с этим необходимо изучить влияние шунгита на свойства композиционных материалов на основе политана и сополимера изопрена и бутадиена марки ПДИ-1К.

В качестве полимерных составляющих полиуретанов использовались политан 4000 на основе полиоксипропиленгликоля и композиция на основе сополимера изопрена и бутадиена марки ПДИ-1К с хлорпарафином марки ХП-470 с содержанием сополимера 25,6 %.

В составе композиции с политаном для от-

верждения использованы изоцианатный форполимер на основе полиоксипропиленгликоля с молекулярной массой 1000 марки БФМ, полиизоцианат (ПИЦ), глицерин и катализатор дибутилдилауринат олова.

Содержание ингредиентов на 53 мас. ч композиции: БФМ – 24 мас. ч., ПИЦ – 10,8 мас. ч., глицерина – 0,5 мас. ч, катализатор – 0,5 мас. ч.

Содержание ингредиентов на 100 мас.ч композиции на основе сополимера изопрена и бутадиена: ПИЦ – 5 мас. ч, глицерина – 0,76 мас. ч, катализатор – 0,5 мас. ч.

Композицию на основе каучука марки ПДИ-1К приготавливали следующим образом: в емкость объемом 100 см³ загружали 100 мас. ч. каучука марки ПДИ-1 К, 10 мас.ч шунгита на 100 мас.ч и перемешивали в течение 5–10 минут до однородной массы, последовательно добавляли остальные ингредиенты композиции: 5 мас. ч ПИЦ, 0,76 мас.ч глицерина, 0,2 мас.ч ДБДЛО и вновь осуществляли перемешивание в течение 5 минут. Полученную смесь заливали в формы и выдерживали 6 суток при температуре 18–25 °С.

Аналогичным образом готовили композиции с шунгитом с 20 мас.ч и 30 мас.ч от состава композиции.

Композицию на основе полиоксипропиленгликоля готовили следующим образом: в емкость объемом 100 см³ загружали 53 мас. ч. политана марки Р 4000, добавляли 10 мас.ч. шунгита от состава композиции и перемешивали в течение 5–10 минут до однородной массы, последовательно добавляя остальные ингредиенты: 10,8 мас. ч. ПИЦ, 0,5 мас. ч. глицерина, 24 мас.ч. БФМ, ДБДЛО и вновь осуществляли перемешивание в течении 5 минут (аналогичным образом готовили композиции с 20 и 30 мас.ч шунгита от состава композиции).

Деформационно-прочностные показатели полученных образцов определяли по ГОСТ 270-75, а показатели твердости композиций – по ГОСТ 263-75 [5, 6].

Влияние шунгита оценивалось по изменению свойств композиции [7]. Как правило, введение наполнителя меняет морфологию полимера. Поэтому также оценивали влияние наполнителя на физико-механические свойства композиционного материала на основе политана и сополимера изопрена и бутадиена марки ПДИ-1К.

Установлено (рис. 1 и рис. 2), что при введении и увеличении содержания наполнителя в композиции на основе политана относительное удлинение снижается и падает сопротивление разрыву. Наблюдается также более сложная зависимость твердости по Шору (рис. 3) от количества шунгита.

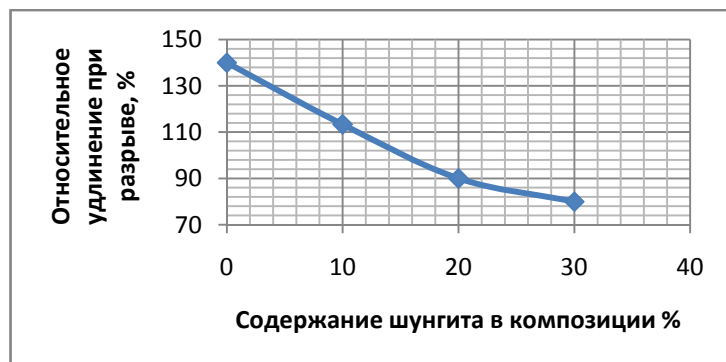


Рис. 1. Зависимость относительного удлинения при разрыве от количества шунгита в композиции на основе политана

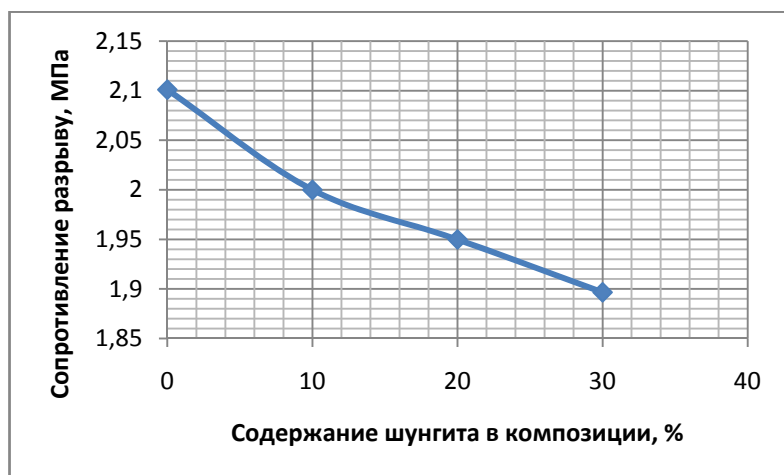


Рис. 2. Зависимость сопротивления разрыву от количества шунгита в композиции на основе политана

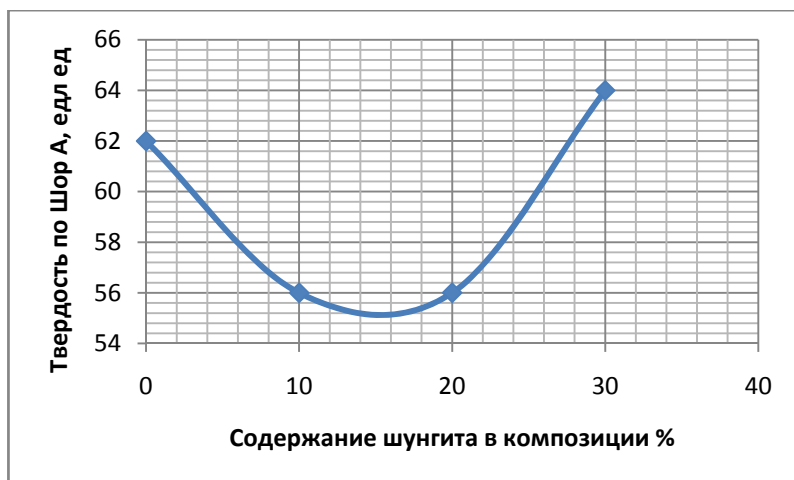


Рис. 3. Зависимость твердости по Шору А от количества шунгита в композиции на основе политана



Рис. 4. Зависимость относительного удлинения при разрыве, % от количества шунгита в композиции на основе сополимера изопрена и бутадиена марки ПДИ-1К

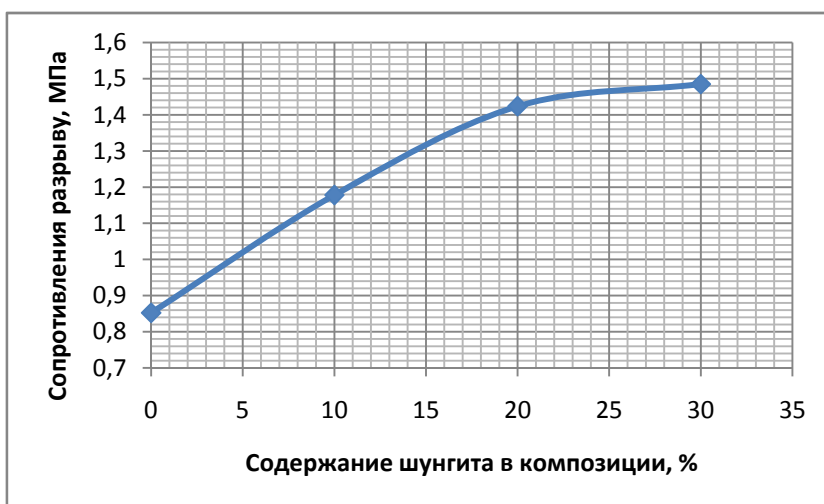


Рис. 5. Зависимость сопротивления разрыву от количества шунгита в композиции на основе сополимера изопрена и бутадиена марки ПДИ-1К

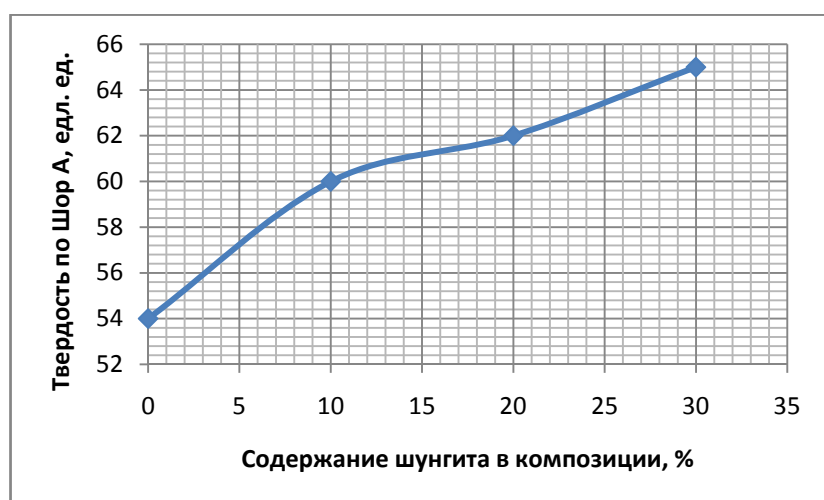


Рис. 6. Зависимость твердости по Шору А от количества шунгита в композиции на основе сополимера изопрена и бутадиена марки ПДИ-1К

Введение шунгита в композицию на основе сополимера изопрена и бутадиена ПДИ-1К при-

водит к улучшению комплекса физико-механических показателей. Так, например, относитель-

ное удлинение увеличивается при введении 10 мас. ч. шунгита (рис. 4) и снижается до исходного значения при дальнейшем увеличении количества введенного шунгита до 30 мас. ч. При этом сопротивление разрыву и твердость эластомерного материала повышаются. Как видно из рис. 5 и рис. 6, происходит монотонное повышение прочности на разрыв и твердости по Шору с увеличением количества шунгита от 10 до 30 мас.ч.

Таким образом, проведенные исследования показали, что влияние шунгита на свойства композиционного материала на основе политана и сополимера изопрена и бутадиена марки ПДИ-1К приводит к улучшению комплекса физико-механических показателей композиционных материалов, что позволяет рекомендовать использование шунгита в качестве наполнителя при получении спортивных покрытий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тимофеева, В. А. Структурные изменения поверхности полимерных материалов в условиях объемной и поверхностной модификации по данным атомно-силовой микроскопии: дис. ... канд. хим. наук / В. А. Тимофеева. – М., 2005.
2. Кербер, М. Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.: под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
3. Новаков, И. А. Трение и износ фторсодержащих нанокмозитов полидиенуретан – органомонтмориллонит / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, В. Ф. Желтобрюхов, С. В. Кудашев, О. А. Барковская // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 178–182.

4. Тужиков, О. О. Влияние гидроксисиликатов металлов на свойства резиновых смесей и их вулканизатов / О. О. Тужиков, Б. А. Буравов, Н. В. Сычев, М. А. Ваниев, О. И. Тужиков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 22 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 13). – С. 80–84.

5. ГОСТ 270-75 Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении.

6. ГОСТ 263-75 Резина. Метод определения твердости по Шору А.

7. Пол, Д. Р. Полимерные системы / Д. Р. Пол, К. Б. Банкел. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 606 с.

REFERENCES

1. Timofeeva, V. A. Structural changes in the surface of polymeric materials in bulk and surface modification according to atomic force microscopy: Dis. ... Cand. chem. Sciences. M., 2005.
2. Kerber, M. L. Polymer composite materials: structure, properties, technology / ML Kerber, VM Vinogradov, GS, Golovkin, etc. : a. Ed. AA Berlina.-SPb. : Profession, 2008.-560 with.
3. Friction and wear of fluorinated nanocomposites polydieneuretan - organomontmorillonit / IA Nowak, NA Rakhimov, AV Nistratov, VF Yellow-bellied, SV Kudashev, OA Barkovskaya // Math. VSTU. A series of "Chemistry and Technology of Organoelement monomers and polymers." Vol. 9: Hi. Sat. scientific. Art. / VSTU. - Volgograd, 2012. - № 5. - С. 178-182.
4. Effect gidroksosilikatov metals on the properties of rubber compounds and vulcanizates / O.O.Tuzhikov, B.A.Buravov, N.V.Sychev, A.Vaniev, O.I.Tuzhikov // Math. VSTU. A series of "Chemistry and Technology of Organoelement monomers and polymers." Vol. 13: Hi. Sat. scientific. Art. / VSTU. - Volgograd, 2014. - № 22. - С.80-84
5. GOST 270-75 Rubber. Method for determination of tensile properties uprugoprochnostnyh.
6. GOST 263-75 Rubber. Method for determination of hardness Shore A.
7. Pol, D. R. Polymer systems D.R.Pol, K.B.Bankel.-SPb.:

N. A. Rakhimova, V. P. Medvedev, T. A. Kurilenko, M. A. Kuzmina, A. I. Rakhimov
INFLUENCE OF SHUNGIT ON PROPERTIES OF COMPOSITION MATERIAL ON BASIS ISOPREN AND BUTADIEN COPOLIMER

Volgograd State Technical University

Abstract. It is investigated the effect of different amounts of shungit on the properties of politan and copolymer of isoprene and butadiene PDI-1K

Keywords: shungit, politan, deformation-strength properties, hardness.

УДК 677.014.33

Н. А. Кейбал, В. Ф. Каблов, С. Н. Бондаренко, О. В. Головешкина, Д. Г. Назарова

**РАЗРАБОТКА ПРОПИТОЧНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ
 ФОСФОРБОРСОДЕРЖАЩЕГО МЕТАКРИЛАТА
 ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРНЫХ НИТЕЙ**

**Волжский политехнический институт (филиал)
 Волгоградского государственного технического университета**
 E-mail: kablov@volpi.ru

Разработаны пропиточные составы на основе фосфорборсодержащего метакрилата, которые могут широко применяться для получения полиэфирных нитей с улучшенным комплексом свойств – повышенной сорбционной емкостью, водопоглощением, гигроскопичностью, улучшенными физико-механическими показателями, что расширит спектр их применения.

Ключевые слова: полиэфирные нити, гигроскопичность, сорбция, пропиточные составы.

Потребление полиэфирных волокон и нитей растет с каждым годом. Однако повышенная электризуемость, незначительная сорбционная способность и гигроскопичность, а также трудность крашения обычными методами вносит некоторые ограничения в области их применения.

Улучшение сорбционной способности и гигроскопичности путем модификации указанных волокон с сохранением прочностных свойств представляется актуальной задачей. Решение указанной задачи позволит получить новые сорбционные волокнистые материалы, которые, как известно, обладают высокоразвитой удельной поверхностью, существенно превосходящей поверхность гранулированных и порошковых сорбентов. Данные преимущества прежде всего сказываются на кинетике сорбционных процессов и полноте улавливания ве-

ществ. Кроме того, волокнистая природа сорбента позволяет иметь разнообразную форму фильтров [1].

Для решения данной проблемы были разработаны пропиточные составы на основе водного раствора фосфорборсодержащего метакрилата (ФБМ). Для инициирования полимеризации ФБМ и прививки на волокна в водный раствор дополнительно вводился инициатор – персульфат натрия, а также акриламид. Пропитку полиэфирных нитей проводили в течение 5 минут при комнатной температуре с последующим отжимом избытка пропиточного состава и термофиксацией в течение 30 минут при 150 °С. В ходе проведения исследований варьировалось содержание персульфата натрия и акриламида. Рецепт пропиточных составов представлена в табл. 1.

Таблица 1

Рецептура пропиточных составов на основе фосфорборсодержащего метакрилата

Компоненты состава	Номер рецепта				
	I	II	III	IV	V
	Содержание компонентов, масс.ч.				
Раствор ФБМ	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Раствор аммиака (25 %)	ср. нейтр.	ср. нейтр.	ср. нейтр.	ср. нейтр.	ср. нейтр.
Персульфат натрия	0,067	0,09	0,112	0,112	0,09
Акриламид	–	–	–	0,9	1,125

С целью определения эффективности разработанных составов и оптимальных условий обработки проведены исследования по оценке сорбционной емкости, водопоглощения, гигро-

скопичности и основных физико-механических показателей модифицированных полиэфирных нитей (табл. 2).

Таблица 2

Влияние пропиточных составов на водопоглощение и гигроскопичность полиэфирных нитей

Состав обработки нити	Водопоглощение, %			Гигроскопичность, %
	1 сутки	2 суток	4 суток	
Исходная нить	8,4	8,6	8,8	15,0
Пропиточный состав I	42,6	61,5	84,7	62,0
Пропиточный состав II	46,9	69,7	88,9	74,0
Пропиточный состав III	50,1	70,9	91,2	88,0
Пропиточный состав IV	51,3	76,3	90,9	78,0
Пропиточный состав V	56,3	79,4	98,1	90,0

По результатам проведенных исследований было выявлено, что у модифицированных полиэфирных нитей наблюдается увеличение водопоглощения в семь-восемь раз по сравнению с ис-

ходной необработанной нитью и гигроскопичности – в три-четыре раза [2–4].

На рисунке наглядно видно, что модифицированная полиэфирная нить значительно

набухает после водной обработки по сравнению с исходной.

Установлено, что образцы после водной обработки и последующего отжима увеличивали массу от 30 до 93 %, которая не изменялась во времени. Исследования проводились через 24, 48, 168 часов.

В табл. 3 представлено влияние пропиточных составов на основные физико-механические свойства полиэфирных нитей.



Образцы полиэфирных нитей после выдержки в воде в течение 24 часов:
А – исходная нить, Б – модифицированная полиэфирная нить

Таблица 3

Влияние пропиточных составов на физико-механические свойства полиэфирных нитей

Состав обработки нити	Разрывная нагрузка, кгс	Удлинение, мм	Привес, %
Исходная нить	18,0	19,0	–
Пропиточный состав I	20,0	30,0	15,0
Пропиточный состав II	21,0	30,0	16,0
Пропиточный состав III	22,0	31,0	11,0
Пропиточный состав IV	23,0	37,0	13,0
Пропиточный состав V	24,0	39,0	15,0

Данные таблицы свидетельствуют о том, что у обработанных нитей происходит увеличение прочностных показателей на 15–30 %. Повышение прочности модифицированных полиэфирных нитей обусловлено, по-видимому, локализацией микродефектов на их поверхности за счет обработки пропиточными составами, так как микродефекты являются первопричиной разрушения волокна при воздействии на него внешних напряжений. После обработки нитей пропиточным составом наблюдается невысокий привес.

В ходе исследований выявлено, что самым оптимальным является пропиточный состав по

рецепту III (табл. 1). После обработки нитей данным составом наблюдались высокие значения водопоглощения, гигроскопичности и физико-механические показатели.

Нити, обладающие сорбционными свойствами, широко используются для изготовления фильтров различных очистных установок.

В ходе проведения исследований было выявлено, что пропиточный состав на основе фосфорборсодержащего метакрилата может быть использован для придания полиэфирным нитям сорбционных свойств. Результаты исследований сорбционной емкости по отношению к ионам Cu^{2+} и Ni^{2+} приведены в табл. 4–7.

Таблица 4

Влияние пропиточных составов на сорбционную емкость полиэфирных нитей

Номер пропиточного состава	Нормальность раствора							
	$\text{Cu}(\text{SO}_4)$, н				$\text{Ni}(\text{SO}_4)$, н			
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,1	0,2	0,3	0,4
Сорбционная емкость, (мл/г)								
I	6,1	15,2	24,3	36,2	3,1	9,2	17,4	23,2
II	8,2	17,3	26,4	39,2	5,2	10,6	15,5	20,1
III	10,3	19,5	28,2	40,4	7,7	12,3	18,4	26,1
IV	9,2	18,3	24,6	32,6	3,5	9,8	16,9	23,8
V	12,3	19,2	28,4	35,4	7,6	12,3	18,2	25,9

Примечание. Время сорбции 24 часа

В результате проведенных исследований установлено, что сорбционная емкость модифицированной полиэфирной нити по отношению к ионам меди и никеля возрастает.

При увеличении времени сорбции с 1 до 6 суток степень извлечения ионов меди составляет от 6 до 70 мл/г, а ионов никеля от 3 до 70 мл/г [5].

Таблица 5

Влияние пропиточных составов на сорбционную емкость полиэфирных нитей

Номер пропиточного состава	Нормальность раствора							
	Cu(SO ₄), н				Ni(SO ₄), н			
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,1	0,2	0,3	0,4
	Сорбционная емкость, (мл/г)							
I	14,6	20,6	31,2	44,4	15,1	26,9	32,1	39,2
II	16,2	21,3	34,3	47,2	16,2	26,8	31,9	39,1
III	18,3	24,2	36,8	49,3	17,8	28,9	32,3	43,7
IV	15,6	24,7	30,6	40,8	16,9	27,0	30,8	39,5
V	18,2	28,3	37,2	44,6	18,4	29,2	35,3	41,5

Примечание. Время сорбции 2 суток

Таблица 6

Влияние пропиточных составов на сорбционную емкость полиэфирных нитей

Номер пропиточного состава	Нормальность раствора							
	Cu(SO ₄), н				Ni(SO ₄), н			
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,1	0,2	0,3	0,4
	Сорбционная емкость, (мл/г)							
I	21,2	26,3	38,2	51,9	20,3	28,5	42,4	54,2
II	24,7	27,2	39,9	56,7	24,1	29,2	41,2	53,0
III	28,3	32,8	41,1	59,9	29,3	33,8	45,0	57,9
IV	21,7	30,1	40,1	52,1	23,1	29,8	42,1	55,7
V	26,8	35,6	42,2	54,8	27,9	34,9	44,6	59,1

Примечание. Время сорбции 3 суток

Таблица 7

Влияние пропиточных составов на сорбционную емкость полиэфирных нитей

Номер пропиточного состава	Нормальность раствора							
	Cu(SO ₄), н				Ni(SO ₄), н			
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,1	0,2	0,3	0,4
	Сорбционная емкость, (мл/г)							
I	29,6	35,2	46,4	62,3	27,1	43,3	49,8	60,8
II	32,3	39,3	48,8	67,8	30,6	44,4	52,2	62,1
III	35,2	42,1	50,1	70,1	36,2	49,6	56,1	70,0
IV	27,9	37,2	46,2	61,2	30,2	43,5	50,6	60,7
V	29,6	39,6	48,4	64,3	34,2	50,7	54,3	68,7

Примечание. Время сорбции 6 суток

Вероятно, причиной повышения сорбционной емкости модифицированных полиэфирных нитей является образование тонкой пленки на

поверхности моноволокон, которая сорбирует ионы металлов за счет образования комплексных соединений.

Таким образом, авторами установлено, что предлагаемые пропиточные составы могут широко применяться для получения полиэфирных нитей с улучшенным комплексом свойств, а именно: повышенной сорбционной емкостью, водопоглощением, гигроскопичностью, улучшенными физико-механическими показателями, что расширит области их применения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зверев, М. П. Хемосорбционные волокна / М. П. Зверев. – М.: Химия, 1981. – 191 с.
2. Иванова, А. С. Разработка водонабухающих полиэфирных нитей / А. С. Иванова, О. В. Головешкина, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, И. Я. Шиповский // Сб. тез. науч.-практ. конф. мол. ученых по направл. «Химия – наука будущего. Инновации в энергосбережении и энергоэффективности. Информ. технологии – локомотив инновац. Развития» в рамках молодеж. конгресса «Интеграция инноваций: регион. аспекты», 19–21 апр. 2012 г. / ВПИ (филиал) ВолгГТУ [и др.]. – Волгоград, 2012. – С. 24.
3. Иванова, А. С. Получение водонабухающих полиэфирных нитей [Электронный ресурс] / А. С. Иванова, О. В. Головешкина, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, И. Я. Шиповский // Сб. тез. студентов и молодых ученых г. Волжского: сб. матер. конф., май-июнь 2012 г. (профильные секции) / ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волжский, 2012. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – С. 39.
4. Головешкина, О. В. Водонабухающие полиэфирные нити [Электронный ресурс] / О. В. Головешкина, И. Я. Шиповский, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко // 12-я Научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава ВПИ (филиал) ВолгГТУ (г. Волжский, 30–31 янв. 2013 г.): сб. матер. / ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – С. 210.
5. Гринькова, Т. А. Полиэфирные нити с улучшенными сорбционными свойствами [Электронный ресурс] /

Т. А. Гринькова, Н. А. Кейбал, И. Я. Шиповский, С. Н. Бондаренко, О. В. Головешкина // 19-я Межвуз. научно-практич. конф. молодых ученых и студентов г. Волжского, 27–31 мая 2013 г. : сб. матер. профильных секций конф. / ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – С. 26.

REFERENCES

1. Zverev, M. P. Xemosorbcionnye volokna M.: Ximija, 1981. - 191 s.
2. Razrabotka vodonabuxajuwx poliehfirnyx nitej / A.S. Ivanova, O.V. Goloveshkina, N.A. Kejbal, S.N. Bondarenko, I.Ja. Shipovskij // Sb. tez. nauch.-prakt. konf. mol. uchjonyx po napravl.: Ximija – nauka buduwego. Innovacii v ehnergosberezenii i ehnergoehffektivnosti. Inform. texnologii – lokomotiv innovac. razvitija : v ramkax molodjozh. kongressa "Integracija innovacij: region. aspekty", 19-21 apr. 2012 g. / VPI (filial) VolgGTU [i dr.]. - Volgograd, 2012. - C. 24.
3. Poluchenie vodonabuxajuwx poliehfirnyx nitej [Ehlektronnyj resurs] / A.S. Ivanova, O.V. Goloveshkina, N.A. Kejbal, S.N. Bondarenko, I.Ja. Shipovskij // Sbornik tezisov studentov i molodyx uchjonyx g. Volzhskogo: sb. mater. konf., maj-ijunq 2012 g. (profilqnye sekcii) / VPI (filial) VolgGTU. - Volzhskij, 2012. - 1 ehlektron. opt. disk (CD-ROM). - C. 39.
4. Vodonabuxajuwx poliehfirnye niti [Ehlektronnyj resurs] / Goloveshkina O.V., Shipovskij I.Ja., Kejbal N.A., Bondarenko S.N. // 12-ja nauchno-prakticheskaja konferencija professorsko-prepodavatelqskogo sostava VPI (filial) VolgGTU (g. Volzhskij, 30-31 janv. 2013 g.): sb. mater. / VPI (filial) VolgGTU. - Volgograd, 2013. - 1 ehlektron. opt. disk (CD-ROM). - C. 210.
5. Poliehfirnye niti s uluchshennymi sorbcionnymi svojstvami [Ehlektronnyj resurs] / Grinqkova T.A., Kejbal N.A., Shipovskij I.Ja., Bondarenko S.N., Goloveshkina O.V. // 19-ja mezhvuzovskaja nauchno-prakticheskaja konferencija molodyx uchjonyx i studentov g. Volzhskogo, 27-31 maja 2013 g. sb. mater. profilqnyx sekcij konf. / VPI (filial) VolgGTU. - Volgograd, 2013. - 1 ehlektron. opt. disk (CD-ROM). - C. 26.

N. A. Keybal, V. F. Kablov, S. N. Bondarenko, O. V. Goloveshkina, D. G. Nazarova

DEVELOPMENT OF IMPREGNATING COMPOSITIONS BASED ON PHOSPHORUS BORON CONTAINING METHACRYLATE TO ENHANCE THE SORPTION PROPERTIES OF POLYESTER YARN

**Volzhsky Politechnical Institute (branch)
Volgograd State Technical University**

Abstract: Developed impregnating compositions based on phosphorous boron containing methacrylate, which can be widely used to obtain of polyester yarns with enhanced complex of the properties - a higher sorption capacity, water absorption, hygroscopicity, improved physical and mechanical properties that expand the range of their application.

Keywords: polyester yarn, hygroscopicity, sorption, impregnating compositions.

УДК 678.01

В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков, Н. В. Костенко, А. Г. Лапина
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СИНЕРГИЧЕСКИХ СИСТЕМ
АНТИПИРЕНОВ НА ОГНЕТЕПЛОСТОЙКОСТЬ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ*

Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета

E-mail: nov@volpi.ru

Развитие новой техники в настоящее время невозможно без использования полимерных материалов, в особенности материалов с пониженной горючестью. Трудносгораемые, а также сгораемые, но трудновоспламеняемые полимерные материалы находят применение в строительстве, в машиностроении, на транспорте, в космической технике. К огнестойкости конструкций из этих материалов предъявляются повышенные требования; они должны в течение достаточно длительного времени сохранять эксплуатационные свойства в экстремальных условиях. Для решения таких задач использование одного антипирена зачастую является недостаточным и поэтому становится актуальным применение синергических систем. В работе показана возможность использования синергических систем карбида кремния и терморасширяющегося графита для создания огнестойких эластомерных композиций.

Ключевые слова: эластомеры, резины, наполнители, модифицирующие добавки, огнестойкость.

Развитие современной промышленности требует увеличение температурного предела эксплуатации эластомерных материалов, в том числе для экстремальных условий в области термического разложения, что достигается использованием новых компонентов, обеспечивающих протекание физико-химических превращений, способствующих повышению их эксплуатационной стойкости.

В экстремальных условиях эксплуатации (при температурах вблизи и выше температуры работоспособности материала) функционально-активные наполнители могут играть стабилизирующую роль при температурном разрушении материала. В повышении эксплуатационной устойчивости важную роль играют добавки, меняющие свою структуру при внеш-

них воздействиях (слоистые, вспучивающиеся и т. п.) [1, 2].

Как показали ранее проведенные исследования [3–5], для решения поставленной задачи возможно использование высокодисперсных наполнителей, в том числе высокодисперсных карбидов кремния (КК). Также известно об уникальных огнеупорных свойствах терморасширяющегося графита (ТРГ). То есть использование в эластомерных композициях сочетания карбида кремния и ТРГ может представлять особый интерес.

Исследовано влияние комбинации КК-ТРГ на эксплуатационные свойства покрытий на основе каучуков общего назначения.

Характеристики используемого в работе карбида кремния представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики мелкодисперсного КК

Наименование материала	Зерновой состав					Содержание SiC
	+106 мкм	+75 мкм	+63 мкм	+53 мкм	+45 мкм	
F220	0 %	9 %	46 %	28 %	10 %	97 %

Резиновые смеси изготавливались по стандартной рецептуре на основе бутадиенстирольного каучука с серной вулканизирующей группой и с частичной заменой технического углерода на систему КК-ТРГ (табл. 2).

Кинетические параметры резиновых смесей определялись с помощью реометра «MDR 3000 Professional». Исследование показало, что вве-

дение рассматриваемой комбинации увеличивает индукционный период, но при этом практически не изменяет скорость вулканизации. Упруго-прочностные характеристики также сохраняются на заданном уровне, однако возрастает стойкость к термоокислительному старению (40–70 %) и на 39–62 % уменьшается скорость линейного горения (табл. 3).

© Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Кочетков В. Г., Костенко Н. В., Лапина А. Г., 2015

*Работа выполнена при поддержке проекта «Разработка модификаторов и функциональных наполнителей для огне-, теплозащитных полимерных материалов», выполняемого вузом в рамках государственного задания Минобрнауки России.

Таблица 2

Содержание наполнителя в исследуемых композициях

Наполнитель	Z-0	Z-1	Z-2	Z-3*
ТУ ПЗ24	40	30	30	30
Карбид кремния	–	10	10	10
Терморасширяющийся графит ТРГ 803	–	5	10	10

Примечание. В Z-3 5 масс.ч. ТРГ предварительно подвергалось микроволновому воздействию

Таблица 3

Свойства резиновых смесей и вулканизатов

Показатель	Z-0	Z-1	Z-2	Z-3
Условная прочность при растяжении (f_p), МПа	10,2	10,3	11,3	12,5
Относительное удлинение при разрыве ($\epsilon_{отн}$), %	560	490	540	590
Относительное остаточное удлинение после разрыва ($\epsilon_{ост}$), %	21	8	12	16
Изменение показателей после старения (100 °С x 72 час.), %:				
Δf_p	-45	-7,8	-27	-23
$\Delta \epsilon$	-69	-67	-72	-43
Скорость линейного горения, мм/мин	24,45	14,9	9,23	15,5
Время прогрева поверхности образца до 100 °С, с	119	90	120	130

Примечание. Режим вулканизации 145 °С, 30 мин

Для оценки огнестойкости определялась зависимость температуры на необогреваемой поверхности образца от времени воздействия открытого пламени плазматрона (рис. 1). На поверхности образца создавалась температура порядка 2000 °С. У опытных образцов увеличивается время прогрева (~9 %) и разрушение наступает при более высоких температурах (по сравнению с контрольным образцом).

При воздействии пламени горелки на контрольный образец практически не образуется коксовая шапка (рис. 2, а), а у образцов, содержащих КК и ТРГ (рис. 2, б, в) на поверхности образуется плотный и стойкий к пламени кокс, защищающий образец от горения.

В зависимости от содержания ТРГ меняется структура кокса: кокс становится более рыхлым и легким при его увеличении.

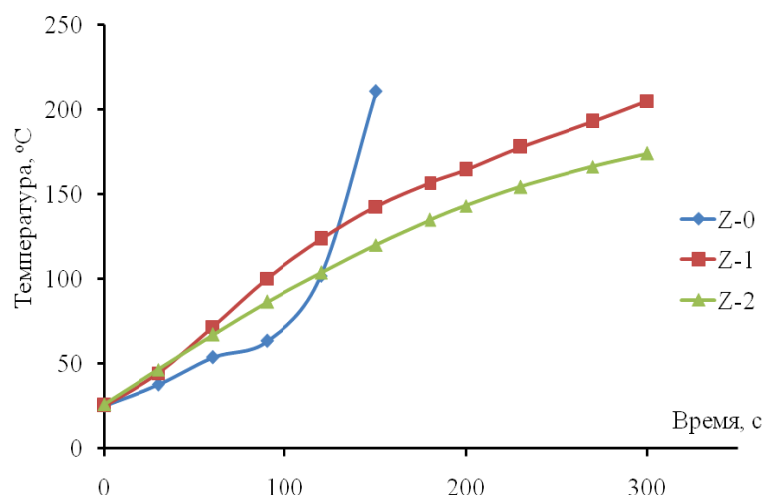


Рис. 1. Зависимость температуры на необогреваемой поверхности образца от времени нагрева



Рис. 2. Вид образца после прогрева в течение 3 минут:
а – контрольный образец; б – опытный образец Z-1; в – опытный образец Z-2

Дериватографические исследования изучаемых резиновых смесей, проводимые на дериватографе Q-1500D-V1326 в атмосфере воздуха, показали, что с увеличением содержания ТРГ увеличиваются температура потери 5 % массы и максимальная скорость потери массы

(табл. 4). Дополнительным положительным фактором является увеличение эндотермического эффекта при пиролизе и увеличение коксового остатка, что связано с повышенным коксообразованием.

Таблица 4

Термогравиметрические свойства исследуемых композиций

Показатель	Z-0	Z-1	Z-2	Z-3
Температура потери 5 % массы, °С	318	330	342	349
Температура потери 10 % массы, °С	408	425	429	434
Температура потери 50 % массы, °С	461	480	485	487
Температура макс. скорости потери массы, °С	458	460	479	465
Коксовое число, % (в воздухе)	22,13	25,61	27,35	30,18
Относительный эндотермический тепловой эффект, усл. ед.	1,00	1,05	1,11	1,14

Таким образом, проведенные исследования показали, что система КК-ТРГ может быть использована для эффективного повышения огнестойкости эластомерных материалов и их удешевления.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Каблов, В. Ф. Разработка и исследование огнетеплозащитных материалов для экстремальных условий эксплуатации / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков [и др.] // 24-й Симпозиум «Проблемы шин и резинордных композиций», Москва, 14–18 окт. 2013 г., ООО НТЦ «НИИШП» [и др.]. – М., 2013. – С. 42–46.
2. Каблов, В. Ф. Влияние наполнителя перлит на теплостойкость резин на основе этиленпропилендиенового каучука / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 3. – Режим доступа: URL: www.science-education.ru/109-9370.
3. Каблов, В. Ф. Теплозащитные покрытия, содержащие перлит / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Ко-

четков [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2012. – № 1. – С. 174.
4. Каблов, В. Ф. Исследование теплозащитных полимерных материалов, содержащих функциональные наполнители / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков, Н. В. Костенко // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 22 (149) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 65–68.
5. Каблов, В. Ф. Эластомерные материалы с микродисперсными отходами карбида кремния / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков [и др.] // Каучук и резина. – 2013. – № 6. – С. 8–10.
6. Раков, Э. Г. Разработки углеродных наноматериалов / Э. Г. Раков, В. В. Голубков, Хью Ван Нгуен // Вестник национального исследовательского ядерного университета «МИФИ». – 2012. – Т. 1, № 2. – С. 167–171.

REFERENZES

1. Kablov, V.F. Razrabotka i issledovanie ogeteplozawitnyx materialov dlja ehkstremlqnyx uslovij ehkspluatacii / V.F.Kablov, O.M.Novopoltseva, V.G.Kochetkov[i dr.] // 24-yj Simpozium «Problemy shin i rezinokordnyx kompozitov»

Moskva, 14-18 okt. 2013 g., ООО NTC «NIISHP» [i dr.]. - M., 2013. - s. 42-46

2. *Kablov, V.F.* Vlijanie napolnitelja perlit na teplostojkostj re-zin na osnove ehtilenpropilendienovogo kauchuka / V.F. Kablov, O.M. Novopoltseva, V.G. Kochetkov [i dr.] // *Sovremennye problemy nauki i obrazovanija*. - 2013. - № 3. - URL: www.science-education.ru/109-9370.

3. *Kablov, V.F.* Teplozawitnye pokrytija, sodержawie perlit / V.F. Kablov, O.M. Novopoltseva, V.G. Kochetkov [i dr.] // *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyx i fundamentalnyx issledowanij*. - 2012. - № 1. - S. 174.

4. *Kablov, V.F.* Investigation of heat protective polymeric

materials containing functional fillers / V.F. Kablov, O.M. Novopoltseva, V.G. Kochetkov, N.V. Kostenko // *Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo texniceskogo universiteta*. 2014. T. 22. № 13 (149). S. 65-68.

5. *Kablov, V.F.* Ehlastomernye materialy s mikrodispersnymi otxodami karbida kremnija / V.F. Kablov, O.M. Novopoltseva, V.G. Kochetkov [i dr.] // *Kauchuk i rezina* – 2013 - №6 – s. 8-10

6. *Rakov, Eh.G.* Razrabotki uglerodnyx nanomaterialov / Eh.G. Rakov, V.V. Golubkov, Xyu Van Nguen // *Vestnik nacionalnogo issledowatelq-skogo jadernogo universiteta "MIFI"*. - 2012. - T. 1, № 2. - S. 167-171.

V. F. Kablov, O. M. Novopoltseva, V. G. Kochetkov, N. V. Kostenko, A. G. Lapina

INVESTIGATION OF IMPACT OF SYNERGISTIC ANTI-PYRETIC SYSTEMS ON FLAME AND HEAT RESISTANCE OF RUBBER MIXTURES

Volzhsy Polytechnical Institute (branch) VSTU

Abstract. At present time, development of new technique is impossible without using polymer materials, especially materials with low flammability. Nonflammable and combustible, but hardly flammable polymer materials are used in construction, engineering, transport, space technology. For fire resistance of structures made of these materials increased requirements; they have a long enough time to save the operating properties under extreme conditions. To solve these problems using a flame retardant is often inadequate and therefore becomes topical application of synergistic systems. The use of synergistic systems of silicon carbide and intumescent graphite to create fire-resistant elastomeric compositions was shown.

Keywords: elastomers, rubbers, fillers, modifying additives, fire resistance.

УДК 678.01

В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков, М. А. Евченко

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ОГНЕСТОЙКОСТЬ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ*

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета

E-mail: nikol-kosten@yandex.ru

Развитие техники привело к созданию конструкций, эксплуатация которых связана с воздействием на них высоких температур. В этих условиях конструкционные материалы быстро утрачивают эксплуатационные свойства. Использование для защиты конструкций теплоогнезащитных материалов с низкими значениями тепло- и теплопроводности, с высокой теплоемкостью, создающих тепловой и температурный перепад между горячей рабочей средой и конструкцией за счет хороших теплофизических свойств, ограничено термоустойчивостью теплозащитных материалов. В работе показана возможность использования функционально активных наполнителей для создания эластомерных композиций. Рассмотрено их влияние на огнестойкость резин на основе каучуков общего назначения.

Ключевые слова: эластомеры, резины, наполнители, модифицирующие добавки, огнестойкость.

Изделия из эластомерных композиций применяются в ракетной, авиационной и морской технике, в том числе для конструкций специального назначения, работающих при экстремальных температурах. Поэтому особый интерес представляют композиционные полимерные материалы с термостойкостью выше 200 °С, изделия из которых могут длительное время

эксплуатироваться при повышенных температурах [1, 2].

Одним из перспективных направлений повышения термостойкости таких материалов является использование в составе эластомерных композиций слоистых вспучивающихся алюмосиликатов и высокодисперсных наполнителей [2, 3]. Однако введение их в состав эластомер-

© Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Кочетков В. Г., Евченко М. А., 2015

*Работа выполнена при поддержке проекта «Разработка модификаторов и функциональных наполнителей для огне-теплозащитных полимерных материалов», выполняемого вузом в рамках государственного задания Минобрнауки России.

ной композиции приводит к некоторому ухудшению ее физико-механических показателей, таких как условная прочность при разрыве, напряжения при заданных деформациях. Данный недостаток может быть устранен модификацией таких наполнителей, позволяющей улучшить их распределение и повысить сродство к эластомеру.

Целью исследования является повышение огнетеплостойкости эластомерных материалов на основе различных каучуков общего назначения путем модификации микродисперсных

алюмосиликатных наполнителей.

Модификация алюмосиликатного наполнителя проводилась элементоорганическим (ММА1), аминосодержащим (ММА2) и гидроксилсодержащими (ММА3 и ММА4) соединениями с последующей термообработкой.

Резиновые смеси изготавливались по стандартной рецептуре на основе бутадиен-стирольного каучука СКМС-30 АРКМ 15 с серной вулканизирующей группой. Содержание наполнителей приведено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание наполнителя в резиновой смеси

Наполнитель	Дозировка, масс.ч на 100 масс частей каучука				
	Контрольный	ММА1	ММА2	ММА3	ММА4
ТУ П324	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
ММА	–	10,00	10,00	10,00	10,00

Ранее авторами [3–5] было установлено, что оптимальное содержание подобных алюмосиликатных наполнителей составляет 10 масс.ч. на 100 масс. ч. каучука.

Кинетические параметры резиновых смесей определялись с помощью реометра «MDR 3000 Professional».

Введение в состав резиновой смеси ММА практически не влияет на кинетику вулканизации, при незначительном увеличении индукционного периода (табл. 2) и позволяет сохранить физико-механические свойства на заданном уровне (табл. 3).

Таблица 2

Вулканизационные характеристики резиновых смесей

Показатель	Контрольный	ММА 1	ММА 2	ММА 3	ММА 4
Минимальный крутящий момент (M_{min}), Н·м	1,23	1,46	1,25	1,32	1,30
Максимальный крутящий момент (M_{max}), Н·м	9,24	7,39	9,20	9,41	9,17
Время начала вулканизации (τ_s), мин	2,83	3,31	3,31	4,02	3,54
Оптимальное время вулканизации (τ_{90}), мин	31,00	31,89	31,93	32,46	31,00
Показатель скорости вулканизации (R_v), мин ⁻¹	3,55	3,59	4,23	4,32	3,51

Примечание. Температура вулканизации 155 °С

Для оценки теплостойкости полученных вулканизатов определялась температура на необогреваемой поверхности образца при действии на него открытого пламени плазматрона. На поверхности создавалась температура порядка 2500 °С.

При воздействии пламени горелки на контрольный образец практически не образуется коксовая шапка (см. рисунок, а), а у образцов,

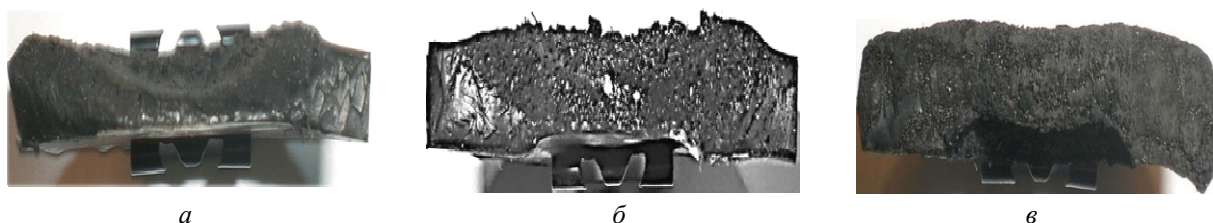
содержащих модифицированный алюмосиликатный наполнитель (см. рисунок, б, в), на поверхности образуется плотный и стойкий к пламени кокс, защищающий образец от горения.

В зависимости от используемого модифицирующего агента плотность коксового слоя и его количество меняется: в случае использования элементоорганического модификатора образуется более плотный слой.

Физико-механические и огнетеплозащитные свойства вулканизатов

Показатель	Контрольный	MMA1	MMA2	MMA3	MMA4
Условная прочность при растяжении (f_p), МПа	10,2	11,1	11,5	12,4	13,5
Относительное удлинение при разрыве ($\epsilon_{отн}$), %	560	637	410	510	520
Относительное остаточное удлинение после разрыва ($\epsilon_{ост}$), %	21	8	8	4	16
Твердость, ед.Шор А	59	45	50	51	60
Плотность, г/см ³	1,06	1,13	1,10	1,08	1,08
Скорость линейного горения, мм/мин	24,45	15,50	13,90	14,30	22,86
Время прогрева поверхности образца до 100 °С, с	119	120	130	150	172
Изменение показателей после старения (100 °С x 72 час.), %:					
Δf_p	-38	-23	-16	-13	-37
$\Delta \epsilon$	-60	-43	-32	-35	-57

Примечание. Режим вулканизации 155 °С x 40 мин



Изменения в структуре образца, после воздействия пламени горелки:
а – контрольный; б – MMA-1; в – MMA-2

Таким образом, исследования показали, что проведенная модификация алюмосиликатного наполнителя позволяет повысить его огнетеплозащитную эффективность.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Научные основы технологии, 2008. – 420 с.
2. Каблов, В. Ф. Исследование эластомерных материалов с микродисперсными отходами карбида кремния / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 4. – Режим доступа: URL: www.science-education.ru/110-9971
3. Каблов, В. Ф. Влияние наполнителя перлит на теплоустойчивость резин на основе этиленпропилендиенового каучука / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 3. – Режим доступа: URL: www.science-education.ru/109-9370
4. Каблов, В. Ф. Теплозащитные покрытия на полимерной основе, содержащие перлит / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева [и др.] // Сб. тез. науч.-практ. конф. мол. ученых по направл. «Химия – наука будущего. Инновации в энергосбережении и энергоэффективности. Информ. технологии – локомотив инновац. развития» в рамках молодеж. конгресса «Интеграция инноваций: регион.аспекты», 19–21 апр. 2012 г. / ВПИ (филиал) ВолгГТУ [и др.]. – Волгоград, 2012. – С. 25–26.

5. Каблов, В. Ф. Теплозащитные покрытия, содержащие перлит / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2012. – № 1. – С. 174–175.

REFERENCES

1. Gorenje, destrukcija i stabilizacija polimerov / Pod red. G.E. Zaikova – Spb: Nauchnye osnovy tehnologij, 2008 – 420 s.
2. Issledovanie ehlastomernyx materialov s mikrodispersnymi otkhodami karbida kremnija / Kablov V.F., Novopol'tseva O.M., Kochetkov V.G. [i dr.] // Sovremennye problemy nauki i obrazovanija. – 2013. – № 4; URL: www.science-education.ru/110-9971
3. Kablov V.F., Novopol'ceva O.M., Kochetkov V.G. Vlijanie napolnitelja perlit na teplostojkostq rezin na osnove ehhtilenpropilendienovogo kauchuka // Sovremennye problemy nauki i obrazovanija. – 2013. – № 3; URL: www.science-education.ru/109-9370
4. Kablov V. F., Novopol'tseva O. M. Teplozawitnye pokrytija na polimernoj osnove, so-dержawie perlit / V. F. Kablov, O. M. Novopol'ceva [i dr.] // Sb. tez. nauch.-prakt. konf. mol. uchjonyx po napravl.: Ximija – nauka buduwego. Innovacii v ehnergosberezhenii i ehner-goehffektivnosti. Inform. texnologii – lokomotiv innovac. razvitija: v ramkax molodjodz. kongressa "Integracija innovacij: region.aspekty", 19–21 apr. 2012 g. / VPI (filial) VolgGTU [i dr.]. – Volgograd, 2012. – С. 25-26.
5. Kablov V.F., Novopol'tseva O.M. Teplozawitnye pokrytija, sodержawie perlit /Kablov V. F., Novopol'ceva O.M., Kochetkov V.G. [i dr.] // Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyx i fundamentalnyx issledowanij. – 2012. – № 1. – С. 174-175.

V. F. Kablov, O. M. Novopol'tseva, V. G. Kochetkov, M. A. Evchenko
**INVESTIGATION OF MODIFIED ALUMINOSILICATE FILLERS
ON FIRE RESISTANCE ELASTOMER COMPOSITION**

Volzhsky Polytechnical Institute (branch) VSTU

Abstract. The development of technology has led to the creation of structures, operation of which is linked to exposure to extremely high temperatures. Under these conditions, structural materials quickly lose performance properties. The use of heat to protect structures fireproof materials with low values of thermal and thermal diffusivity, high heat capacity, creating heat and the temperature difference between the hot working environment and design due to good thermal properties, thermal stability is limited TLV. The paper illustrates the use of functionally active fillers to create elastomeric compositions. Examined their impact on the fire heat-resistant rubber based on general-purpose rubbers.

Keywords: elastomers, rubbers, fillers, modifying additives, fire resistance

УДК 665.939.57

*В. Ф. Каблов¹, Н. А. Кейбал¹, К. Ю. Руденко¹, А. О. Мотченко¹
Е. В. Харламов¹, В. А. Кумскова¹, А. Б. Гильман²*

**ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ
ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ
АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ КЛЕЕВЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА***

¹Волжский политехнический институт (филиал) ГОУ ВПО

«Волгоградский государственный технический университет»

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколова РАН

E-mail: kablov@volpi.ru

Исследования посвящены оценке влияния плазменной обработки волокнистых наполнителей на адгезионные свойства клеевых композиций на основе полихлоропренового каучука. Было установлено, что введение в клеевой состав волокнистых наполнителей, предварительно обработанных плазмой, улучшает адгезионные свойства указанных составов при склеивании резин.

Ключевые слова: наполнитель, волокно, адгезия, клеевая композиция, плазменная обработка.

Известно, что наполненные полимерные композиции обладают улучшенным комплексом свойств, что объясняется их повышенной активностью. Обладая большой свободной поверхностью, наполнители вступают в контакт с функциональными группами полимеров. При этом проявляются силы адгезии, обеспечивающие прочное соединение наполнителя с полимером [1].

Армированные материалы зачастую обладают анизотропией свойств, которая чаще всего зависит от расположения армирующего компонента в композиции и анизотропии самих волокон. Лучшими свойствами обладают хаотично наполненные композиционные материалы [2].

Без активации волокон их сцепление с матрицей в композиционных материалах является слабым. Необходимо повышать поверхностную энергию волокон. Активацию волокон можно осуществить обработкой неравновесной низко-

температурной плазмой, которая повышает поверхностную энергию, и тем самым активирует волокно [3].

Изменение поверхностных и физико-механических свойств волокон может быть обусловлено как удалением посторонних включений (созданием рельефа поверхности), упорядочиванием аморфной фазы и дополнительным структурированием, так и образованием швов и сглаживанием поверхности.

Кроме того, известно, что волокна, обработанные неравновесной низкотемпературной плазмой и являющиеся наполнителями для клеевых композиций, могут улучшить их адгезионные свойства за счет образования на волокнах активных функциональных групп.

Наиболее целесообразно использовать наполненные композиции при склеивании пористых, шероховатых материалов (например, эластомеров), для заполнения раковин, трещин и т. п. [4].

© Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., Руденко К. Ю., Мотченко А. О., Харламов Е. В., Кумскова В. А., Гильман А. Б., 2015

*Работа выполнена при поддержке проекта «Разработка модификаторов и функциональных наполнителей для огне-, теплозащитных полимерных материалов», выполняемого вузом в рамках государственного задания Минобрнауки России.

Целью данной работы являлось исследование влияния обработки волокнистых наполнителей низкотемпературной плазмой и их применение в клеевых композициях на основе полихлоропрена при склеивании эластомерных материалов.

Оценка прочности связи к вулканизированым резинам на основе полиизопренового (СКИ-3), этиленпропиленового (СКЭПТ-40), бутадиеннитрильного (СКН-18) и хлоропренового (ХК) каучуков проводилась с помощью клеевых составов на основе полихлоропрена серии 88 [5–6].

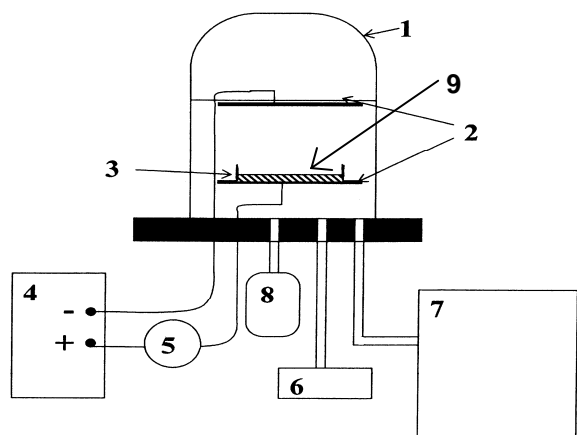


Рис. 1. Схема установки для модификации волокон в плазме: 1 – реакционная камера; 2 – электроды; 3 – сетка для намотки волокон; 4 – источник питания разряда; 5 – миллиамперметр; 6 – система напуска газа; 7 – форвакуумный насос; 8 – вакуумметр; 9 – обрабатываемые волокна

В качестве наполнителей для исследования адгезионных свойств клеевых композиций ис-

пользовались три вида измельченных волокон: полиамидные (23 КНТС – 187 текс) размером 1–3 мм, углеродные (полученные на основе поливинилспиртовых волокон) размером 2–3 мм, базальтовые (ТУ 5769-001-14361167-2006) размером 5–10 мкм.

Определение прочности крепления клеевого соединения методом сдвига по ГОСТ 14759-69 оценивали на полосках вулканизированных резин шириной 10 мм±1мм и толщиной 2 мм±0,1мм.

Модификацию волокон плазмой проводили с использованием метода обработки в тлеющем низкочастотном разряде переменного тока (50 Гц). Схема установки представлена на рис. 1.

В вакуумную реакционную камеру (1) помещали специальный держатель электродов из тefлона, на котором крепились металлические электроды (2). В непосредственном контакте с нижним электродом располагали специальную металлическую рамку (3), на которую наматывали обрабатываемые волокна (9). Установку откачивали до давления 10^{-2} Па с помощью форвакуумного насоса (7), давление в реакционной камере контролировали с помощью вакуумметра (8). Затем проводили напуск очищенного воздуха через систему напуска (6) до давления 15–20 Па и подавали напряжение на электроды от источника переменного тока (4). Питание осуществляли от сети через повышающий трансформатор, ток частотой 50 Гц, величина тока 100 мА измерялась амперметром (5). Время обработки варьировали от 60 сек до 5 мин в зависимости от вида волокна [7].

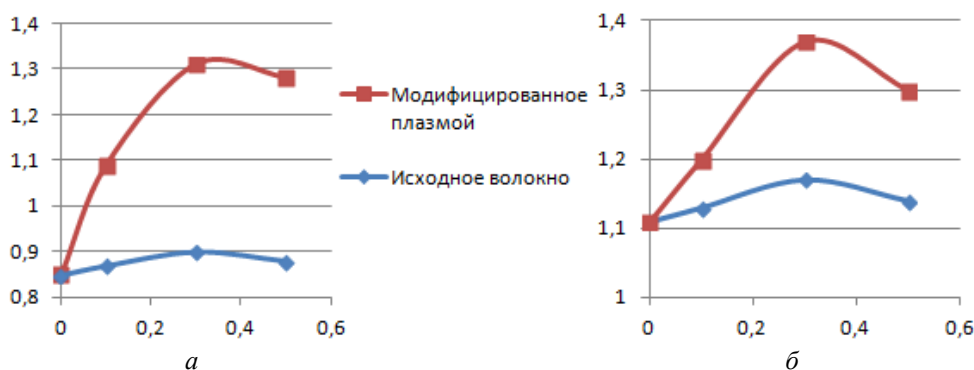


Рис. 2. Исследование влияния модификации плазмой углеродных волокон на адгезионные свойства клея 88-НТ при склеивании резин на основе СКН-18 (а) и ХК (б)

При определении влияния модификации плазмой волокнистых наполнителей на адгезионные свойства клеев серии 88 были выявлены следующие закономерности. Введение в указанные клеевые композиции волокнистых наполнителей, модифицированных плазмой в ко-

личествах 0,1–0,5 %, приводит к повышению прочности клеевого крепления резин.

Оценка влияния модификации плазмой углеродных волокон на адгезионные свойства клея 88НТ при склеивании резин на основе СКН-18 и ХК представлена на рис. 2.

Установлено (рис. 2), что модификация клеевого состава марки 88НТ углеродными волокнами, предварительно обработанными плазмой, приводит к увеличению прочности связи с резинами на основе СКН-18 и ХК в среднем в 1,5 раза.

В случае использования для модификации клея 88НТ обработанных плазмой базальтовых волокон (рис. 3), адгезионные свойства указанного состава при склеивании резин на основе СКН-18 и ХК возрастают на 30–40 %.

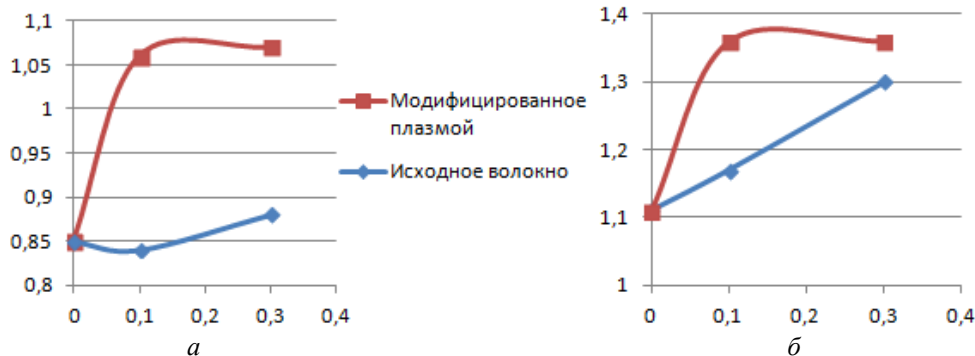


Рис. 3. Исследование влияния модификации плазмой базальтовых волокон на адгезионные свойства клея 88-НТ при склеивании резин на основе СКН-18 (а) и ХК (б)

При оценке влияния содержания полиамидных волокон, модифицированных плазмой на адгезионные свойства клея 88СА при склеива-

нии резин на основе СКИ-3 и СКЭПТ-40 установлено, что прочность клеевого крепления также значительно возрастает (рис. 4).



Рис. 4. Исследование влияния модификации плазмой полиамидных волокон на адгезионные свойства клея 88-СА при склеивании резин на основе СКИ-3 (а) и СКЭПТ-40 (б)

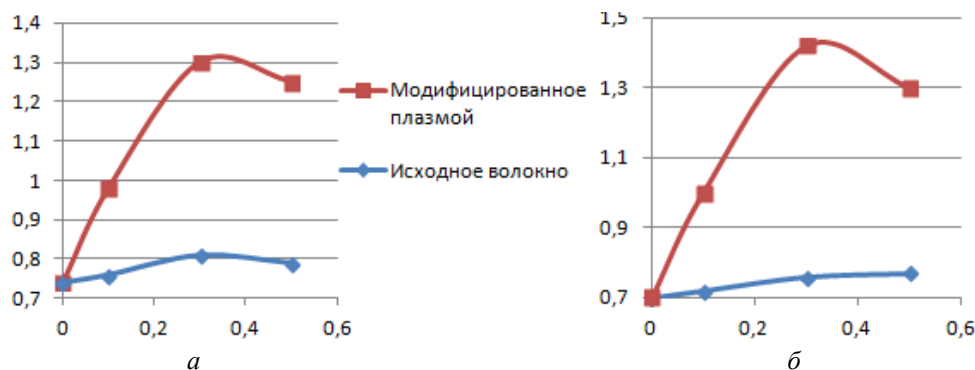


Рис. 5. Исследование влияния модификации плазмой углеродных волокон на адгезионные свойства клея 88-СА при склеивании резин на основе СКИ-3 (а) и СКЭПТ-40 (б)

Из рис. 5 видно, что модификация эластомерных клеевых составов марки 88 СА углеродными волокнами, обработанными плазмой, приводит к увеличению прочности при сдвиге в среднем в два раза.

Анализ экспериментальных исследований по влиянию плазменной модификации волокнистых наполнителей позволяет говорить, что плазменная модификация в технологии склеивания значительно увеличивает адгезионную

прочность клеевого соединения, это связано прежде всего с более равномерным распределением волокнистого наполнителя в клеевой пленке за счет увеличения смачиваемости модифицированных волокон. Кроме того, наблюдается увеличение поверхности контакта между наполненным адгезивом и субстратом, а также усиление взаимодействия с подложкой за счет образования на волокнах активных функциональных групп [8].

Таким образом, воздействие низкотемпературной плазмы является одним из наиболее перспективных и современных методов модификации поверхности материалов, в том числе волокнистых наполнителей, что позволяет существенно изменить свойства поверхности в широких пределах и значительно расширить области их использования [9].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хрулев, В. М. Синтетические клеи и мастики (применение в строительстве) / В. М. Хрулев; под ред. Д. А. Кардашова. – М.: Высшая школа, 1970. – 368 с.
2. Руденко, К. Ю. Модификация полихлоропреновых клеев наполнителями на основе различных волокон [Электронный ресурс] / К. Ю. Руденко, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, В. Ф. Каблов // 17-я Межвуз. научно-практич. конф. молодых ученых и студентов г. Волжского (Волжский, 25–26 мая 2011 г.): сб. матер. профильных секций конф. / ВПИ (филиал) ВолГТУ. – Волгоград, 2011. – 1 электрон.опт. диск (CD-ROM). – С. 29–30.
3. Корнева, Н. В. Разработка волокнистых полимерных композиционных материалов, армированных СВМПЭ-волокнами, тканями и неткаными материалами, обработанными неравновесной низкотемпературной плазмой: дис. ... д-ра техн. наук: 05.19.01 / Н. В. Корнева. – Казань, 2011. – 296 л.
4. Сергеева, Е. А. Влияние обработки неравновесной низкотемпературной плазмой на свойства текстильных кордов / Е. А. Сергеева, Л. А. Зенитова // Дизайн. Материалы. Технология. – № 3 (14). – С. 64–68.
5. Руденко, К. Ю. Модификация клеевых составов на основе полихлоропрена волокнистыми наполнителями / К. Ю. Руденко, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, В. Ф. Каблов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – № 12. – С. 21–23.
6. Руденко, К. Ю. Влияние армирования волокнистыми наполнителями клеев на основе полихлоропрена на адгезионные свойства / К. Ю. Руденко, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, В. Ф. Каблов // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2012. – № 4. – С. 39–43.

7. Абдуллина, В. Х. Плазменные методы активации поверхности полиолефиновых волокон / В. Х. Абдуллина, Р. С. Давлетбаев // Известия Самарского научного центра РАН. – 2010. – № 4. – С. 656–659.

8. Абдуллин, И. Ш. Применение низкотемпературной плазмы для совершенствования клеевых композиций обувной промышленности / И. Ш. Абдуллин, Л. Ю. Махоткина, Г. И. Гарипова // Сб. трудов 4-го Междунар. симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. – Иваново, 2005. – Т. 2. – С. 439–441.

9. Руденко, К. Ю. Исследование влияния плазменной обработки волокнистых наполнителей на адгезионные свойства клеев на основе полихлоропрена / К. Ю. Руденко, Е. С. Володина, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, В. Ф. Каблов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2014. – № 3. – С. 23–26.

REFERENCES

1. Khrulev V.M. Synthetic adhesives and mastics (used in construction), Ed. Doctor. techn. Sciences Kardashov D.A. - M.: High School, 1970 - 368 p.
2. Modification of polychloroprene adhesives fillers based on different fibers [electronic resource] / K.Y. Rudenko, N.A. Keybal, S.N. Bondarenko, V.F. Kablov // 17th Interuniversity scientific and practical conference of young scientists and students of the Volghskiy (Volghskiy, 25-26 May 2011): Collection materials profilynyh sections Conf. / VPI (branch) VSTU. - Volgograd, 2011. - 1 elektron.opt. disc (CD-ROM). - С. 29-30.
3. Kornev N.V. Development of fibrous polymer composite materials reinforced UHMWPE fiber, woven and nonwoven fabrics treated with low-temperature nonequilibrium plasma: dis. doctor techn. Sciences: 05.19.01 / Abdulin I.Sh. - Kazan, 2011. - 296 l.
4. Sergeeva E.A. Influence of nonequilibrium low-temperature plasma treatment on the properties of textile cords / E.A. Sergeeva, L.A. Zenitova // Design. Materials. The Technology. - № 3 (14). - S. 64-68.
5. Rudenko K.Y., N.A. Keybal, S.N. Bondarenko, V.F. Kablov Modification of adhesives based on polychloroprene fiberfill // Adhesives. Sealants. Technology, № 12, 2011, p. 21-23.
6. Rudenko K.Y., N.A. Keybal, S.N. Bondarenko, V.F. Kablov Influence of reinforcement fiberfill adhesives based on polychloroprene adhesive properties // Industrial production and use of elastomers, № 4, 2012, p. 39-43.
7. Abdullina V.H. Plasma surface activation methods polyolefin fibers / V.H. Abdullina, R.S. Davletbaev // Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. - 2010. - № 4. - with. 656-659.
8. Abdulin I.S., Makhotkina L.Y., Garipova G.I. The use of low-temperature plasma to improve the adhesive compositions shoe industry // Proceedings of the International Symposium on 4 Theoretical and Applied Plasma Chemistry, Ivanovo, 2005 T. 2 - pp. 439-441.
9. Rudenko K.Y., E.S. Volodina, N.A. Keybal, S.N. Bondarenko, V.F. Kablov Investigation of the effect of plasma treatment of fibrous fillers on the adhesive properties of adhesives based on polychloroprene // Adhesives. Sealants. Technology, № 3, 2014, p. 23-26.

V. F. Kablov¹, N. A. Keibal¹, K. Y. Rudenko¹, A. O. Motchenko¹
E. V. Kharlamov¹, V. A. Kumskova¹, A. B. Gilman²

APPLICATION OF PLASMA TREATMENT FOR MODIFICATION FIBROUS FILLERS IN ORDER TO IMPROVE THE ADHESIVE PROPERTIES OF ADHESIVE COMPOSITION BASED POLYCHLOROPRENE

¹Volzhsky Polytechnical Institute, branch of Volgograd State Technical University
²Institute of Synthetic Polymeric Materials N.S. Yenikolopov RAS

Abstract. Studies are dedicated to assessing the impact of the plasma treatment of fibrous fillers on the adhesive properties of the adhesive compositions based on polychloroprene rubber. It has been found that the introduction of the adhesive composition of fibrous fillers pretreated with a plasma to improve adhesion properties of these compositions for bonding rubbers.

Keywords: filler, fiber adhesion, the adhesive composition, the plasma treatment.

УДК 678.742

*Г. В. Медведев, М. А. Ваниев, О. О. Тужиков, А. А. Рыжкина, И. А. Новаков***РАЗРАБОТКА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
С ПОВЫШЕННОЙ АТМОСФЕРОСТОЙКОСТЬЮ***

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: vaniev@vstu.ru

На основе растворов высокомолекулярных уретановых каучуков марок СКУ-8А и СКУ-8ТБ, содержащих комбинацию полиизоцианата и триола в качестве сшивающей системы, впервые разработаны композиции для формирования финишного защитного слоя, обеспечивающего поверхности покрытия, полученного из олигомерного связующего диеновой природы, повышенную стойкость к термоокислительному, озонному и УФ-старению.

Ключевые слова: эластичные полиуретановые материалы, олигодиендиолы, уретановые каучуки, защитный слой, термоокислительная устойчивость, свето- и озоностойкость.

Эластичные полиуретановые материалы (ЭПУ) на основе олигодиендиолов благодаря гидролитической стойкости, хорошим низкотемпературным свойствам, высокой адгезии и другим ценным качествам находят все более широкое применение для устройства покрытий спортивного и гидроизоляционного назначения [1–3]. Вместе с тем из-за наличия двойных связей материалы на основе таких олигомеров обладают недостаточной термоокислительной стабильностью, стойкостью к УФ-излучению и озоностойкостью [4]. С течением времени это приводит к образованию трещин, поверхностному разрушению покрытия и последующему старению всего массива материала, протекающему по радикально-цепному механизму. В этой связи задача повышения озон- и УФ-стойкости, а также термоокислительной устойчивости ЭПУ на основе олигомеров диеновой природы является актуальной.

Цель работы заключалась в повышении атмосферостойкости полиуретановых материалов путем формирования поверхностного слоя из растворов насыщенных высокомолекулярных каучуков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ЭПУ получали с использованием олигомера ПДИ-1К (сополимер бутадиена с изопреном – соотношение мономеров 0,8:0,2; массовая доля гидроксильных групп 0,9 %; среднечисленная функциональность 1,8; содержание звеньев: 1,2- 32 %, 1,4-*цис* 34 %, 1,4-*транс* 34 %), а также Krasol LBH (продукт гомополимеризации бутадиена – массовая доля гидроксильных групп 1,0 %; среднечисленная функциональность 1,9; содержание звеньев: 1,2- 65 %, 1,4-*цис*

12,5 %, 1,4-*транс* 22,5 %; производитель «SAR-TOMER»). Молекулярная масса использованных олигомеров 3 200 и 3 000, соответственно.

Рецептура композиции включала, масс.ч.: олигомер – 100, мел – 150, влагопоглотитель – 10, стабилизатор – 1, ПАВ – 1,6, пигмент – 3, полиизоцианат (ПИЦ) – 6, глицерин – 1, катализатор – 0,1.

Защитный слой формировали из растворов насыщенных уретановых каучуков марок СКУ-8А (ТУ 38.103209-77) и СКУ-8ТБ (ТУ 38.103468-80). Сшивающей системой служила комбинация ПИЦ с глицерином. При выборе этих каучуков учитывали известные данные об их стойкости к световому и озонному воздействию, адгезионной активности [5], а также возможность получения из них технологичных растворов в этилацетате.

Озоностойкость исследовали на образцах, находящихся в напряженном состоянии. Концентрация озона составляла 10 мг/л при расходе газа 18 л/час [6].

Образцы облучали источником ультрафиолетового излучения ДРТ-400 в течение 24 часов с последующим определением изменения физико-механических свойств материала защитного слоя.

Индукционное время окисления (ИВО) фиксировали с помощью дифференциально-сканирующего калориметра теплового потока «Netzsch DSC 204 F1 Phoenix». Нагрев до температуры испытания осуществляли со скоростью 10 К/мин в условиях постоянной продувки аргоном. По достижении температуры испытания подача инертного газа прекращалась, начиналась подача кислорода со скоростью 50 мл/мин и регистрация сигнала ДСК [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты оценки озоностойкости образцов ЭПУ, полученных с использованием олигодиендиолов ПДИ-1К и Krasol LBH, приведены в таблице.

Сравнение данных таблицы показывает, что образцы ЭПУ на основе Krasol LBH обладают несколько лучшей озоностойкостью, чем материалы на основе ПДИ-1К. Это проявляется хоть и в незначительном, но более длительном про-

межутке времени до начала разрушения (114,2 и 109,8 секунд, соответственно). По-видимому, это связано с наличием в молекулах ПДИ-1К большего количества звеньев, присоединенных в положении 1,4-*цис* и 1,4-*транс*. Ранее в работе [8] показано, что материалы на основе олигодиендиолов с преимущественным содержанием винильных звеньев 1,2-присоединения характеризуются более высокой термоокислительной устойчивостью.

Данные испытаний ЭПУ на основе ПДИ-1К и Krasol LBH на озоностойкость

Показатель	Образец ЭПУ на основе ПДИ-1К	Образец ЭПУ на основе KrasolLBH
Напряжение в образце, МПа	0,78	0,80
Время релаксации, с	33,1	27,9
Время до начала разрушения, с	109,8	114,2
Общее время испытания, с	356,7	367,1

Примечание. Образцы ЭПУ содержали Irganox 1010 (пентаэритритолтетраakis(3-(3,5-ди-третбутил-4-гидроксифенил)пропионат) в количестве 0,9 масс.ч. в расчете на 100 масс.ч. олигомера.

Состояние поверхности образцов после озонного воздействия иллюстрируется фотографиями рис. 1.

Характер развившихся деструктивных процессов наглядно демонстрирует низкую озоностойкость материалов на основе использованных олигомеров диеновой природы. Наличие в композиции противостарителя Irganox 1010, эффективного в условиях термоокислительного старения, не обеспечивает необходи-

мую защиту от озонного воздействия. Следовательно, для повышения атмосферостойкости (имея в виду озонную составляющую) актуальна дополнительная защита поверхности ЭПУ. В этой связи предложен подход, заключающийся в формировании финишного защитного поверхностного слоя путем использования пленкообразующих на основе растворов насыщенных уретановых каучуков марок СКУ-8Аи СКУ-8ТБ.



а



б

Рис. 1. Состояние образцов ЭПУ на основе ПДИ-1К (а) и Krasol LBH (б) после воздействия озона

Объектом сравнения являлся пленкообразующий материал на основе одноупаковочной полиуретановой спрей-системы Stobielast S125, который в настоящее время широко используется для формирования финишного слоя спортивных покрытий.

Результаты сравнительной оценки термоокислительной устойчивости приведены на рис. 2.

Из представленных кривых ДСК следует, что образец на основе Stobielast обладает низкой термоокислительной устойчивостью (кри-

вая 1), поскольку участок, соответствующий индукционному времени окисления, не фикси-

руется. В условиях испытания практически сразу развивается термоокислительная деструкция.

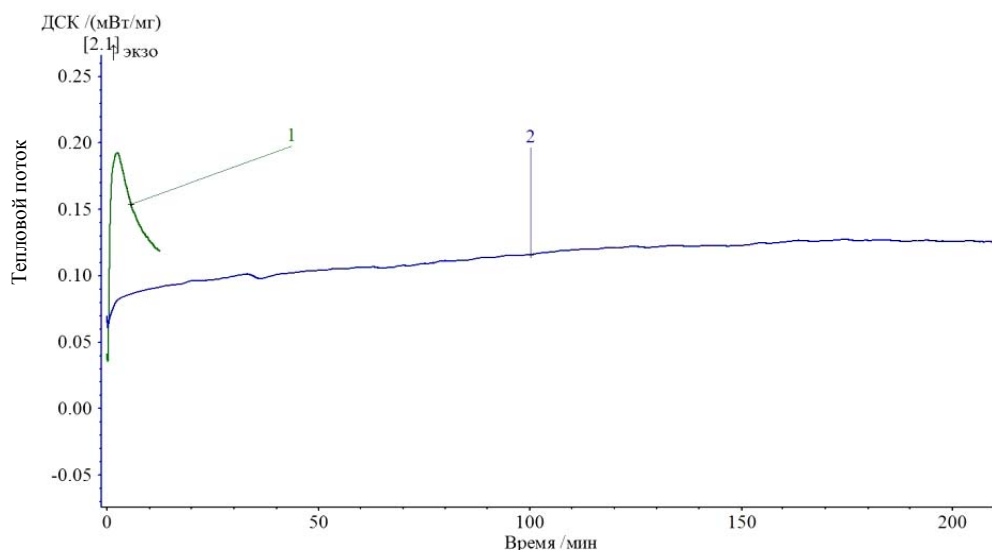
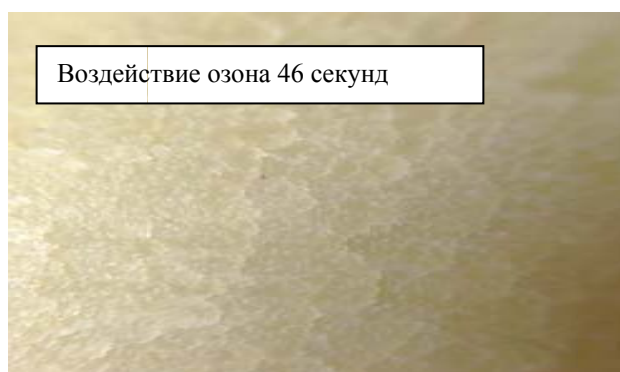


Рис. 2. Кривые ДСК пленкообразующего материала на основе StobielastS125 (1) и образца уретанового каучука СКУ-8ТБ (2). Режим измерения изотермический, 180 °С, ток кислорода 50 мл/мин

При этих же условиях для материала на основе уретанового каучука (кривая 2) экзотермический пик, свидетельствующий о протекании процесса окисления, не регистрируется даже по истечении более 200 минут. Это свидетельствует о высокой термоокислительной стабильности объекта и подтверждает целесообразность использования таких каучуков в основе композиции, предназначенной для формирования финишного защитного слоя.

Сравнительная оценка озоностойкости ЭПУ

без защитного слоя и образца, на поверхности которого был сформирован защитный слой из раствора каучука СКУ-8ТБ в этилацетате в присутствии сшивающей системы ПИЦ + глицерин, показала, что в первом случае по истечении 46 секунд воздействия озона поверхность характеризуется появлением большого количества микротрещин (рис. 3, а). Напротив, у образца с защитным слоем наличие таковых на поверхности не зафиксировано даже по истечении 900 секунд (рис. 3, б).



а



б

Рис. 3. Состояние поверхности образца ЭПУ на основе ПДИ-1К после воздействия озона: а – образец без защитного слоя; б – образец с защитным слоем из каучука СКУ-8ТБ

В работе установлено влияние состава сшивающей системы, базирующейся на комбинации ПИЦ с глицерином или этиленгликолем, а также типа уретанового каучука и его количества в растворе на свойства пленкообразующе-

го материала. В зависимости от этих факторов последний может обладать уровнем разрывной прочности 9–40 МПа, относительным удлинением при разрыве 100–650 %, твердостью 57–94 усл. ед. Шор А. Методом ИК-спектроскопии

подтверждено образование трехмерно-сшитой структуры. На основании полученных спектров было предположено, что сшивка происходит с участием NH-групп уретанового фрагмента макромолекулы каучука.

После термоокислительного старения сшитых пленок при 125 °С в течение 72 часов коэффициенты изменения прочности при растяжении (K_{σ}) и относительного удлинения при разрыве (K_{ϵ}) для лучших образцов на основе SKU-8TB находились в пределах $0,8 \div 1,0$. Материалы на основе SKU-8A характеризовались значениями: $K_{\sigma} = 0,9 \div 1,0$ и $K_{\epsilon} = 0,7 \div 0,8$.

После воздействия на образцы полного спектра испускания УФ-источника ДРТ-400 с расстояния 0,3 м в течение 24 часов зафиксированы следующие изменения коэффициентов: для образцов на основе SKU-8TB $K_{\sigma} = 0,9 \div 1,2$; $K_{\epsilon} = 0,8 \div 1,0$, а для материалов на основе SKU-8A $K_{\sigma} = 1,6 \div 1,8$; $K_{\epsilon} = 0,8 \div 1,0$.

Оценка уровня межслойной адгезии показала, что прочность связи при расслаивании составляет величину порядка 12 Н/см. Такой достаточно высокий уровень адгезии обеспечивается ввиду тождественности природы материала защитного слоя и материала-основы. Кроме того, не исключена возможность образования дополнительных связей на границе раздела за счет реакции уретанообразования с участием гидроксильных групп материала-основы с изоцианатными группами ПИЦ, входящими в состав пленкообразующей композиции.

Таким образом, совокупность полученных данных позволила установить, что использование растворных композиций на основе высокомолекулярных уретановых каучуков, содержащих в качестве сшивающей системы комбинацию полиизоцианата (10 – 14 масс.ч.) и триола (5–7 масс. ч.) в расчете на 100 масс. ч. каучука,

позволяет получать пленочные материалы с высокими физико-механическими свойствами, обладающими высокой стойкостью к термоокислительному, озонному и УФ-старению. Применение таких материалов эффективно для повышения атмосферостойкости поверхности эластичных полиуретановых покрытий на основе олигомерных связующих диеновой природы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Огрель, А. М.* Новые эластичные материалы для наливных покрытий / А. М. Огрель, В. В. Лукьяничев // Наука производству. – 2000. – № 1. – С. 36–39.
2. *Лукьяничев, В. В.* Изучение гидролитической стабильности полиэфируретанов / В. В. Лукьяничев, Д. В. Медведев, В. А. Навроцкий, В. А. Лукасик, Вик. П. Медведев // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. статей № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 2). – С. 82–86.
3. *Novakov, I. A.* Influence of hardener on physicochemical and dynamic properties of polyurethanes based on α,ω -di(2-hydroxypropyl)-polybutadiene Krasol LBH-3000 / I. A. Novakov, A. V. Nistratov, V. P. Medvedev, D. V. Pyl'nov, E. B. Myachina, V. A. Lukasik // Polymer Science Series D. – 2011; 4 (2): 78 – 84.
4. *Prisacariu, C.* Polyurethane Elastomers / C. Prisacariu. – Springer Vienna, 2011. – 255 p.
5. *Синягин, В. И.* Свойства вальцуемых уретановых каучуков и резин на их основе / В. И. Синягин. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1975. – 67 с.
6. *Тужиков, О. О.* «ТОМ-1000» – установка для определения озоностойкости промышленных вулканизатов и резинокордных композитов / О. О. Тужиков, С. В. Медников, В. Ф. Желтобрюхов, О. В. Ольшанский, Л. И. Инжинова // Проблемы шин и резинокордных композитов: сб. матер. Семнадцатого симпозиума, 16–20 октября 2006 г. / Науч.-техн. центр «НИИШП». – М. – 2006. – Т. 2. – С. 200–202.
7. ISO 11357-6 // Differential scanning calorimetry (DSC). Determination of oxidation induction time (isothermal OIT) and oxidation induction temperature (dynamic OIT).
8. *Украинская, С. И.* Новые полиуретановые эластомеры с улучшенными молекулярными характеристиками на основе олигобутадиендиолов: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.06 / Украинская Светлана Ивановна; Волгоградский государственный технический университет. – Волгоград, 2013. – 145 с.

G. V. Medvedev, M. A. Vaniev, O. O. Tuzhikof, A. A. Ryzhkina, I. A. Novakov

DEVELOPMENT OF POLYURETHANE MATERIALS WITH INCREASED WEATHER RESISTANCE

Volgograd State Technical University

Abstract. On the basis of solutions of high molecular weight urethane rubbers stamps SCU-8A and SCU-8TB containing a combination of polyisocyanate and Triol as cross-linking system, first developed compositions for forming protective finish layer providing the surface of the coating derived from oligomeric binder diene nature, improved resistance to oxidation, ozone and UV aging.

Keywords: elastic polyurethane materials, oligodiendiols, urethane rubbers, the protective layer, thermal-oxidative stability, light and ozone resistance

УДК 541.183.12

*К. М. Фотина, С. С. Дрябина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков***ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛОКУЛИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ***

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: s_dryabina@vstu.ru

В работе были исследованы закономерности процесса флокуляции с использованием бинарных композиций на основе синтетических и природных полиэлектролитов в различных соотношениях в условиях модельной водной каолиновой дисперсии. Методами оптической микроскопии и турбидиметрии были определены параметры образующихся флокулов и скорости седиментации. Было выявлено повышение скорости седиментации на 20–40 % при использовании смесей с хитозаном. Исследование дзета-потенциала указывает на значительный вклад механизма нейтрализации на процесс флокулообразования.

Ключевые слова: флокуляция, флокулянты, флокуляционная смесь, катионные полиэлектролиты, полисахариды, хитозан, декстрин.

Процессы водоочистки и водоподготовки являются важными стадиями большинства технологических процессов и, как следствие, расширение ряда реагентов для регулирования устойчивости дисперсных систем является актуальной научной и прикладной задачей. В настоящее время известно эффективное применение многокомпонентных флокулирующих смесей на основе синтетических катионных полиэлектролитов, обладающих синергетическим эффектом вследствие термодинамической несовместимости компонентов смеси [1–5]. Однако использование таких систем, например, в пищевой и фармацевтической промышленности, в биотехнологии, ограничивается их токсичностью и устойчивостью к биологической деструкции. Последнее предполагает поиск путей их утилизации после использования. Перспективным решением данного вопроса является использование природных полимеров во флокуляционной композиции, которые наряду с высокой реакционной активностью являются биоразлагаемыми и не токсичными, что позволит расширить области применения флокулянтов [6].

Особый интерес представляет изучение флокулирующей композиции с добавками хитозана и декстрина, обладающих уникальным комплексом свойств. Особое место производные хитозана занимают в процессах разделения дисперсий, изготовлении пленок и различных фильтрационных мембран, повышения качества бумаги, разработке нанокapsул для использования в медицинских целях, например, для адресной доставки лекарственных средств [7–11]. Декстрин широко используется в качестве стабилизатора, связующего компонента, а хорошая его растворимость позволяет использовать его в качестве сорбента активных компонентов красящих веществ в пищевой и текстильной промышленности.

В связи с этим особый интерес представляет изучение смесей природных полисахаридов с синтетическими катионными полиэлектролитами посредством исследования их совместной флокуляционной активности на противоположно заряженных дисперсиях.

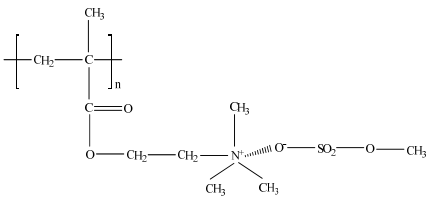
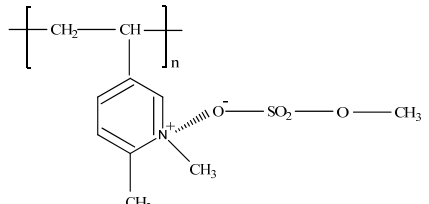
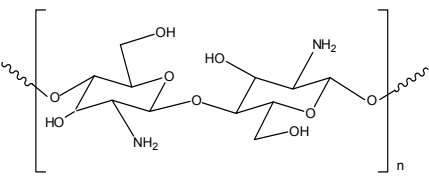
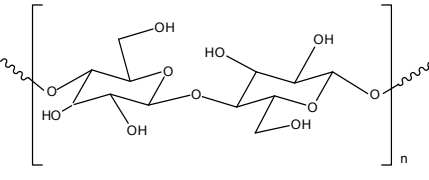
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали образцы катионных полиэлектролитов на основе поли-триметилметакрилоиламмонийметилсульфата, поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата и природных полимеров – хитозана и декстрина, характеристики которых представлены в табл. 1. Выбор объектов исследования обусловлен многочисленными исследованиями и подтвержденной эффективностью в процессах регулирования устойчивости дисперсных систем [1–3].

Образцы полимеров очищали посредством растворения в подходящем растворителе и последующим диализом в течение 3 суток в диализных мембранах MWCO 10000-15000 против дистиллированной воды. После завершения диализа образцы лиофильно сушили.

Растворы синтетических полиэлектролитов и декстрина готовили следующим образом: в сухой стеклянный стакан вносили навеску полимера, взвешенную на аналитических весах с точностью до 0,0001 г, добавляли дистиллированную воду в количестве, необходимом для получения раствора нужной концентрации. Далее раствор полиэлектролита перемешивали на магнитной мешалке с числом оборотов 50 об/мин в течение 2 часов. Для предотвращения испарения воды стакан накрывали полиэтиленовой пленкой. Раствор использовали на следующие сутки.

Объекты исследования

Обозначение	Формула	Молекулярная масса, млн	Электро-кинетический потенциал мВ
K1		1.24	$\zeta = +55$
K2		2	$\zeta = +35$
Хитозан		0.074 СД=72 %	$\zeta = +75$
Декстрин		0.1	$\zeta = -3 \div +2$

Перед приготовлением раствора его оставляли набухать в дистиллированной воде в течение 24 часов, затем добавляли ледяную уксусную кислоту для получения 1 %-ного раствора.

Для приготовления смесей полиэлектролитов смешивали растворы индивидуальных полиэлектролитов необходимой концентрации в различных соотношениях. Растворы исследовали через сутки.

Эффективность выбранных полиэлектролитов и композиций на их основе исследовалась на модельной суспензии каолина марки КСД со средним диаметром частиц 15 мкм, который представляет собой вид белой глины, состоящий из оксидов кремния (30–70 %) и алюминия (10–40 %). Частицы каолина имеют преимущественно отрицательный заряд ($\zeta = -11$ мВ), что обусловлено наличием силанольных групп в поверхностном слое.

Суспензию каолина готовили за 1 сутки до проведения измерений для равновесного набухания частиц, концентрация дисперсной фазы

в суспензии составляла 0,8 % (масс). Перед проведением анализа суспензию перемешивали с целью равномерного распределения частиц.

Исследования флокулирующей активности композиций на основе синтетического и природного полиэлектролита проводились методами оптической микроскопии (ОМ), турбидиметрии и микроэлектрофореза.

Методом ОМ с использованием расчетного микроскопического комплекса на базе стереомикроскопа были определены основные дисперсионные характеристики – степени агрегации α_s и полидисперсности K_n каолиновой суспензии с добавками флокулирующих композиций (рис. 1). Расчет дисперсионных характеристик вели по формулам, представленным в [12].

Скорость флокуляции V_s полученных полимеросодержащих суспензий определяли по кинетическим кривым изменения оптической плотности (D) и вычисляли по формуле:

$$V_s = \left(-\frac{dD}{d\tau} \right)_{\tau \rightarrow 0}$$

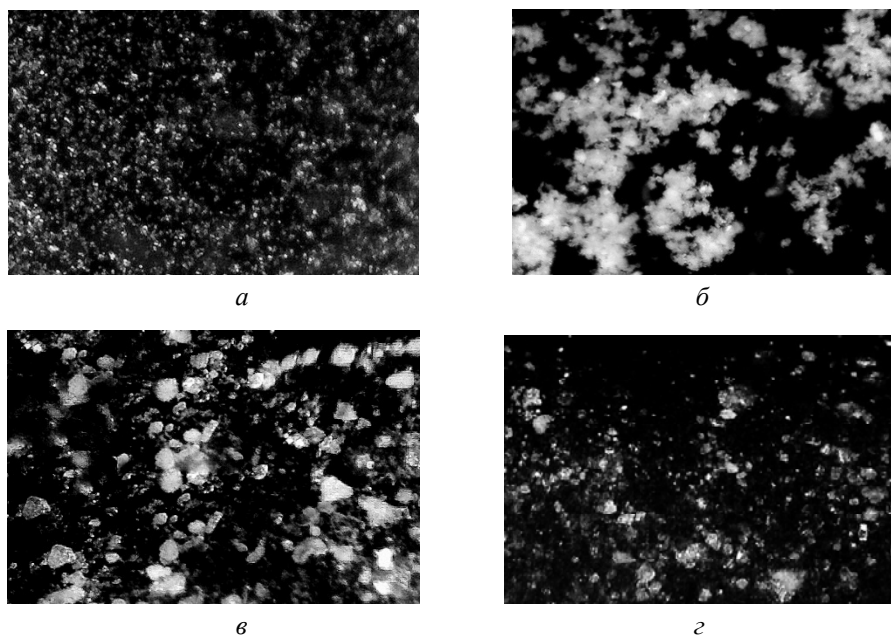


Рис. 1. Суспензия каолина под микроскопом. Масштаб 1:100:
 а – суспензия каолина без флокулянта; б – суспензия каолина с добавлением К1+К2;
 в – суспензия каолина с добавлением декстрина; г – суспензия каолина с добавлением хитозана

Дзета-потенциал определяли методом микроэлектрофореза с помощью прибора «Photocor Compact Z» фирмы «Photocor» в кварцевых кюветах при следующих условиях: температура – 25 °С, длина волны – 654 нм, угол рассеяния – 20°, исходная мощность излучения лазера – 25 мВт, эффективная величина поля – 15 В/см, режим измерения – PALS (Phase analysis light scattering) в соответствии с теоретической моделью Смолуховского с использованием золотого электрода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В зависимости от плотности заряда, молекулярной массы, природы флокулянта, а также при-

роды дисперсии агрегация коллоидных частиц может происходить в результате нейтрализации заряда или образования противоположно заряженных мозаичных структур на поверхности частиц и в результате адсорбции одной полимерной молекулы на нескольких частицах дисперсии с образованием так называемых полимерных мостиков. Понимание механизма дестабилизации коллоидных систем необходимо при выборе наиболее подходящего флокулянта и условий его применения с тем, чтобы реализовались те преимущества (высокая эффективность при низком расходе), которые потенциально предоставляет метод флокуляционной очистки.

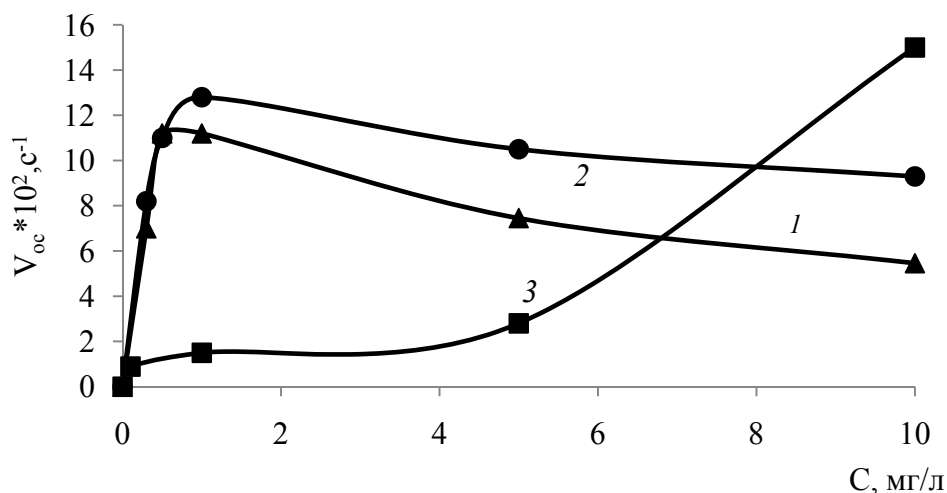


Рис. 2. Зависимость скорости осаждения флокул от концентрации флокулянта:
 1 – К1; 2 – К2; 3 – хитозан

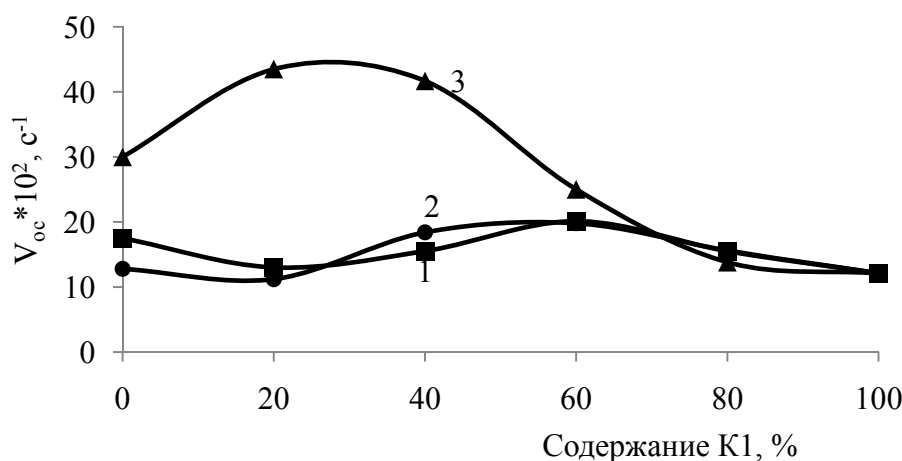


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения флокул от соотношения компонентов флокулирующей композиции. Оптимальная концентрация композиции $C_{опт}=1$ мг/л. Второй компонент композиции: 1 – хитозан; 2 – К2; 3 – декстрин

Важными характеристиками флокуляционной активности полиэлектролитов или композиций на их основе являются концентрационные зависимости, позволяющие выявить оптимальную дозировку флокулянтов. Авторами были изучены концентрационные зависимости скорости седиментации каолиновой суспензии в присутствии индивидуальных полиэлектролитов (рис. 2), на основании которых была выбрана эффективная концентрация флокулянтов, равная 1 мг/л, которая использовалась при исследовании эффективности флокуляционных композиций полиэлектролитов (рис. 3).

Данные рис. 3 позволяют говорить о синергизме действия компонентов, который проявляется в увеличении скорости седиментации (для смеси К1-декстрина на всем интервале соотношений), а для смеси с хитозаном и К2 лишь при их содержании в смеси около 20–40 % масс. Однако в обоих случаях агрегация частиц дисперсной фазы невысока, по сравнению с использованием индивидуальных катионных полиэлектролитов (табл. 2), и высокая скорость обусловлена более плотной упаковкой первичных частиц (об этом говорят высокие значения плотности флокул).

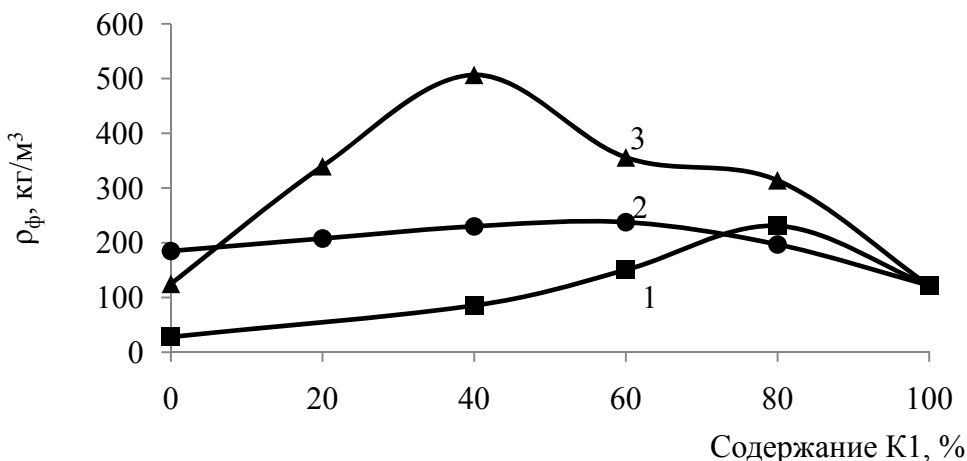


Рис. 4. Зависимость плотности флокул от соотношения компонентов флокулирующей композиции. Оптимальная концентрация композиции $C_{опт}=1$ мг/л. Второй компонент композиции: 1 – хитозан; 2 – К2; 3 – декстрин

Анализ концентрационных зависимостей плотности флокул $\rho_{ф}$ позволяет выявить особенности агрегации частиц в присутствии полиэлектролитов. Как видно из рис. 4, все полученные зависимости характеризуются положительным отклонением от аддитивных (расчетных) зависимостей на всем интервале составов.

Однако для смеси с хитозаном более плотные флокулы формируются при его содержании в смеси около 10–30 %. В свою очередь, для смеси К1-декстрина значительное повышение плотности флокул на всем исследуемом интервале соотношений говорит о реализации мостичного механизма флокулообразования.

Таблица 2

Основные гранулометрические характеристики модельной суспензии каолина в присутствии флокулирующих композиций. Первый компонент композиции – К1

Содержание второго компонента композиции, %	Степень полидисперсности K_n			Степень агрегации α_s		
	Хитозан	К2	Декстрин	Хитозан	К2	Декстрин
0	0,14			7,3		
20	0,39	0,19	0,174	1,5	6,0	1,8
40	0,12	0,172	0,067	7,17	8,2	3,37
60	0,31	0,3	0,11	2,09	4,88	5,54
80	0,09	0,21	0,07	5	7,96	6,22
100	0,13	0,28	0,308	4,27	7,4	1,35

Наблюдаемый синергетический эффект композиций на основе двух катионных полиэлектролитов также может быть обусловлен последовательным проявлением различных механизмов адсорбции компонентов флокулирующей смеси – механизма нейтрализации, благодаря большой плотности зарядов на поверхности полиэлектролитов, и последующего механизма мостикообразования. Необходимо отметить разницу К1 и К2 от хитозана и декстрина в молекулярных массах и величине поверхностного заряда. Оценить вклад нейтрализационного механизма позволяет зависимость дзета-потенциала от концентрации используемого флокулянта. Из рис. 5 видно, что уже при концентрации 0,1 мг/л для любого из трех флокулянтов наблюдается полная нейтрализация заряда поверхности дисперсной фазы. Кроме

этого, вследствие сложных пространственных структур природного полимера наблюдается конкурентная адсорбция полиэлектролитов и проявляются различные механизмы флокуляции. В случае двух катионных синтетических полиэлектролитов ранее [1–3] было доказано проявление синергизма вследствие термодинамической несовместимости полимеров, что определяет адсорбцию К1 и К2 за счет образования мостичных связей на нескольких коллоидных частицах с последующим поджатием адсорбированных макро клубков различной природы в общем объеме и локализацией положительного заряда внутри флокулы. При использовании хитозана, вероятно, происходит нейтрализация заряда с последующим мостичным механизмом флокуляции синтетическим полиэлектролитом.

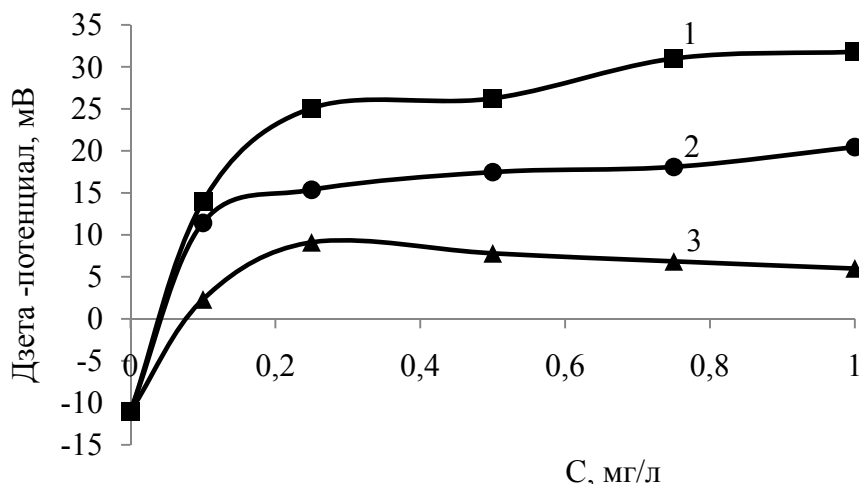


Рис. 5. Зависимости дзета-потенциала флокул при использовании индивидуальных флокулянтов: 1 – К1; 2 – К2; 3 – хитозан

Для подтверждения механизма протекания процесса флокуляции были проведены измерения электрокинетического потенциала обра-

зующихся флокул. Результаты исследования представлены на рис. 6.

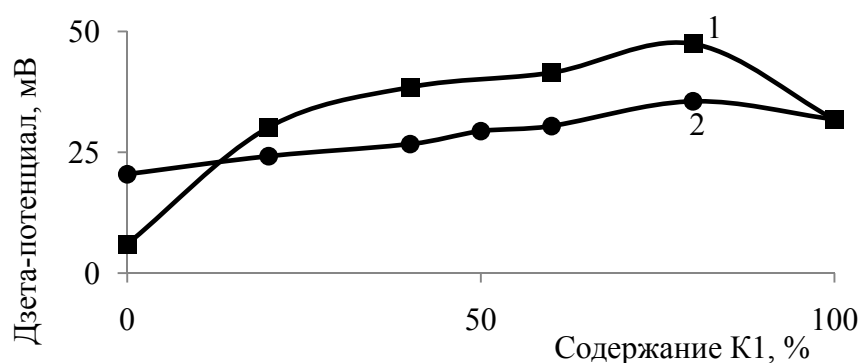


Рис. 6. Зависимость дзета-потенциала флокул от соотношения компонентов флокулирующей композиции. Оптимальная концентрация композиции $C_{\text{опт}}=1$ мг/л. Второй компонент композиции: 1 – хитозан; 2 – К2

Полученные кривые характеризуются значительным положительным отклонением от аддитивной зависимости для композиции на основе К1 и хитозана, что обусловлено высоким зарядом обеих полимерных молекул, и можно предположить снижение дозировки композиции без уменьшения эффекта флокуляции. Для случая двух синтетических полиэлектролитов К1 и К2 наблюдается зависимость, не так сильно отличающаяся от аддитивной. Это подтверждает ранее высказанное предположение о формировании агрегатов с частичным блокированием зарядов, что, однако, не влияет на эффективность флокуляции с позиций скорости осаждения, плотности флокул и полидисперсности.

Полученные результаты имеют большое значение для отработки технологических приемов получения новых биосовместимых и био-разлагаемых композиций на основе хитозана и синтетических полимеров.

Выводы

1. Полученные результаты флокуляционной активности композиций на основе природного и синтетического катионных полиэлектролитов свидетельствуют о синергизме по сравнению с индивидуальными полиэлектролитами. Так, скорость осаждения флокул возрастает на 30 % для композиций с хитозаном, на 20 % с декстрином и на 40 % для композиций двух синтетических катионных полиэлектролитов.

2. Исследование электрокинетического потенциала позволило определить проявление механизмов флокуляции при использовании композиции одноименно заряженных полимеров. В первую очередь происходит нейтрализация заряда, затем проявляется механизм мости-кообразования. Наблюдаемый синергетический эффект композиций на основе двух катионных полиэлектролитов может быть обусловлен про-

явлением термодинамической несовместимости полимеров, что способствует уплотнению флокул. Введение в композицию природного полисахарида, хитозана, сопровождается значительным увеличением величины поверхностного заряда каолиновых частиц; это свидетельствует о пространственном негибком строении, что затрудняет мости-кообразование и компактизацию флокул.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Новаков, И. А.* Закономерности флокуляции водных дисперсий бинарными композициями на основе катионных полиэлектролитов / И. А. Новаков [и др.] // Коллоидный журнал. – 2009. – № 10. – Т. 71. – С. 97–103.
2. *Дрябина, С. С.* Особенности формирования флокул и осадков в присутствии бинарной смеси полиэлектролитов / С. С. Дрябина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2005. – № 7. – Т. 78. – С. 1149–1153.
3. *Навроцкий, А. В.* Формирование флокул и осадков в присутствии катионных полиэлектролитов / А. В. Навроцкий, С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65. – № 3. – С. 368–373.
4. *Воробьев, П. Д.* Особенности формирования полиэлектролитных комплексов на основе полиакриламидных соединений в процессе флокуляции глинисто-солевых дисперсий / П. Д. Воробьев [и др.] // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69, №5. – С. 592–596.
5. *Palomino, D.* Comparison of two cationic polymeric flocculant architectures on the destabilization of negatively charged latex suspensions / D. Palomino, D. Hunkeler, S. Stoll // Polymer. – 2011. – № 4. – V. 52. – P. 1019–1026.
6. *Братская, С. Ю.* Полисахариды в процессах водоподготовки и переработки сточных вод различного состава / С. Ю. Братская [и др.] // Вестник ДВО РАН. – 2006. – № 5. – С. 47–56.
7. *Kim, Se-Kwon.* Chitin, chitosan, oligosaccharides and their derivatives: biological activities and applications / Se-Kwon Kim. – Boca Raton : CRC Press, Taylor&Francis Group, 2010. – 662 p.
8. *Muzzarelli, R. A. A.* Chitin handbook / R.A.A. Muzzarelli, M.G. Peter. – European Chitin Society. – Italy, Grot-tammare, 1997. – 528 p.
9. *Ying-Chien Chunga.* The removal of kaolinite suspensions by acid-soluble and water-soluble chitosans / Ying-Chien Chunga, Li-Chun Wub, Chih-Yu Chenc // Environmental Technology. – 2013. – Vol. 34, No. 3. – P. 283–288.

10. Пат. 2279405 Российская Федерация, МПК С 02 F 1/54. Способ очистки вод от нефтепродуктов / В.А. Авраменко [и др.]; Заявитель и патентообладатель Институт химии ДВО РАН, ООО «Техносорб». – № 2004125778/15; заявл. 23.08.2004; опубл. 10.07.2006; Бюл. № 19.

11. Пат. 2288771 Российская Федерация, МПК В 01 D 17/05. Способ разрушения стабилизированных эмульсий / В.А. Авраменко [и др.]; Заявитель и патентообладатель Институт химии ДВО РАН, ООО «Техносорб». – № 2005136561/04; заявл. 24.11.2005; опубл. 10.12.2006; Бюл. № 34.

12. *Навроцкий, А. В.* Изучение флокулирующего действия катионных полиэлектролитов методами дисперсионного анализа / А. В. Навроцкий, С. С. Дрябина, Ж. Н. Мальшева, С. М. Макеев // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – № 12. – С. 1940–1944.

REFERENCES

1. Regularities of flocculation of aqueous kaolinite dispersions with binary compositions of cationic polyelectrolytes / Novakov I.A. etc. // Colloid Journal. – 2009. – Т. 71. – № 1. – P. 97-103.

2. Flocculation and precipitation in the presence of binary polyelectrolytes / Dryabina S.S. etc. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2005. – Т. 78. – № 7. – P. 1149-1153.

3. Formation of flocs and sediments in the presence of cationic polyelectrolytes / Navrotskii A.V. etc. // Colloid Journal. – 2003. – Т. 65. – № 3. – P. 335-340.

4. Peculiarities of the formation of polyacrylamide compound-based polyelectrolyte complexes in the course of the flocculation of clay-salt dispersions / Vorob'ev P.D. etc. // ColloidJournal. – 2007. – Т. 69. – № 5. – P. 552-556

5. *Palomino, D.* Comparison of two cationic polymeric flocculant architectures on the destabilization of negatively charged latex suspensions / D. Palomino, D. Hunkeler, S. Stoll // Polymer. – 2011. – № 4. – V. 52. – P. 1019–1026.

6. Polysaccharides in treatment of drinking water and wastewaters of various compositions / Bratskaya S. Yu. // Bulletin of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences. – 2006. – №5. – P. 47-56.

7. *Kim, Se-Kwon* Chitin, chitosan, oligosaccharides and their derivatives : biological activities and applications / Se-Kwon Kim. – Boca Raton : CRC Press, Taylor&Francis-Group, 2010. – 662p.

8. *Muzzarelli, R. A. A.* Chitin handbook / R.A.A. Muzzarelli, M.G. Peter. – European Chitin Society. – Italy, Grot-tammare, 1997. – 528 p.

9. The removal of kaolinite suspensions by acid-soluble and water-soluble chitosans / Ying-Chien Chunga, Li-Chun Wub, Chih-Yu Chenc // Environmental Technology. – 2013. – Vol. 34, No. 3. – P. 283–288.

10. Пат. 2279405 Российская Федерация, МПК С 02 F 1/54. Способ очистки вод от нефтепродуктов / В.А. Авраменко [и др.]; Заявитель и патентообладатель Институт химии ДВО РАН, ООО «Техносорб». – № 2004125778/15; заявл. 23.08.2004; опубл. 10.07.2006; Бюл. № 19.

11. Пат. 2288771 Российская Федерация, МПК В 01 D 17/05. Способ разрушения стабилизированных эмульсий / В.А. Авраменко [и др.]; Заявитель и патентообладатель Институт химии ДВО РАН, ООО «Техносорб». – № 2005136561/04; заявл. 24.11.2005; опубл. 10.12.2006; Бюл. № 34.

12. A study of the flocculating action of cationic polyelectrolytes by dispersion analysis / Navrotskii A.V. etc. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2000. – Т. 73. – № 12. – P. 2029-2032.

K.M. Fotina, S.S. Dryabina, A.V. Navrotskiy, I.A. Novakov

STUDY OF FLOCCULATING ACTIVITY OF COMPOSITIONS BASED ON NATURAL AND SYNTHETIC CATIONIC POLYELECTROLYTES

Volgograd State Technical University

Abstract. In this paper, we have investigated patterns of flocculation using binary compositions based on synthetic and natural polyelectrolytes in different ratios using an aqueous kaolin dispersion. Floc formation parameters and sedimentation rates were determined by optical microscopy and turbidimetry. The increasing of the sedimentation rate was 20-40% for the chitosan blends. Zeta potential study indicates a significant contribution of the neutralization mechanism to the floc formation process.

Keywords: Flocculation, flocculants, flocculation mixture, cationic polyelectrolytes, polysaccharides, chitosan, dextran.

УДК 678.742.2 – 134.422.074

Г. В. Степанов, В. А. Навроцкий, А. Н. Гайдадин, А. С. Ермолин

ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: GeorgiyStepanov1990@gmail.com

Впервые получены термопластичные эластомеры (ТПЭ) на основе сополимера этилена с винилацетатом и хлорсульфированного полиэтилена. Определен показатель текучести расплава композитов. Проведен анализ прочности композитов, по сравнению с теоретическими значениями с учетом аддитивных вкладов.

Ключевые слова: термопластичные эластомеры, сополимер этилена с винилацетатом, хлорсульфированный полиэтилен.

Основным превосходством термопластичных эластомеров, по сравнению с вулканизатами, является возможность их переработки методами, характерными для термопластов [1]. Для реализации этого преимущества необходимо, чтобы реологические показатели расплава ТПЭ позволяли им перерабатываться литьевыми методами, в то время как в условиях эксплуатации материалы должны обладать высокими физико-механическими характеристиками.

Создание термопластичных эластомеров связано с проблемой совместимости полимеров, которая в большинстве случаев решается за счет использования приема компатибилизации [2]. Этот прием реализуется либо за счет введения третьего компонента, часть элементов которого имеет сродство к одной фазе, а остальные – ко второй, либо за счет введения в смесь реакционно активных веществ, создающих компатибилизирующий компонент *in situ* [2]. Реакционная компатибилизация дает лучшие результаты, нежели добавление третьего компонента, но резко снижает показатель текучести расплава [3] и, как следствие, ухудшает перерабатываемость материала.

Для снижения вязкости расплава термопла-

стичных эластомеров представляется целесообразным использовать компонент, дающий пластифицирующий эффект в условиях переработки. Так как в термопластичных эластомерах за реологию расплава отвечает в основном термопластичный компонент полимерной смеси, то, влияя на вязкость его расплава, можно регулировать вязкость расплава ТПЭ. С другой стороны, использование термопластичного компонента с регулируемой вязкостью расплава в качестве компатибилизатора может способствовать решению сразу двух задач: повышению совместимости основных полимерных компонентов и снижению вязкости расплава композиции.

Влияние на вязкость расплава термопласта оказывает строение макромолекул и температура фазового перехода. Примером такой закономерности являются сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА, сэвилен). Повышение содержания звеньев винилацетата (ВА) в сополимере приводит к изменению его свойств от термопласта к эластомеру [4]. При этом степень кристалличности существенно снижается (рис. 1), а при содержании ВА-звеньев более 45 % сополимер становится аморфным [5].

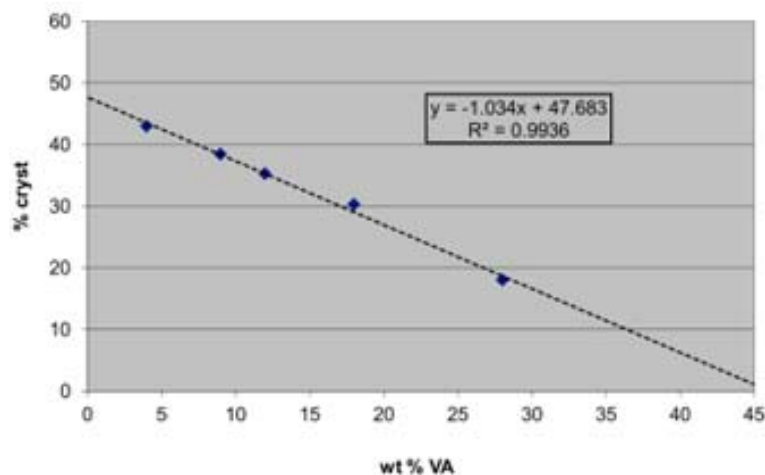


Рис. 1. Зависимость степени кристалличности сэвилена от содержания винилацетатных звеньев

Кроме того, можно предположить, что сополимер этилена с винилацетатом может выполнять функцию компатибилизатора за счет двойственности своей природы, связанной с содержанием ВА-звеньев в его макромолекуле.

Исходя из вышеизложенного, целью статьи является исследование реологических и физико-механических характеристик ТПЭ на основе сополимера этилена с винилацетатом и хлорсульфированного полиэтилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы: а) в качестве эластомера использовался хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ) марки TS-430 (производство компании TOSOH, Япония). Содержание хлора – 35 % масс., содержание серы – 1 % масс.;

б) полиэтилен высокого давления (ГОСТ 16337-77) и сополимеры этилена с винилацетатом (ТУ 6-05-1636-97) с содержанием винилацетатных звеньев (ВА) от 0 до 30 % масс. (из-

готовитель Россия).

В данной работе ПЭВД-10803-020 рассматривается как сополимер этилена с винилацета-

том, который не содержит ВА-звеньев.

Свойства используемых термопластов представлены в таблице.

Свойства сополимера этилена с винилацетатом

Полимеры	ПЭВД 10803-020	СЭВА 11308-075	СЭВА 11607-040	СЭВА 11507-070	СЭВА 12508-150
Обозначение	СЭВА-0	СЭВА-12	СЭВА-19	СЭВА-23	СЭВА-28
Содержание ВА, %	0	10-14	17-21	21-24	26-30
Показатель текучести расплава, г/10мин	2,0 ± 1,5 (190°)	5–10 (190°)	3–5,5 (190°)	4,5–10 (125°)	12–18 (190°)
Прочность, МПа	12,2	9,8	5,9	4,9	9
Относительное удлинение, %	550	600	650	600	600

Композиции готовили в высокоскоростном резиносмесителе типа «Брабендер» при температуре 150 °С и скорости вращения роторов 70 об/мин, продолжительность смешения составляла 10 мин. Соотношение сополимера этилена с винилацетатом и хлорсульфированного полиэтилена в полимерной смеси составляло 50:50 масс.ч.

Образцы получали методом литья под давлением на литьевой машине «WELBER 30D», оснащенной тремя зонами обогрева с объемом впрыска 30 см³ и усилием смыкания 30 кН, при температуре 150 °С и давлении впрыска 80 МПа.

Показатель текучести расплава композиций определяли на аппарате «ИИРТ-5М» при температуре 150 °С по ГОСТ 11645-73.

Деформационно-прочностные характеристики определялись на разрывной машине «ZwickiLine».

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реологические характеристики исследуемых термопластичных эластомеров оценивались по показателю текучести их расплава (ПТР), определяемому при температуре 150 °С. При этом необходимо учитывать, что более высокое значение ПТР соответствует более низкой вязкости.

Очевидным является предположение о том, что чем ниже вязкость расплава родительского термопласта, тем ниже вязкость композита. Этот факт подтверждается и для смесей сэвилена с хлорсульфированным полиэтиленом. Анализ экспериментальных данных показал увеличение показателя текучести расплава смесей с понижением вязкости расплава родительских термопластов (рис. 2).

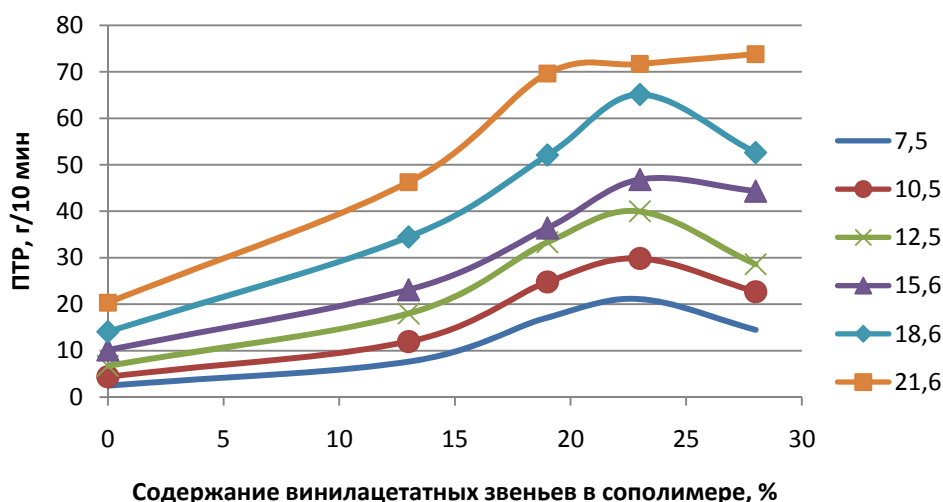


Рис. 2. Показатель текучести расплава композиций в зависимости от содержания ВА-звеньев в термопласте

Так, СЭВА-23 обладает наименьшей вязкостью расплава из представленных сополимеров, что обеспечивает наибольшее значение ПТР для ТПЭ на его основе. Низкое значение ПТР

композиции на основе СЭВА-0 связано со сравнительно низкой вязкостью расплава исходного термопласта.

Выявленная закономерность позволяет регу-

лизовать вязкость композиций за счет пластифицирующего эффекта расплава сополимера.

Как показывает практика рецептуростроения полимерных композитов, одновременно с понижением вязкости расплава могут изменяться и их деформационно-прочностные показатели. Как известно [6], прочностные показатели ТПЭ определяются термопластичной матрицей, повышение прочности исходного термопласта в большинстве случаев приводит к повышению прочности ТПЭ на его основе.

Анализ прочностных показателей ТПЭ на основе СЭВА/ХСПЭ показал, что прочность

композита с полиэтиленом (СЭВА-0) заметно превосходит прочность ТПЭ на основе сополимера. Это согласуется с прочностными характеристиками используемых термопластов (см. таблицу).

Неожиданным является отсутствие зависимости между прочностью родительского термопласта и смесового материала на его основе при использовании сэвиленов. При этом, как видно из рис. 3, значения прочности сополимеров этилена с винилацетатом различаются в 1,5–2 раза, в то время как прочность ТПЭ на их основе остается на одном уровне.

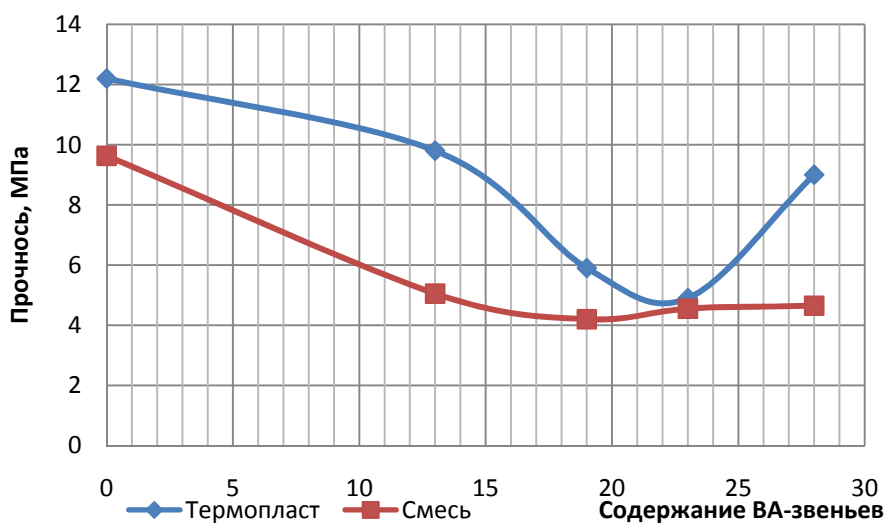


Рис. 3. Прочность смеси ХСПЭ-СЭВА и исходного термопласта

Характер различий экспериментальных и рассчитанных по аддитивным вкладам значений прочности изменяется не линейно (рис. 4).

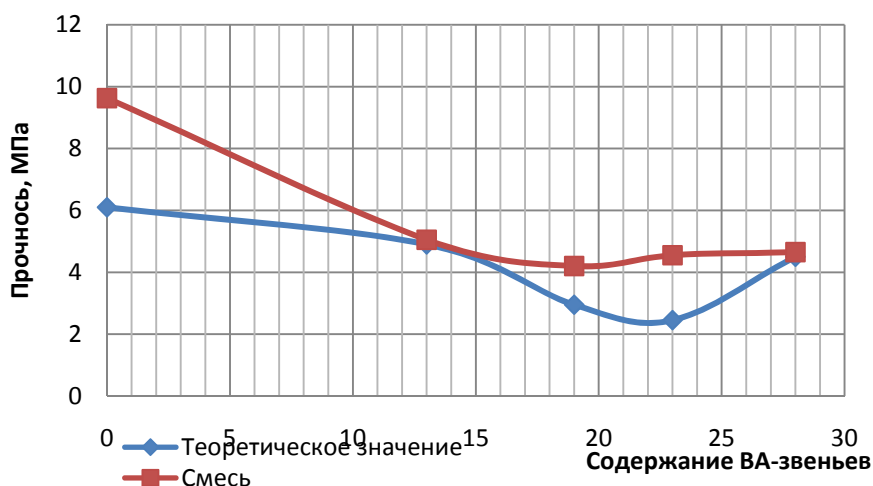


Рис. 4. Теоретически рассчитанная и экспериментально определенная прочность смеси ХСПЭ-СЭВА

Прочность композиции на основе СЭВА-23 превышает расчетное значение вдвое, а на основе полиэтилена и СЭВА-19 – в полтора раза.

Смеси на основе СЭВА-12 и СЭВА-28 синергии прочности не проявляют, так как различия в показателях теоретической и эксперимен-

тально определенной прочности составляют не более 2 %.

Таким образом, СЭВА-12 и СЭВА-28 не образуют эмерджентной системы с ХСПЭ, одним из важнейших признаков которой и является синергия ее компонентов [7]. Для эмерджентной системы характерно превосходство свойств над вкладами компонентов. Если же компози-

ция не образует единой системы, такого эффекта не наблюдается.

Аналогичная тенденция прослеживается для относительного удлинения ($\epsilon_{отн}$) композитов. Для родительских термопластов этот показатель колеблется в интервале 550–650 %, а для композиций на их основе различие в $\epsilon_{отн}$ составляет более 500 % (рис. 5).

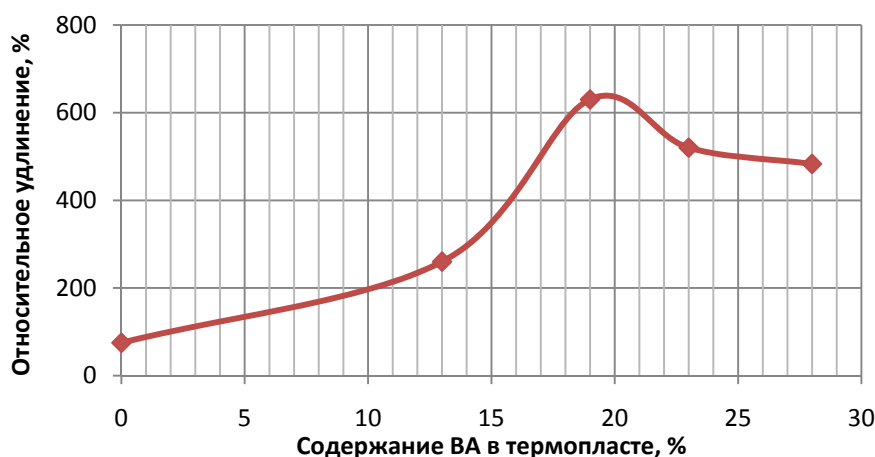


Рис. 5. Относительное удлинение композиций ХСПЭ-СЭВА

Изменение содержания ВА-звеньев до 13 % приводит к монотонному повышению $\epsilon_{отн}$. Дальнейший рост содержания полярных ВА-звеньев приводит к скачкообразному изменению $\epsilon_{отн}$. Так, для композиций на основе СЭВА-19 $\epsilon_{отн} = 610$ %, а для СЭВА-23 и СЭВА-28 относительное удлинение находится на уровне 500 %.

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что характеристики исследуемых композитов определяются присутствием ВА-звеньев в матрице ТПЭ и отличаются от свойств родительских полимеров. Вероятно, это связано с формированием особой макроструктуры композиций, обеспечивающей им признаки эмерджентной системы.

Таким образом, варьируя параметры термопластичной составляющей ТПЭ, можно решать проблемы совместимости и образования эмерджентной системы на основе смесей полимеров, улучшать перерабатываемость и эксплуатационные свойства композитов.

Выводы

1. Впервые синтезированы ТПЭ на основе сополимера этилена с винилацетатом и хлорсульфированного полиэтилена. Установлена прямая зависимость между вязкостью родительских термопластов и смесевых композиций на их основе, что позволяет регулировать ПТР

для переработки исследованных композиционных материалов.

2. Показаны отличия в характере изменения деформационно-прочностных характеристик композитов от свойств исходных полимеров. Так, для композиций ХСПЭ с СЭВА-12 и СЭВА-28 отличие значений экспериментальной прочности от расчетной не превышает 3 %, а для композитов на основе СЭВА-0, СЭВА-19 и СЭВА-23 превышение значения теоретической прочности составляет более 50 %.

3. Установлены области монотонного и скачкообразного изменения $\epsilon_{отн}$ в зависимости от содержания винилацетатных звеньев в матрице ТПЭ.

4. Выявлено, что эмерджентными свойствами обладают композиции на основе гомополимера этилена и сополимеров с содержанием ВА-звеньев ~19 % и ~23 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вольфсон, С. И. Динамически вулканизированные термоэластопласты: получение, переработка, свойства / С. И. Вольфсон. – М.: Наука, 2004. – 173 с.
2. Stelescu, M.-D. Physico-Mechanical Characteristics of Some EPDM/Plasticized PVC Blends / M.-D. Stelescu // Macromolecular symposia. – 2008. – № 263. – С. 70–77.
3. Utracki, L. A. Compatibilization of polymer blends / L. A. Utracki // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2002. – С. 1008–1015.

4. Коршак, В. В. Технология пластических масс / В. В. Коршак [и др.]. – М.: Химия, 1976. – 609 с.
5. Feldman, D. Polyvinyl chloride blends with ethylene-vinyl acetate copolymers / Feldman D., Rusu M. // European polymer journal. – 1974. – Т. 10. – С. 41–44.
6. Drobny, J. G. Handbook of Thermoplastic Elastomers / J. G. Drobny // Drobny Polymer Associates. – 2007. – 425 с.
7. Гайдадин, А. Н. Анализ формирования структуры термопластичных вулканизатов / А. Н. Гайдадин, В. А. Навроцкий, С. А. Сафронов, Г. В. Степанов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 22. – С. 178–181.
2. Stelescu, M.-D. Physico-Mechanical Characteristics of Some EPDM/Plasticized PVC Blends / M-D. Stelescu // Macromolecular symposia. – 2008. – № 263. – S. 70–77.
3. Utracki L. A. Compatibilization of polymer blends / L. A. Utracki // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2002, s. 1008–1015.
4. Tehnologija plasticheskih mass / V. V. Korshak [i dr.]. – М.: «Химия», 1976. – 609 с.
5. Feldman, D. Polyvinyl chloride blends with ethylene-vinyl acetate copolymers / Feldman D., Rusu M. // European polymer journal. – 1974. – т. 10, s. 41–44.
6. Handbook of Thermoplastic Elastomers / Jiri George Drobny // Drobny Polymer Associates, - 2007. – 425s.
7. Analiz formirovanija struktury termoplastichnyx vulkanizatorov / Gajdadin A.N., Navrockij V.A., Safronov S.A., Stepanov G.V. // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. - 2014. - T. 17, № 22. - s. 178-181.

REFERENZES

1. Volfson S. I. Dinamicheski vulkanizovannye termoeplastoplasty: poluchenie, pererabotka, svojstva / S. I. Volfson. – М.: Nauka, 2004. – 173 с.

G. V. Stepanov, V. A. Navrotskii, A. N. Gaidadin, A. S. Ermolin

**THERMOPLASTIC ELASTOMERS BASED ON COPOLYMERS
OF ETHYLENE WITH VINYL ACETATE**

Volgograd State Technical University

Abstract. Thermoplastic elastomers based on copolymers of ethylene with vinyl acetate and chlorosulfonated polyethylene were obtained. Melt flow index of obtained composites was determined. Analysis of physic - mechanical characteristics was made and compared with theoretical values.

Keywords: thermoplastic elastomers, copolymers of ethylene with vinyl acetate, chlorosulfonated polyethylene.

CONTENTS

I. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MONOMERS

<i>Popov Yu. V., Mokhov V. M., Bessey Itu Bessey</i> ABOUT PROCEEDING OF FISHER REARRANGEMENT DURING THE HYDROGENATION OF CYCLOHEXANONE PHENYLHYDRAZONE IN PRESENCE OF COLLOID NICKEL OR COPPER PARTICLES.....	5
<i>Popov Yu. V., Mokhov V. M., Budko I. I.</i> THE SYNTHESIS OF IMIDAZOLINES IN PRESENCE OF ULTRADISPERSED COPPER PARTICLES.....	9
<i>Rakhimov A. I., Miroshnichenko A. V., Vostrikova O. V.</i> SPECIFICITY OF CATALYTIC REACTION BETWEEN 2,2,3,3,4,4,5,5-OCTAFLUOROPENTYL CHLOROSULFITE AND ALCOHOLS.....	12
<i>Butov G. M., Burmistrov V. V., Popov O. A., Zubovich E. A.</i> SYNTHESIS OF DI(ADAMANTANE-2-YL)-CONTAINING MONOMERS FOR SUPRAMOLECULAR CYCLODEXTRIN POLYMERS.....	14
<i>Lysykh B. A., Butov G. M., Mokhov V. M.</i> SYNTHESIS OF 1-(1-ADAMANTYL)-1,2,4-TRIAZOLES.....	18
<i>Rakhimov A. I., Vostrikova O. V., Miroshnichenko A. V.</i> SPECIFICITY OF REACTION POLYFLUOROCHLOROSULFITES WITH CYCLOHEXANOL.....	22
<i>Novakov I. A., Orlinson B. S., Savelyev E. N., Evdokimov R. A., Potayonkova E. A., Pintya L. A.</i> INVESTIGATION OF THE 1-ADAMANTANOL AND ACETANILIDE INTERACTION IN TRIFLUOROACETIC ACID.....	24
<i>Popov Yu. V., Korchagina T. K., Lobasenko V. S., Efremova O. S.</i> SYNTHESIS OF COPPER CHELATES BASED ON 3-PHENOXYPHENYLACETIC 1,3-DIKETONES.....	27
<i>Khardina I. A., Aleynikova T. P.</i> THE PRIMARY OXIDATION PRODUCTS OF ADAMANTYLSUBSTITUTED PHENOLS.....	29
<i>Popov Yu. V., Dolgachev A. S., Shishkin E. V.</i> SYNTHESIS OF DIETHYLAMINOETHYL POTASSIUM XANTHATE.....	35
<i>Popov Yu. V., Mokhov V. M., Shcherbakova K. V.</i> THE SYNTHESIS OF SYMMETRICAL AND UNSYMMETRICAL DIALKYLAMINES DURING HYDROGENATION OF CARBONITRILES CATALYSED BY COLLOIDAL NICKEL.....	38
<i>Novakov I. A., Orlinson B. S., Brunilin R. V., Bakshaeva A. A., Gorokhova V. V.</i> USE OF THE WURTZ-GRIGNARD REACTION IN 3,3',4,4'-TETRAMETHYLBIPHENYL SYNTHESIS.....	44

II. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF POLYMERS

<i>Kudashev S. V., Nistratov A. V., Arisova V. N., Danilenko T. I., Zheltobryukhov V. F., Shchurinova D. A.</i> STRUCTURE AND PROPERTIES OF FLUORINE-CONTAINING POLYESTER YARN, SUBJECTED TO AGEING IN CLIMATIC CHAMBER.....	48
<i>Medvedev V. P., Bashkatova A. A.</i> RHEOKINETICS OF SOLIDIFICATION OLIGOBUTADIENEDIOL NISSO PB G3000 BY POLYISOCYANATE WITH A LOW-MOLECULAR TRIOL.....	54
<i>Petryuk I. P., Gaidadin A. N., Kablov V. F., Novakov I. A.</i> FEATURES OF THE HIGH-TEMPERATURE AGING OF RUBBERS ON THE BASIS OF EPDM IN THE CONDITIONS OF LIMITED ACCESS OF OXYGEN OF AIR.....	61
<i>Poutchkov A. F., Kiba A. A., Spiridonova M. P.</i> THE POSSIBLE USE OF MOLECULAR COMPLEXES ϵ -KAPROLAKTAM - N-ISOPROPYL-N'-PHENYL-n-PHENYLENEDIAMINE TO STABILIZE THE RUBBERS.....	66

<i>Radchenko S. S., Radchenko F. S., Ozerin A. S., Krotikova O. A., Kolesnichenko E. V.</i> INTERACTION REGULARITY OF SODIUM POLYACRYLATE WITH SILVER IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS.....	70
<i>Rakhimova N. A., Medvedev V. P., Kurilenko T. A., Kuzmina M. A., Rakhimov A. I.</i> INFLUENCE OF SHUNGIT ON PROPERTIES OF COMPOSITION MATERIAL ON BASIS ISOPREN AND BUTADIEN COPOLIMER.....	73
<i>Keybal N. A., Kablov V. F., Bondarenko S. N., Goloveshkina O. V., Nazarova D. G.</i> DEVELOPMENT OF IMPREGNATING COMPOSITIONS BASED ON PHOSPHORUS BORON CONTAINING METHACRYLATE TO ENHANCE THE SORPTION PROPERTIES OF POLYESTER YARN.....	76
<i>Kablov V. F., Novopoltseva O. M., Kochetkov V. G., Kostenko N. V., Lapina A. G.</i> INVESTIGATION OF IMPACT OF SYNERGISTIC ANTI-PYRETIC SYSTEMS TO FLAME AND HEAT RESISTANCE OF RUBBER MIXTURES.....	81
<i>Kablov V. F., Novopoltseva O. M., Kochetkov V. G., Evchenko M. A.</i> INVESTIGATION OF MODIFIED ALUMINOSILICATE FILLERS ON FIRE RESISTANCE ELASTOMER COMPOSITION.....	84
<i>Kablov V. F., Keibal N. A., Rudenko K. Y., Motchenko A. O., Kharlamov E. V., Kumskova V. A., Gilman A. B.</i> APPLICATION OF PLASMA TREATMENT FOR MODIFICATION FIBROUS FILLERS IN ORDER TO IMPROVE THE ADHESIVE PROPERTIES OF ADHESIVE COMPOSITION BASED POLYCHLOROPRENE.....	87
<i>Medvedev G. V., Vaniev M. A., Tuzhikof O. O., Ryzhkina A. A., Novakov I. A.</i> DEVELOPMENT OF POLYURETHANE MATERIALS WITH INCREASED WEATHER RESISTANCE.....	91
<i>Fotina K. M., Dryabina S. S., Navrotskiy A. V., Novakov I. A.</i> STUDY OF FLOCCULATING ACTIVITY OF COMPOSITIONS BASED ON NATURAL AND SYNTHETIC CATIONIC POLYELECTROLYTES.....	95
<i>Stepanov G. V., Navrotskii V. A., Gaidadin A. N., Ermolin A. S.</i> THERMOPLASTIC ELASTOMERS BASED ON COPOLYMERS OF ETHYLENE WITH VINYL ACETATE.....	101
К сведению авторов.....	109

Редактор
Е. В. Кравцова

Компьютерная верстка:
Е. В. Макарова

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-61113 от 19 марта 2015 г.
Федеральной службы по надзору в сфере связи, информационных технологий
и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Адрес редакции и издателя: 400005, г. Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28.
Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ)
Телефон: гл. редактор – (8442) 24-80-00
E-mail: president@vstu.ru

Темплан 2015 г. Поз. № 87ж. Подписано в печать 14.05.2015 г. Формат 60 x 84 1/8.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл.-печ. л. 13,02. Уч.-изд. л. 14,11.

Тираж 150 экз. Заказ №

Оригинал-макет и электронная версия подготовлены РИО ИУНЛ ВолгГТУ

400005, г. Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28, корп. 7.

Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолгГТУ

400005, г. Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28, корп. 7.

В межвузовском сборнике научных статей «ИЗВЕСТИЯ ВОЛГОГРАДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА», серии «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» публикуются обзоры и статьи, содержащие результаты теоретических и экспериментальных исследований в области химии и технологии элементоорганических и каркасных соединений, а также полимеров и композитов на их основе.

ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

Материалы статьи должны предоставляться в двух видах: печатном (А4, 1 экземпляр) и электронном. На электронном носителе название файла должно содержать первые буквы (латинские) фамилии первого автора и цифру, если автор подает более одной статьи.

1. Текст статьи набирается в редакторе Word for Windows: шрифт Times New Roman, размер – 14, интервал – 1,5. 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 (в левом верхнем углу);
инициалы и фамилии авторов; при наличии авторов из нескольких организаций необходимо звездочками указать принадлежность каждого автора;

название статьи (прописными буквами);
наименование организации (или организаций).

E-mail;

краткая аннотация и ключевые слова на русском языке;

текст статьи (желательно придерживаться следующего порядка изложения материала: краткое введение, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, выводы);

библиографический список;

фамилии авторов, название статьи, название организации, краткая аннотация и ключевые слова – на английском языке.

При наборе использовать только автоматический перенос слов.

4. Таблицы располагаются в тексте статьи по месту и должны иметь порядковый номер (если их больше одной) и название. Сокращение слов в таблицах не допускается.

5. Рисунки располагаются в тексте статьи по месту и выполняются с использованием графических редакторов Excel, Corel Draw и др. Размер рисунка не должен быть более стандартного листа формата А4. Под каждым рисунком должен быть указан его номер (если рисунков более одного) и название рисунка.

6. Библиографический список 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 ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – 136 с.

Книга, выпущенная издающей организацией

Подлеснов, В. Н. Станочное оборудование автоматизированного производства. Кинетика станков : учеб. пособие / В. Н. Подлеснов; ВПИ. – Волгоград, 1982. – 86 с.

Методические указания

Кинетика химических реакций и химическое равновесие : метод. указания / Сост.: В. А. Майзель, С. Ф. Строкатова, Г. Н. Ильинова, Н. И. Литинская; ВолгГТУ. – Волгоград, 1993. – 21 с.

или:

Кинетика химических реакций и химическое равновесие : метод. указания / Сост.: В. А. Майзель [и др.]; ВолгГТУ. – Волгоград, 1993. – 21 с.

• Многотомное издание

издание в целом

Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров: в 2 т. Т. 1-2 / С. Брунауэр. – М. : Изд-во иностр. лит., 1948.

отдельный том

Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров. В 2 т. Т. 1 / С. Брунауэр. – М. : Изд-во иностр. лит., 1948. – 315 с.

• Описание диссертаций и авторефератов

Луус, Р. А. Исследование оборудования с пневмовакuumным приводом для захвата строительных изделий : дис. ... канд. техн. наук : 05.05.04 : защищена 09.11.82 / Р. А. Луус. – М., 1982. – 212 с.

Махтов, Б. Н. Разработка алгоритмов устройств для распознавания неоднозначных сообщений в системах автоматизированного обучения : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Б. Н. Махтов; ТАСУР. – Томск, 1994. – 24 с.

• Статьи из журнала

одного–трех авторов

Смагунова, А. Н. Способы оценки правильности результатов анализа / А. Н. Смагунова // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 52, № 10. – 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

Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди (II) фосфорсодержащими ионитами / В. Д. Копылова [и др.] // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56, № 4. – С. 899-902.

или:

Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди (II) фосфорсодержащими ионитами / В. Д. Копылова, А. И. Вальдман, Э. Т. Бойко, В. А. Сидоров // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56, № 4. – С. 899-902.

Определение полиароматических углеводов в объектах окружающей среды / Н. А. Клюев [и др.] // Аналитика и контроль. – 1999. – № 2. – С. 4-19.

или:

Определение полиароматических углеводов в объектах окружающей среды / Н. А. Клюев, Т. С. Чуранова, Е. И. Соболев, С. М. Петров // Аналитика и контроль. – 1999. – № 2. – С. 4-19.

Roux M.V., Temprado M., Jimnez P., Foces-Foces C., Notario R., Verevkin S.P., Liebman J.F.. Thermochemistry of 2,5-Thiophenedicarboxylic Acid // The Journal of Physical Chemistry A, V. 110, № 45, 2006, p. 12477-12483.

• *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*

Авдолькин, Ф. Н. Активизация самостоятельной работы студентов / Ф. Н. Авдолькин // Методы совершенствования учебно-воспитательного процесса в вузе : межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1984. – С. 3-5.

Фосфорилирование амбифункциональных тиазолидонов в твердой фазе / А. И. Гинак [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 59–61.

или:

Фосфорилирование амбифункциональных тиазолидонов в твердой фазе / А. И. Гинак, Д. В. Буровик, Е. Б. Аронова, М. В. Рутко // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 59–61.

• *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 ВИНТИ 27.05. 82, № 2641.

• *Отчет о научно-исследовательской работе*

Разработка контролирующих устройств : отчет о НИР / Томский ин-т АСУ и радиоэлектроники ; науч. рук. Ю. П. Шевелев. – Томск, 1989. – 280 с. – № ГР 01880062824. – Инв. № 02800062638.

Фамилии авторов, полное название книг и журналов приводятся на языке оригинала.

Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

7. Статья должна быть подписана всеми авторами.

8. 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.

9. Плата с аспирантов за публикацию рукописей не взимается.

Материалы направлять ответственному секретарю сборника по адресу:

400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, кафедра «Аналитической, физической химии и физико-химии полимеров»

и по e-mail: phanchem@vstu.ru.

Контактный телефон: (8442) 23-81-25.