

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  
*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»  
*Тхай Куанг Винь*, д-р философии, Институт информационных технологий (г. Ханой, Вьетнам)  
*Федянов Е. А.*, д-р техн. наук, проф. ВолгГТУ  
*Фролов В. А.*, д-р техн. наук, проф., «МАТИ – Российский государственный технологический университет  
им. К. Э. Циолковского (г. Москва, Россия)  
*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.

*Заурер Е. А.*, к.т.н., доц.

(ответственный секретарь).

Международный индекс журнала  
ISSN 1990-5297.

Журнал распространяется  
по подписке.

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

**Тел. издательства ВолгГТУ:**

(8442) 24-84-06

Факс (8442) 24-84-06

otr@vstu.ru

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

# № 7 (164) Октябрь 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

*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)

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

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

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

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

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

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

*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

# № 7 (164) October 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

- Алексанян К. В. 68  
 Базалюк Л. В. 100  
 Балакин В. М. 135, 162  
 Баркаускайте А. Ю. 115  
 Бекназаров Х. С. 47  
 Белова А. М. 173  
 Бережная В. Н. 82  
 Березин А. С. 125  
 Блинов А. А. 178  
 Богданова В. В. 165  
 Борангазиева А. К. 28  
 Борисова И. А. 75  
 Борукаев Т. А. 41  
 Бровко А. А. 100  
 Булгаков Б. И. 12  
 Бухрякова В. А. 44  
 Валетова Н. Б. 85  
 Вальцифер В. А. 64  
 Власова Н. П. 88  
 Вовк А. И. 59  
 Ворончихин В. Д. 111  
 Высоцкий В. В. 50  
 Вяселев О. М. 61  
 Галиханов М. Ф. 95  
 Галлямов А. А. 135  
 Гарашенко А. Н. 132  
 Гераськина Е. В. 85  
 Горенберг А. Я. 68  
 Грищенко В. К. 100  
 Давыдова В. Н. 115  
 Давыдова Г. И. 31  
 Дебердеев Р. Я. 95  
 Деревянко Д. И. 82  
 Джалилов А. Т. 175  
 Добровольская И. П. 125  
 Дьяченко В. С. 173  
 Ергожин Е. Е. 28  
 Жаворонок Е. С. 50, 54  
 Живаев А. А. 173  
 Замуруев О. В. 59  
 Захарова Н. А. 80  
 Иваненко С. Ю. 9  
 Индейкин Е. А. 80, 88  
 Истомина Т. С. 148  
 Каблов В. Ф. 71, 103, 132, 139, 173, 178  
 Кадыкова Ю. А. 16, 130  
 Карнаух Г. Е. 61  
 Карпунина Т. И. 75  
 Кейбал Н. А. 71, 103, 132, 139, 173, 178  
 Кирюхин А. М. 106  
 Кирюхин Д. П. 19  
 Кисельков Д. М. 64, 75  
 Кичигина Г. А. 19  
 Кнерельман Е. И. 31  
 Кобец О. И. 165  
 Кожаева З. Т. 41  
 Кондратьев С. А. 159  
 Кононенко С. Г. 24  
 Корольков В. П. 82  
 Костенко Н. В. 103  
 Костицын А. В. 88  
 Костромина Н. В. 151  
 Котова Д. С. 80  
 Кочетков В. Г. 103  
 Красильникова М. А. 162  
 Крекалева Т. В. 173  
 Кротикова О. А. 121  
 Кузина С. И. 19  
 Кузнецова Ю. Л. 85  
 Кулагина Т. П. 61  
 Кульков А. А. 171  
 Курмаз С. В. 31, 61  
 Кучменова Л. Х. 154  
 Куш П. П. 19  
 Лапина А. Г. 103  
 Левкина Н. Л. 24  
 Лимаренко Н. А. 95  
 Лиогоньякая Т. И. 92  
 Лобанова М. С. 132  
 Лоскутов В. А. 82  
 Лунина Е. В. 44  
 Лурье К. Д. 16  
 Лысенко С. Н. 9, 75  
 Маткивская Ю. О. 92  
 Медведев В. П. 115  
 Миловидов В. Н. 44  
 Миронников Н. Г. 82  
 Митченко А. Е. 71  
 Михайлов А. И. 19  
 Мойкин А. А. 92  
 Москалев И. В. 148  
 Мотченко А. О. 178  
 Мочалова Е. Н. 95  
 Мурзин А. В. 115  
 Мусов И. В. 154  
 Мухитдинова Б. А. 28  
 Невестенко М. А. 125  
 Никитин Л. Н. 35, 38  
 Никитина А. И. 28  
 Николаев А. Ю. 35, 38  
 Новаков И. А. 115  
 Новопольцева О. М. 103  
 Нуркулов Ф. Н. 175  
 Огнева Л. Н. 82  
 Озерин А. С. 121  
 Олихова Ю. В. 151  
 Орлова Н. А. 82  
 Осипчик В. С. 151  
 Пестрикова А. А. 35  
 Петрович О. М. 59  
 Плотников В. И. 171  
 Плотников Р. В. 132, 171  
 Полимбетова Г. С. 28  
 Попова М. Н. 12  
 Провоторова Д. А. 71  
 Прут Э. В. 68  
 Радченко Ф. С. 121  
 Роговина С. З. 68  
 Ролдугин В. И. 50, 54  
 Руденко К. Ю. 178  
 Сармуткина А. С. 61  
 Семенова Н. В. 159  
 Семенычева Л. Л. 85, 92  
 Сеничев В. Ю. 64  
 Сенчихин И. Н. 50, 54  
 Слитков М. Н. 171  
 Соловьева Е. В. 12  
 Спашенко Р. Г. 106  
 Таранкова О. А. 85  
 Тасмагамбет А. Т. 28  
 Тиунова Т. Г. 148  
 Тужиков О. И. 125  
 Тузова С. Ю. 35, 38  
 Улегин С. В. 130  
 Урюпина О. Я. 50  
 Уткин С. В. 159  
 Ушков В. А. 12  
 Ушмарин Н. Ф. 111  
 Фадеева Н. В. 31  
 Федорова З. Д. 106  
 Филипович А. Ю. 100  
 Хаширова С. Ю. 154  
 Хисамутдинова О. Ю. 106  
 Целищев Ю. Г. 64  
 Чалых А. Е. 54  
 Чернышова Е. Б. 125  
 Чухманов Е. П. 92  
 Шабунина Н. А. 111  
 Шевченко В. В. 100  
 Шелковников В. В. 82  
 Юдин В. Е. 125  
 Якушев Р. М. 9, 75, 148  
 Якушева Д. Э. 75

## СОДЕРЖАНИЕ

---

Предисловие к номеру.....	8
I. ОЛИГОМЕРЫ	
<i>Иваненко С. Ю., Лысенко С. Н., Якушев Р. М.</i> Синтез олигомеров полипропиленоксида с маленимидными концевыми группами.....	9
<i>Булгаков Б. И., Попова М. Н., Ушков В. А., Соловьева Е. В.</i> Модифицирование ПВХ фосфорсодержащим олигоэфирметакрилатом.....	12
<i>Кадыкова Ю. А., Лурье К. Д.</i> Полимерматричные композиты на основе базальтовых волокон, полученные методом поликонденсационного наполнения.....	16
<i>Кичигина Г. А., Куц П. П., Кирюхин Д. П., Кузина С. И., Михайлов А. И.</i> Кинетика и механизм низкотемпературного радиационного синтеза олигомеров тетрафторэтилена в спиртах.....	19
<i>Левкина Н. Л., Кононенко С. Г.</i> Регулирование структуры магнитопластов на стадии синтеза связующего.....	24
<i>Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б. А., Полимбетова Г. С., Никитина А. И., Борангазиева А. К., Тасмагамбет А. Т.</i> Синтез серосодержащих аминокислотных олигомеров с учетом позиций зеленой химии.....	28
<i>Фадеева Н. В., Курмаз С. В., Кнерельман Е. И., Давыдова Г. И.</i> Формирование мезопористых сетчатых сополимеров N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля. Темплатный подход.....	31
<i>Тузова С. Ю., Пестрикова А. А., Николаев А. Ю., Никитин Л. Н.</i> Новый экологически благоприятный способ получения редиспергируемых в воде олигомеров.....	35
<i>Тузова С. Ю., Николаев А. Ю., Никитин Л. Н.</i> Влияние полимерного связующего на свойства редиспергируемых в воде красок.....	38
<i>Кожяева З. Т., Борукаев Т. А.</i> Исследование кинетики и глубины процесса полиэтерификации адипиновой кислоты и различных диолов.....	41
<i>Бухрякова В. А., Лунина Е. В., Миловидов В. Н.</i> Акриламидный гидрогель как носитель защитных веществ для защиты подлинности ценных бумаг.....	44
<i>Бекназаров Х. С.</i> Исследование антикоррозионных свойств олигомерного ингибитора ИКС-АЭХГ-1.....	47
<i>Сенчихин И. Н., Жаворонок Е. С., Высоцкий В. В., Урютина О. Я., Ролдугин В. И.</i> Агрегация макромолекул в смесях дианового и алифатического эпоксидных олигомеров.....	50
<i>Жаворонок Е. С., Сенчихин И. Н., Чалых А. Е., Ролдугин В. И.</i> Структурная организация бинарных смесей диановых эпоксидных олигомеров и полиглицидиловых эфиров олигооксипропиленполиолов.....	54
<i>Замуруев О. В., Петрович О. М., Вовк А. И.</i> Определение молекулярно-массового распределения полиметиленафталинсульфонатов.....	59

<i>Кулагина Т. П., Курмаз С. В., Вяселев О. М., Карнаух Г. Е., Сармуткина А. С.</i> Определение структуры и корреляционной функции молекулярных движений в разветвленных полиметилметакрилатах методом ЯМР.....	61
<i>Целищев Ю. Г., Сеничев В. Ю., Вальцифер В. А., Кисельков Д. М.</i> Влияние дисперсности частиц наполнителя на реологические свойства олигомерной композиции.....	64
<i>Роговина С. З., Алексанян К. В., Горенберг А. Я., Прут Э. В.</i> Влияние олигомеров полиэтиленгликоля на механические свойства и биоразлагаемость композиций на основе полилактида и полисахаридов.....	68
<i>Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., Провоторова Д. А., Митченко А. Е.</i> Применение фосфорборазотсодержащего модификатора в клеевых композициях на основе хлорсодержащих каучуков с целью улучшения адгезионных свойств.....	71
<i>Якушева Д. Э., Лысенко С. Н., Борисова И. А., Карпунина Т. И., Кисельков Д. М., Якушев Р. М.</i> Получение полимерных покрытий на поверхности медицинских изделий из полидиметилсилоксана.....	75
<i>Котова Д. С., Захарова Н. А., Индейкин Е. А.</i> Влияние матирования на оптические свойства порошковых эпокси-полиэфирных покрытий.....	80
<i>Деревянко Д. И., Шелковников В. В., Бережная В. Н., Лоскутов В. А., Орлова Н. А., Огнева Л. Н., Миронников Н. Г., Корольков В. П.</i> Гибридный материал на основе силоксансодержащих тиольных и акрилатных олигомеров для записи дифракционных структур и его термооптические свойства.....	82
<i>Таранкова О. А., Гераськина Е. В., Кузнецова Ю. Л., Валетова Н. Б., Семенычева Л. Л.</i> Отходы рыбного производства как источник гидролизата морского коллагена.....	85
<i>Власова Н. П., Костицын А. В., Индейкин Е. А.</i> Влияние природы сшивающего олигомера на отверждение водоразбавляемых полиэфирных композиций.....	88
<i>Маткивская Ю. О., Чухманов Е. П., Лиогоньякая Т. И., Мойкин А. А., Семенычева Л. Л.</i> Сополимеры бутилакрилата и стирола как модификаторы вязкости диоктилсебацата.....	92
<i>Мочалова Е. Н., Лимаренко Н. А., Галиханов М. Ф., Дебердеев Р. Я.</i> Влияние содержания отвердителя и поляризации на твердость композитов на основе эпоксиолигомера DER-331.....	95
<i>Грищенко В. К., Филипович А. Ю., Бровко А. А., Базалюк Л. В., Шевченко В. В.</i> Вязкоупругие и механические свойства эпоксиуретанов на основе эпоксидных и алифатических циклокарбонатных олигомеров.....	100
<i>Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Кейбал Н. А., Кочетков В. Г., Костенко Н. В., Лапина А. Г.</i> Элементоорганические олигомерные модификаторы эластомерных композиций.....	103
<i>Кирюхин А. М., Федорова З. Д., Хисамутдинова О. Ю., Спащенко Р. Г.</i> Полиэтиленовые воска производства ОАО «Газпром нефтехим Салават».....	106
<i>Шабунина Н. А., Ворончихин В. Д., Ушмарин Н. Ф.</i> Разработка полимер-олигомерных композитов для эксплуатации в углеводородных средах.....	111
<i>Новаков И. А., Медведев В. П., Мурзин А. В., Давыдова В. Н., Баркаускайте А. Ю.</i> Влияние агента разветвления цепи на структуру и прочностные свойства диенуретановых эластомеров.....	115
<i>Радченко Ф. С., Озерин А. С., Кротикова О. А.</i> Определение размерных характеристик макромолекулярных клубков полиакриловой кислоты, полиэтиленimina и их комплексов с ионами серебра в водных растворах.....	121
<i>Чернышова Е. Б., Тужиков О. И., Невестенко М. А., Березин А. С., Юдин В. Е., Добровольская И. П.</i> Исследование модификации хитозана низкомолекулярными и полимерными альдегидами.....	125

## II. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

<i>Кадыкова Ю. А., Улегин С. В.</i> Направленное регулирование свойств эпоксизбазальтопластиков.....	130
<i>Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., Лобанова М. С., Гаращенко А. Н., Плотников Р. В.</i> Адгезионно-активные теплозащитные покрытия для изделий из стеклопластика.....	132
<i>Балакин В. М., Галлямов А. А.</i> Синтез и свойства азотфосфорсодержащих огнезащитных составов на основе продуктов аминолита полиуретанов.....	135
<i>Каблов В. Ф., Кейбал Н. А.</i> Синтез и использование фосфорборазотсодержащих олигомеров для улучшения огнетеплозащитных и адгезионных свойств полимерных материалов.....	139
<i>Истомина Т. С., Тиунова Т. Г., Якушев Р. М., Москалев И. В.</i> Огне- и теплозащитные материалы на основе каучук-эпоксидной матрицы и каменноугольных пеков.....	148
<i>Костромин Н. В., Олихова Ю. В., Осипчик В. С.</i> Применение алюмосиликатного наполнителя для повышения огнестойкости полиолефинов.....	151
<i>Мусов И. В., Кучменова Л. Х., Хаширова С. Ю.</i> Исследование влияния неорганических антипиренов и их смесей на огнестойкость поливинилхлоридного пластиката.....	154
<i>Уткин С. В., Семенова Н. В., Кондратьев С. А.</i> Проблемы оценки эффективности огнезащитных покрытий для металлических конструкций.....	159
<i>Балакин В. М., Красильникова М. А.</i> Азотфосфорсодержащие огнезащитные составы на основе продуктов деструкции полиэтилентерефталата алифатическими ди- и полиаминами.....	162
<i>Богданова В. В., Кобец О. И.</i> Исследование путей регулирования огнезадерживающей эффективности синтетических азот-фосфорсодержащих замедлителей горения древесины и торфа.....	165
<i>Слитков М. Н., Кульков А. А., Плотников В. И., Плотников Р. В.</i> Покрытия для стеклопластиковых конструкций, обеспечивающие снижение горючести и защиту от многократных высокотемпературных воздействий.....	171
<i>Каблов В. Ф., Живаев А. А., Кейбал Н. А., Крекалева Т. В., Белова А. М., Дьяченко В. С.</i> Разработка огнестойких наполненных эпоксидных композитов.....	173
<i>Нуркулов Ф. Н., Джалилов А. Т.</i> Изучение огнезащитной эффективности олигомерных антипиренов AP-110 и AP-120 для древесных материалов.....	175
<i>Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., Руденко К. Ю., Блинов А. А., Мотченко А. О.</i> Влияние волокнистых наполнителей на адгезионные и теплозащитные свойства эластомерных композиций.....	178
К сведению авторов.....	186

## ПРЕДИСЛОВИЕ К НОМЕРУ

Настоящий номер журнала сформирован по материалам V Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров, которая проходила на базе ВолгГТУ в период с 1 по 6 июня 2015 г.

Организаторами мероприятия выступили Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Институт проблем химической физики РАН и Волгоградский государственный технический университет при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

Тематика конференции включала обсуждение теоретических проблем олигомерных систем, природных и биологически активных олигомеров; синтеза новых олигомеров с функциональными группами; кинетики и термодинамики химических и структурных превращений; использования олигомеров для органической электроники, в решении экологических задач; рассмотрение современных методов исследования олигомеров и полимеров на их основе. Кроме того, были обсуждены вопросы термоокислительной деструкции и пиролиза полимеров; теории горения полимерных материалов; синтеза новых высокоэффективных ингибиторов горения и разработки полимерных композиций пониженной горючести; вопросы противопожарной безопасности конструкций и их огнезащиты.

На конференции было представлено 16 пленарных, 38 устных и около 80 стендовых докладов. Материалы пленарных докладов нашли отражение в отдельном сборнике трудов, а 210 сообщений составили сборник тезисов докладов.

Выпуск данного номера журнала обусловлен многочисленными пожеланиями авторов тезисов докладов представить полученные ими новые данные исследований в формате полнотекстовых статей.

Материалы публикуются в авторской редакции и в этой связи авторы несут ответственность за содержание предоставленных статей.

Сопредседатель оргкомитета  
конференции, академик РАН

*И. А. Новаков*

Ученый секретарь конференции,  
докт. техн. наук

*М. А. Ваниев*

## ОЛИГОМЕРЫ

УДК 678.764.5

С. Ю. Иваненко, С. Н. Лысенко, Р. М. Якушев

### СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРОВ ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИДА С МАЛЕИНИМИДНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ\*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт технической химии Уральского отделения  
Российской академии наук (г. Пермь)  
E-mail: Sergeivanenk@yandex.ru

Предложен новый способ получения олигомера полипропиленоксида (ППО) с малеинимидными концевыми группами из аминотерминального полипропиленоксида через взаимодействие его с фурановым аддуктом малеинового ангидрида. Наличие малеинимидных групп было подтверждено по характерным частотам в ПМР и ИК-спектрах. Определены кинетические характеристики отщепления фурановой протекторной группы. Проведена оценка реакционной способности малеинимид-терминального олигомера в реакциях присоединения нуклеофилов (по Михаэлю).

**Ключевые слова:** функциональные олигомеры ППО, фурановый аддукт малеинового ангидрида, малеинимиды, реакция Михаэля.

Малеинимидная группа характеризуется высокой реакционной способностью по отношению к нуклеофилам по реакции Михаэля, может вступать в реакцию с диенами по Дильсу-Альдеру [1], а также в реакцию полимеризации по свободнорадикальному механизму [2]. Низкомолекулярные бис- и трис-малеинимиды используются в качестве сшивающих агентов при получении жестких термостойких полимерных материалов и композитов [3]. Сшивка проводится при температурах 200÷250 °С, так как эти малеинимиды имеют высокие температуры плавления и вследствие этого низкую рас-

творимость в олигомерах при умеренных температурах. Получение олигомеров полиэтиленоксида (ПЭО) с малеинимидными группами было описано в патенте [4]. Метод основан на присоединении малеинового ангидрида к терминальным аминогруппам с образованием амидокислоты, которую затем замыкают в малеинимид с помощью уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия. Выход продукта – около 40 %, выделение его и очистка от примесей возможны лишь для низших, кристаллизующихся олигомеров – ди- и триэтиленгликольдималеинимидов.

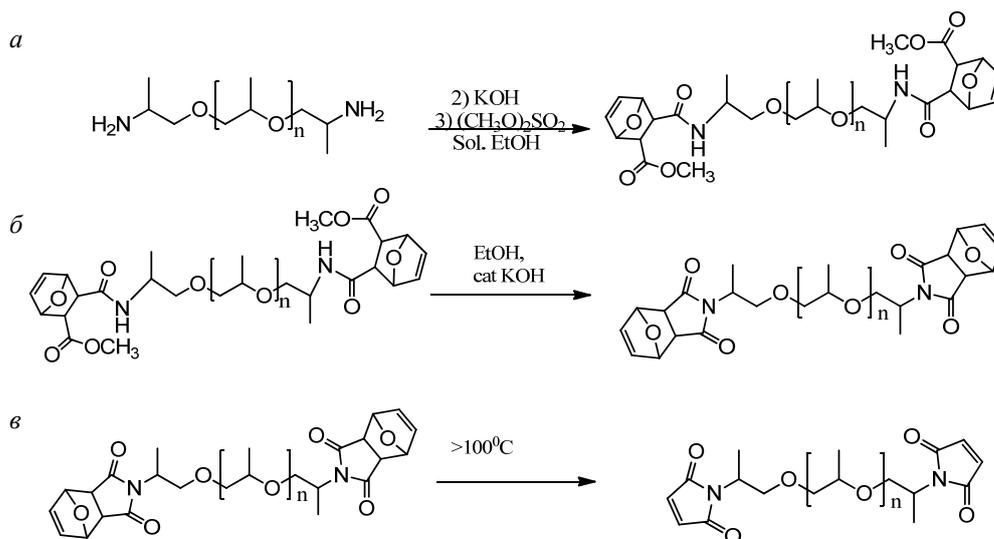


Рис. 1. Схема реакции получения олигомера ППО с малеинимидными концевыми группами

© Иваненко С. Ю., Лысенко С. Н., Якушев Р. М., 2015

\* Работа выполнена при финансовой поддержке программ Президиума РАН, проект 12-П-3-1037 и финансовой поддержке РФФИ, проект 13-03-00330.

Цель работы: получение олигомера ППО с малеинимидными группами и исследование его реакционной способности.

Авторами предложен способ получения таких олигомеров путем модификации коммерчески доступных диаминотерминальных олигомеров полипропиленоксида (ППО) с использованием фуранового аддукта малеинового ангидрида. Схема реакции представлена на рис. 1.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

а) *Получение олигомера ППО с амидоэфирными концевыми группами.*

Первоначально аминотерминальный олигомер реагировал с эквивалентным количеством 4,7-эпоксизобензофуран-1,3-диона (фуранового аддукта малеинового ангидрида) в апротонном растворителе (ТГФ, ацетон, ацетонитрил) с образованием амидокислотных групп на концах олигомерной цепи. Их превращали в солевые, прибавляя при перемешивании эквивалентное количество концентрированного водного или спиртового раствора КОН, а затем добавляли диметилсульфат, взятый с 5 %-ным избытком. На этой стадии образовывался олигомер с амидоэфирными концевыми группами. На рис. 2, а представлен ИК-спектр полученного соединения с характерными пиками поглощения на частотах  $1722\text{ см}^{-1}$ ,  $1635\text{ см}^{-1}$ ,  $1560\text{ см}^{-1}$ ,  $854\text{ см}^{-1}$ .

б) *Превращение амидоэфирных концевых групп в имидные.*

В то время как замыкание напряженного малеинимидного цикла происходит с трудом и с малым выходом, авторами было установле-

но, что циклизация амидоэфиров 7-оксабицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (рис. 1, а) легко проходит в спиртово-щелочной среде при pH 10–11, и завершается за 1,5–2 часа при комнатной температуре. Циклизации способствует *цис*-положение эфирной и амидной групп, связанных с бициклической структурой амидоэфира, закрепленное мостиковым кислородом, и отсутствие двойной связи, создающей напряжение в малеинимидном цикле.

После удаления спирта на роторном испарителе полученный олигомер разбавляли этилацетатом и промывали водой, а затем слабокислым буферным раствором с pH 4 для удаления непрореагировавших молекул с соевыми и аминными концевыми группами. Выход очищенного олигомера (после удаления растворителя и воды) составил 80 %. На рис. 2, б представлен ИК-спектр полученного соединения с характерными пиками поглощения на частотах  $1772\text{ см}^{-1}$ ,  $1700\text{ см}^{-1}$ ,  $876\text{ см}^{-1}$ ,  $855\text{ см}^{-1}$ ,  $715\text{ см}^{-1}$ ,  $650\text{ см}^{-1}$ ,  $603\text{ см}^{-1}$ . На ПМР спектрах (300 MHz, TMS,  $\delta$ , ppm) химические сдвиги протонов, связанных с фуранимидной группой, составляли 6,50 ppm, 5,23 ppm, 2,79 ppm.

в) *Отщепление фурана и получение малеинимидных концевых групп.*

Отщепление фурана происходило по ретро-реакции Дильса-Альдера. Были проведены спектрально-кинетические исследования данной реакции при температурах  $100\div 160\text{ }^\circ\text{C}$  без использования растворителя. За отщеплением фурана следили по понижению интенсивности пиков

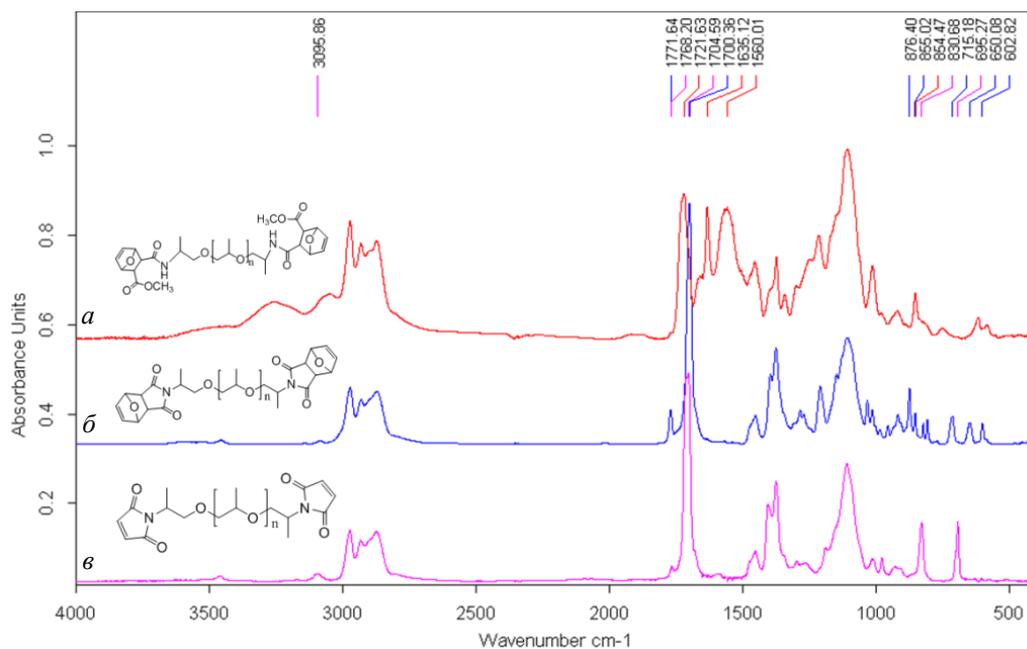


Рис. 2. ИК-спектры олигомера ППО с различными концевыми группами, образующимися по ходу синтеза

поглощения в ИК-спектре, характерных для фуранового аддукта:  $876\text{ см}^{-1}$ ,  $855\text{ см}^{-1}$ ,  $715\text{ см}^{-1}$ ,  $650\text{ см}^{-1}$ . Кинетика реакции описывалась уравнением первого порядка с энергией активации  $118\text{ кДж/моль}$  и предэкспоненциальным множителем  $5,3 \cdot 10^{11}\text{ с}^{-1}$ . Перегрев свыше  $160\text{ }^\circ\text{C}$  сопровождается полимеризацией двойных связей концевых малеинимидных групп (ДСК). Реакцию отщепления проводили также при кипячении в различных растворителях: толуоле, бутилацетате, п-ксилоле. Время, необходимое для завершения отщепления фурана, снижалось с ростом температуры кипения: в толуоле ( $t_{\text{кип.}}\ 111\text{ }^\circ\text{C}$ ) требовалось кипятить смесь 4 часа, в бутилацетате ( $t_{\text{кип.}}\ 125\text{ }^\circ\text{C}$ ) – 1,5 часа, в п-ксилоле ( $t_{\text{кип.}}\ 139\text{ }^\circ\text{C}$ ) – 30 минут. На рис. 2, в представлен ИК-спектр полученного соединения с характерными пиками поглощения на частотах  $3096\text{ см}^{-1}$ ,  $1768\text{ см}^{-1}$ ,  $1704\text{ см}^{-1}$ ,  $831\text{ см}^{-1}$ ,  $695\text{ см}^{-1}$ . На ПМР спектрах (300 MHz, TMS,  $\delta$ , ppm) химический сдвиг протонов малеинимидной группы, составил  $6,65\text{ ppm}$ .

Оценка реакционной способности малеинимид-терминального олигомера в реакциях присоединения нуклеофилов (по Михаэлю):

1. Реакция с тиофенолом шла с разогревом при перемешивании компонентов при комнатной температуре.

2. Столь же быстро происходило присоединение низкомолекулярных алифатических аминов – диэтиламина, морфолина.

После завершения реакции присоединения в ИК-спектрах наблюдалось почти полное исчезновение пиков поглощения, характерных для малеинимидных групп:  $3091\text{ см}^{-1}$ ,  $832\text{ см}^{-1}$  и  $697\text{ см}^{-1}$ .

3. Присоединения анилина не происходило при температурах ниже  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (на основании данных ДСК).

4. Взаимодействие дималеинимид-терминального олигомера ППО с диамино-терминальным ППО проходило медленнее, чем с низкомолекулярными алифатическими аминами из-за стерических затруднений, создаваемых олигомерными цепями. Реакция проходила при температурах  $30\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$  и завершалась за 12 часов

и за 40 минут, соответственно, с образованием вязкого полимерного продукта.

Проводя реакцию между этими олигомерами с добавлением трехфункционального аминотерминального олигомера ППО в качестве сшивающего агента, авторы получили эластичный полимерный материал.

#### Выводы

Был предложен новый метод синтеза олигомера ППО с малеинимидными группами, исходя из амино-терминального олигомера. Выход конечного продукта составил  $80\%$ . Наличие малеинимидных групп подтверждено ИК- и ПМР-спектрами.

Полученный олигомер активно реагирует с амино и тиольными группами. С использованием полученного олигомера были приготовлены образцы полимерного материала, физико-химические характеристики которого предполагается в дальнейшем изучить.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Tasdelen, M. A.* Diels–Alder “click” reactions: recent applications in polymer and material science // *Polym. Chem.*, 2011, № 2, p. 2133–2146.
2. *Gandini A.* The furan/maleimide Diels–Alder reaction: A versatile click–unclick tool in macromolecular synthesis // *Progress in Polymer Science*, 2013, № 38, p. 1–29.
3. *Светличный, В. М.* Полиимиды и проблема создания современных конструкционных композиционных материалов / В. М. Светличный, В. В. Кудрявцев // *Высокомолекулярные соединения*. – 2003. – Серия Б. – Т. 45, № 6. – С. 984–1036.
4. Pat. EP0318162A2. Novel bismaleimide derivatives / Christopher D. Alexander, Speranza P. – Заявл. 28.11.1988; опубл. 31.05.1989.

#### REFERENCES

1. *Tasdelen, M. A.* Diels–Alder “click” reactions: recent applications in polymer and material science // *Polym. Chem.*, № 2, 2011, p. 2133–2146.
2. *Gandini, A.* The furan/maleimide Diels–Alder reaction: A versatile click–unclick tool in macromolecular synthesis// *Progress in Polymer Science*, № 38, 2013, p. 1–29.
3. *Svetlichnyy, V. M.*, Kudryavtsev V.V. Poliimidy i problema sozdaniya sovremennykh konstruktsionnykh kompozitsionnykh materialov.// *VMS*, B, 2003, V. 45, № 6, p. 984–1036.
4. Pat. EP0318162A2. Novel bismaleimide derivatives / Christopher D. Alexander, Speranza P. – Zayavl. 28.11. 1988; opubl. 31.05.1989.

*S. Y. Ivanenko, S. N. Lysenko, R. M. Jakushev*

#### SYNTHESIS OF POLYPROPYLENE OXIDE OLIGOMERES WITH MALEIMIDE TERMINAL GROUPS

The Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian academy of science

**Abstract:** A new method for producing polypropylene oxide (PPO) oligomers with maleimide terminal groups from the amino terminal polypropylene oxide via its interaction with the furan adduct of maleic anhydride was suggested. The presence of maleimide groups was confirmed by characteristic frequencies in the PMR and IR spectra. The kinetic characteristics of furan protecting group elimination were found. The evaluation of the reactivity of maleimide-terminal oligomer in nucleophilic addition reactions (Michael) was carried out.

**Keywords:** functional PPO oligomers, furan-maleic anhydride adduct, maleimide, Michael reaction.

УДК 678.743.22:678.06

Б. И. Булгаков<sup>1</sup>, М. Н. Попова<sup>1</sup>, В. А. Ушков<sup>1</sup>, Е. В. Соловьева<sup>2</sup>

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПВХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМ ОЛИГОЭФИРМЕТАКРИЛАТОМ

<sup>1</sup>Московский государственный строительный университет<sup>2</sup>Вологодский государственный университет

E-mail: fakultetst@mail.ru, popovavologda@yandex.ru

Путем модифицирования поливинилхлорида реакционноспособным фосфорсодержащим олигоэфирметакрилатом, являющимся олигомерным модификатором-антипиреном, можно получить рулонные материалы на основе пластифицированного ПВХ, обладающими высокими эксплуатационными показателями и низкой пожарной опасностью. Данные материалы могут быть использованы в качестве защитных покрытий по тепловой изоляции технологических трубопроводов. На начальной стадии получения ПВХ-материалов фосфорсодержащий олигоэфирметакрилат выполняет функцию временного пластификатора. При последующей термообработке за счет раскрытия двойных углерод-углеродных связей он отверждается с образованием полимера сетчатой структуры. В результате этого повышаются прочностные характеристики и снижается пожароопасность модифицированного материала по сравнению с ПВХ, содержащим только низкомолекулярные пластификаторы. С увеличением концентрации олигоэфирметакрилата в ПВХ-материале до 13 % мас. повышается его прочность и относительное удлинение при разрыве как в продольном, так и в поперечном направлении. У ПВХ-материала, модифицированного 13 % мас. фосфорсодержащего олигоэфирметакрилата, по сравнению с пластиком, содержащим такое же количество фталатных пластификаторов, возрастает значение кислородного индекса с одновременным снижением дымообразования и удельной теплоты сгорания материала. Кроме того, пластифицированные ПВХ-материалы, модифицированные олигоэфирами, в процессе эксплуатации будут дольше сохранять необходимый уровень показателей за счет меньшей миграции олигомерного модификатора из полимерного материала по сравнению с традиционными низкомолекулярными пластификаторами.

**Ключевые слова:** поливинилхлорид, пластикаты, пластификаторы, модифицированные полимерные материалы, олигомерные модификаторы, фосфорсодержащий олигоэфирметакрилат, снижение пожарной опасности.

Олигомерные модификаторы, используемые в качестве реакционноспособных пластификаторов, позволяют улучшить технологические и физико-механические свойства материалов на основе поливинилхлорида и снизить их пожароопасность по сравнению с материалами, содержащими низкомолекулярные пластификаторы. На начальной стадии получения полимерных материалов олигомерные модификаторы выполняют функцию временных пластификаторов. При последующей термообработке олигомеры отверждаются и образуют сетчатую структуру, которая повышает прочностные характеристики модифицированных материалов и замедляет скорость их деструкции. Кроме того,

в процессе эксплуатации модифицированные полимерные материалы способны дольше сохранять требуемый уровень показателей за счет меньшей миграции олигомерных модификаторов из пластикаторов по сравнению с традиционными пластификаторами [1–3].

Отверждение олигомера при термообработке ПВХ, модифицированного фосфорсодержащим олигоэфирметакрилатом (ОЭМ):  $\alpha, \omega$ -(1-метакрилокси-окси-3-хлор-2-пропоксиолигодифенилолпропанметилфос-фонатом) [4], подтверждается данными ИК-спектров (рис. 1), так как резкое снижение интенсивности полосы поглощения в области  $1650 \text{ см}^{-1}$  у ПВХ-материала, содержащего 13 % мас. ОЭМ, по сравнению

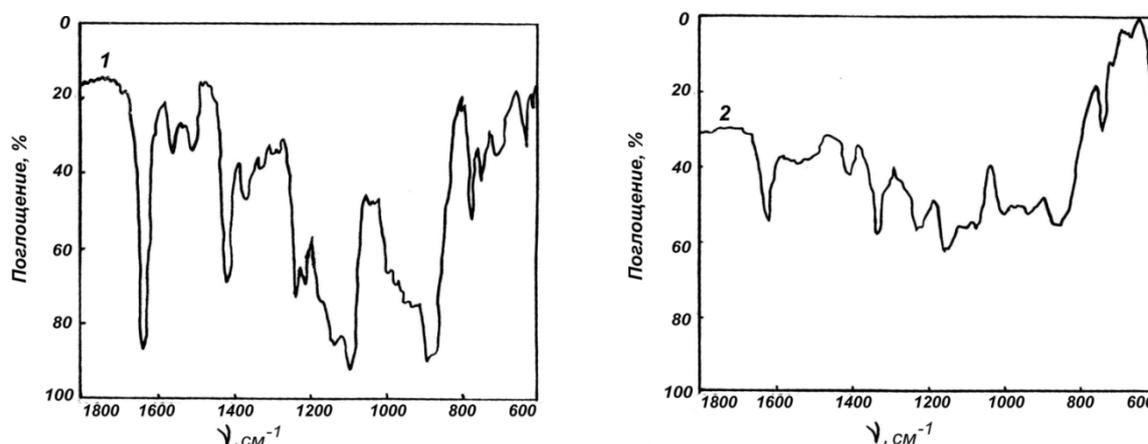


Рис. 1. ИК-спектры ОЭМ(1) и ПВХ, модифицированного 13 % мас. ОЭМ (2)

с неотвержденным олигомером свидетельствует о раскрытии двойных углерод-углеродных связей в молекулах ОЭМ и образовании за счет этого сетчатой структуры.

ПВХ, модифицированный 13 % мас. фосфорсодержащего ОЭМ, превосходит материалы, содержащие аналогичное количество фосфатных пластификаторов по прочности и относительному удлинению при разрыве, обладает незначительной остаточной деформацией, имеет высокое значение кислородного индекса (КИ), низкую удельную теплоту сгорания, дымообразующую способность, особенно в режиме пиролиза, концентрацию СО и твердой фазы дыма в продуктах горения и значительный выход коксового остатка (табл. 1) [5–7].

Проведенными исследованиями установлено, что термостойкость, физико-механические свойства и горючесть ПВХ-материалов опреде-

ляются химической природой и содержанием олигомерных модификаторов [5]. С увеличением содержания олигомеров снижаются масса и КИ материалов (табл. 2, рис. 2).

Например, у ПВХ, модифицированного 5 и 13 % мас. бис-(метакрилоксиэтиленкарбонат) диэтиленгликоля (ОКМ-2), простого фосфорхлорсодержащего оксиэтилированного олигоэфира и ОЭМ, поверхностная плотность уменьшается соответственно с 1,39 до 1,21, с 1,23 до 1,12 и с 1,42 до 1,34 кг/м<sup>2</sup>. Максимальные значения КИ (45,7–45,4 %) достигаются при содержании в материале 2,5–5 % простого фосфорсодержащего оксиэтилированного олигоэфира. Значение КИ ПВХ, содержащего ОКМ-2, ниже, чем у материалов, модифицированных фосфорсодержащими олигоэфирами, поскольку ОКМ-2 не содержит пламегасящие элементы (КИ ОКМ-2 и ОЭМ равны 17,5 и 24,5 %).

Таблица 1

Физико-механические и пожароопасные свойства ПВХ-пластикатов

Показатели	ДАФФ	ОДФФ	ТАФ-30П	ДФИБФФ	ДФКФ	ТФФ	ТХПФ	ОЭМ
Поверхностная плотность, кг/м <sup>2</sup>	1,2	1,06	1,13	1,21	0,96	1,09	1,26	1,34
Прочность при разрыве, МПа:								
– в продольном направлении	29,4	38,3	47,2	54,6	22,1	44,95	43,5	65,9
– в поперечном направлении	42,0	47,9	63,1	59,5	47,4	51,4	60,1	70,3
Относительное удлинение при разрыве, %:								
– в продольном направлении	4,3	5,4	4,7	5,7	2,5	2,5	4,1	8,2
– в поперечном направлении	5,4	5,3	6,3	5,7	4,8	4,8	7,8	7,8
Твердость, МПа	70,32	105,84	51,11	106,14	111,7	105,17	121,05	110,99
Абсолютная остаточная деформация, мм	1,134	0,087	0,129	0,068	0,089	0,092	0,076	0,073
Водопоглощение за 24 часа, % мас.	0,11	0,07	0,12	0,11	0,06	0,06	0,16	0,15
Кислородный индекс, %	34,0	37,0	37,5	39,0	35,9	39,0	39,0	40,6
Удельная теплота сгорания, кДж/кг	19320	19740	19572	19320	19866	19320	17472	18606
Коэффициенты дымообразования, Нпг м <sup>2</sup> /кг:								
– в режиме пиролиза	850	450	860	800	510	820	440	170
– в режиме горения	920	810	980	990	730	980	690	720
Фазовый состав продуктов горения, кг/кг:								
– HCl	0,089	0,068	0,044	0,070	0,063	0,057	0,062	0,063
– CO	0,036	0,043	0,043	0,050	0,026	0,054	0,050	0,031
– CO <sub>2</sub>	0,310	0,150	0,300	0,253	0,182	0,222	0,136	0,270
– твердая фаза дыма	0,052	0,058	0,071	0,073	0,058	0,061	0,064	0,046
– коксовый остаток	0,058	0,080	0,081	0,084	0,094	0,081	0,090	0,090

Примечание. ДАФФ: ди(2-этилгексил) фенилфосфат; ОДФФ: дифенил (2-этилгексил) фосфат; ТАФ-30П: дифенилизопропилфенилфосфат; ДФИБФФ: дифенил (п-третбутил)фенилфосфат; ДФКФ: дифенилкрезилфосфат; ТФФ: трифенилфосфат; ТХПФ: трихлорпропилфосфат.

Таблица 2

## Физико-механические свойства ПВХ, модифицированного фосфорсодержащим олигоэфирметакрилатом

Показатели	Немодифицированный ПВХ	Содержание ОЭМ, % мас.		
		5	10	13
Поверхностная плотность, кг/м <sup>2</sup> (при толщине 1 мм)	1,2	1,42	1,42	1,34
Прочность при разрыве, МПа:				
– в продольном направлении	42,8	52,4	51,6	65,9
– в поперечном направлении	50,7	67,1	66,4	70,3
Относительное удлинение при разрыве, %:				
– в продольном направлении	4,3	6,3	5,6	8,2
– в поперечном направлении	7,2	8,9	8,1	7,8
Твердость, МПа	153,87	104,33	94,82	110,99
Абсолютная остаточная деформация, мм	0,051	0,060	0,065	0,073
Водопоглощение за 24 часа, % мас.	0,05	0,09	0,05	0,15

При повышении в материалах концентрации ОЭМ до 13 % мас. их водопоглощение возрастает с 0,05 до 0,15 % мас., а ОКМ-2 – практически не меняется и составляет 0,05...0,06 % мас. У материалов, содержащих оксигетилированный олигоэфир, с увеличением его концентрации до 5 % мас. водопоглощение возрастает с 0,05 до 0,33 % мас., что объясняется его большой гидрофильностью.



Рис. 2. Зависимость кислородного индекса ПВХ от содержания олигомерных модификаторов:  
1 – простой фосфорсодержащий оксигетилированный олигоэфир;  
2 – ОЭМ; 3 – ОКМ-2

У ПВХ-материалов, модифицированных ОЭМ, с увеличением его концентрации наблюдается повышение физико-механических свойств (табл. 2). Хотя температура начала интенсивного разложения при повышении содержания ОЭМ не меняется и составляет 220 °С, потери массы при терморазложении возрастают (рис. 3). Увеличение концентрации ОЭМ в материале выше 5 % мас. приводит к вымыванию при экс-

тракции в ацетоне в течение 8 часов части неотвержденного ОЭМ и с повышением его содержания с 5 до 13 % мас. потери массы за счет экстракции возрастают с 15,6 до 24,8 %.

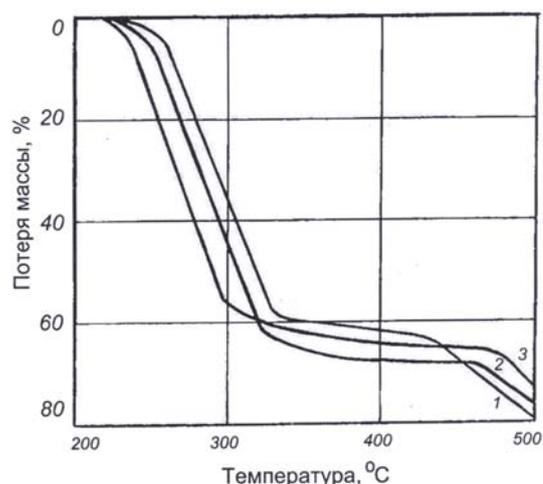


Рис. 3. Термогравиметрические кривые ПВХ, модифицированного ОЭМ:  
1 – без ОЭМ; 2 – 7,5 % мас. ОЭМ; 3 – 13 % мас. ОЭМ

В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что оптимальные эксплуатационные свойства и низкая пожарная опасность ПВХ-материалов реализуются при использовании в качестве олигомерного модификатора фосфорсодержащего ОЭМ.

Полученные экспериментальные результаты были использованы при разработке составов рулонных защитно-покровных материалов из вторичного ПВХ-сырья, обладающих высокими эксплуатационными показателями и низкой пожарной опасностью, и получили практическое подтверждение [8].

Было установлено, что высокими физико-механическими свойствами, термостойкостью и пониженной пожарной опасностью обладают ПВХ-материалы, содержащие смесь 4...6 % мас. фосфатного пластификатора (лучше всего трихлорпропилфосфата или трихлорэтилфосфата) и фосфорсодержащего ОЭМ в соотношении 1:1, поскольку меньшее количество олигоэфирметакрилата не позволяет достичь существенного улучшения их свойств, а увеличение содержания

ОЭМ выше 5 % мас. приводит к относительному ухудшению их эксплуатационных показателей и повышению пожарной опасности материалов, что объясняется его недостаточной полимеризацией в ходе получения материалов на основе отходов пластифицированного ПВХ.

Оптимальные составы разработанных защитно-покровных материалов на основе вторичного ПВХ-пластиката и их показатели приведены ниже:

Содержание компонентов, % мас.

– отходы пластифицированного ПВХ:

а) на тканевой основе	50...60;
б) безосновные	4...10;
– ТХПФ или ТХЭФ	2...3;
– ОЭМ	2...3;
– каолин	10...15;
– Al(OH) <sub>3</sub>	10...15;
– Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3...5;
– Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3...5;

Показатели:

– ширина, мм	1200;
– толщина, мм	0,8...1,2;
– поверхностная плотность, кг/м <sup>2</sup>	1,3...1,4;
– прочность при разрыве, МПа:	
а) в продольном направлении	14...16,6;
б) в поперечном направлении	4,6...6,6;
– относительное удлинение при разрыве, %	25...30;
– водопоглощение за 24 часа, % мас.	1,76...1,8;
– водонепроницаемость	водонепроницаемые;
– температура, °С:	
а) хрупкости	-45...-35;
б) начала интенсивного разложения	200...205;
в) воспламенения	310...320;
г) самовоспламенения	420...450;
– кислородный индекс, %	29,7...32,1;
– коэффициенты дымообразования, Нпм <sup>2</sup> /кг:	
а) в режиме пиролиза	510...570;
б) в режиме горения	170...240;
– состав продуктов горения, кг/кг:	
НСI	0,03...0,033;
СО	0,01...0,02;
СО <sub>2</sub>	0,02...0,46;
твердая фаза дыма	0,01...0,015

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Горшков, В. С. О взаимодействии пластифицированного поливинилхлорида с олигоэфиракрилатами / В. С. Горшков [и др.] // Высокмолекулярные соединения. – 1978. – Т. 20А, № 6. – С. 1369–1373.

2. Попова, М. Н. Долговременная прочность и пожароопасность материалов из вторичного поливинилхлорида / М. Н. Попова, Л. И. Огородов, Б. И. Булгаков. – М.: МГСУ, 2006. – 166 с.

3. Андрианов, Р. А. Защитно-покровные материалы на основе фенолоформальдегидных олигомеров / Р. А. Андрианов [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. – 2006. – № 2. – С. 5–13.

4. А. с. 598909 СССР, МКИ С 08G 79/04. Фосфорсодержащий олигоэфирметакрилат в качестве полупродукта для получения негорючих полимеров и сополимеров / А. П. Хардин [и др.]. – № 2400696/23; заявл. 26.08.76; опубл. 25.03.78, Бюл. № 11. – 4 с.

5. Булгаков, Б. И. Трудногорючие защитно-покровные материалы на основе вторичного поливинилхлорида : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Б. И. Булгаков. – М., 1988. – 151 с. Защищена 06.12.88

6. Андрианов, Р. А. Снижение пожароопасности пластифицированного ПВХ / Р. А. Андрианов [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. – 2002. – № 2. – С. 53–57.

7. Ушков, В. А. Теплотворная и дымообразующая способность пластифицированного ПВХ / В. А. Ушков [и др.] // Пластические массы. – 1986. – № 8. – С. 47–49.

8. А. с. 1497194 СССР, МКИ С 08 L27/06. Полимерная композиция / Р. А. Андрианов [и др.]. – № 4294885; заявл. 07.08.87; опубл. 30.07.89, Бюл. № 28. – 4 с.

#### REFERENZES

1. On the interaction of plasticized PVC with oligoesteracrylates / V.S.Gorshkov [et al.] // Polymer Science. – 1978. – Т. 20А, № 6. – P. 1369–1373.

2. Popova, M.N. The long-term durability and fire hazard of the materials from recycled PVC / M. N. Popova,

L.I.Ogorodov, B.I.Bulgakov. – М.: MSUCE, 2006. – 166 p.

3. The protective and coating materials based on phenol-formaldehyde oligomers / R.A.Andrianov [et al.] // Composite structures. – 2006. – № 2. – P. 5-13.

4. А. с. 598909 USSR, МКИ С 08 G 79/04. The phosphorus-containing oligoestermethacrylate as an intermediate for the preparation of polymers and copolymers incombustible / A.P.Hardin [et al.]. – № 2400696/23; appl. 26.08.76; publ. 25.03.78, Bull.№ 11. – 4p.

5. Bulgakov, B.I. The retardant flammability protective coating materials based on recycled PVC: diss.... Ph. D.: 05.23.05; 6/12/88 protected / B.I.Bulgakov. – М., 1988. – 151 p.

6. The reducing of fire hazard of the plasticized PVC / R.A.Andrianov [et al.] // Composite structures. – 2002. – № 2. – P. 53–57.

7. The calorific value and the smoke-forming ability of the plasticized PVC / V.A.Ushkov [et al.] // Plastics. – 1986. – № 8. – P. 47–49.

8. А. с. 1497194 USSR, МКИ С 08 L 27/06. The polymer composition / R.A.Andrianov [et al.]. – № 4294885; appl. 07/08/87; publ. 30.07.89, Bull.№ 28. – 4p.

*B. I. Bulgakov<sup>1</sup>, M. N. Popova<sup>1</sup>, V. A. Ushkov<sup>1</sup>, E. V. Solovieva<sup>2</sup>*

#### MODIFICATION PVC BY PHOSPHORUS-CONTAINING OLYGOESTERMETHACRYLATE

<sup>1</sup>Moscow State University of Civil Engineering

<sup>2</sup>Vologda State University

**Abstract:** By modifying PVC reactive phosphorus-containing oligoestermethacrylate being oligomeric modifier and flame retardant, it is possible to obtain rolled materials based on plasticized PVC having high exploitation properties and low fire hazard. These materials can be used as protective coatings for thermal insulation of industrial pipelines. At the initial stage of the manufacture of PVC materials phosphorus-containing oligoestermethacrylate acts as a temporary plastifier. During the subsequent heat treatment through the disclosure carbon-carbon double bonds it is harden to form a polymer network structure. As a result, increased strength properties and reduced fire hazard of modified material compared with PVC containing only low molecular weight plastifiers. With increasing concentration of oligoestermethacrylate in PVC-material to 13% by weight increases its strength and concerned elongation at break in both the longitudinal and transversal directions. In the PVC-material modified of 13% by weight of phosphorus-containing oligoestermethacrylate compared with plastic containing the same amount of phthalate plastifiers, increases the value of oxygen index simultaneously with the reducing smoke generation and specific heat of combustion of the material. Furthermore, plasticized PVC-materials modified oligoesters during exploitation will longer maintain the necessary level of properties because of smaller migration the oligomeric modifier from the polymeric material compared to traditional low molecular weight plastifiers.

**Keywords:** PVC, plasticates, plastifiers, modified polymeric materials, oligomeric modifiers, phosphorus-containing oligoestermethacrylate, reducing fire hazard.

УДК 678

*Ю. А. Кадыкова, К. Д. Лурье*

#### ПОЛИМЕРМАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОГО НАПОЛНЕНИЯ

Энгельсский технологический институт (филиал)

ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Ю. А. Гагарина» (Россия, г. Энгельс Саратовской обл.)

E-mail: xt.tehn.sstu@yandex.ru

Разработан способ модификации связующего для получения базальтопластика на основе базальтовой нити и фенолформальдегидной смолы с использованием технологии поликонденсационного способа совмещения компонентов. Преимуществом разработанной модификации является повышение физико-химических и механических характеристик базальтопластиков.

**Ключевые слова:** базальтовые нити, фенолформальдегидная смола, модификация, физико-химические и механические свойства.

Применение поликонденсационного способа совмещения компонентов (ПССК) для пропитки армирующих волокон смесью мономеров – фенола и формальдегида с последующим синтезом в структуре и на поверхности наполнителя полимера позволяет повысить физико-химические и прочностные характеристики полимерматричных композитов, снижает трудозатраты, сокращает стадийность процесса, а также уменьшает экологическую напряженность для всего производства в целом по сравнению с традиционной технологией, в которой пропитка нитей осуществляется уже готовым фенолформальдегидным олигомером [1–6].

В последнее время в мире наблюдается большой интерес к волокнам из базальта и базальтовых пород. Это обусловлено следующим:

- базальтовые волокна (БВ) по многим характеристикам превосходят стекловолокна;
- сырьевая база для производства БВ практически неограничена;

– технологические достижения последних лет позволили существенно снизить себестоимость производства непрерывного БВ до уровня производства стеклянных волокон [7].

Ранее широкое применение БВ сдерживалось относительной сложностью, новизной и неосвоенностью промышленных технологий их производства. Поэтому в данной работе впервые в качестве армирующей системы использовалась базальтовая нить производства «Каменный век».

В процессе формирования элементарных волокон их поверхность покрывают замасливателями. Однако замасливатели резко ухудшают адгезионные свойства волокон и их перед пропиткой удаляют термической обработкой.

Ранее было доказано, что перспективно проводить отжиг замасливателя путем термообработки в течении 1 ч при  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Вследствие увеличения поверхностной энергии смачиваемость термообработанных волокон связующим возрастает (рис. 1).

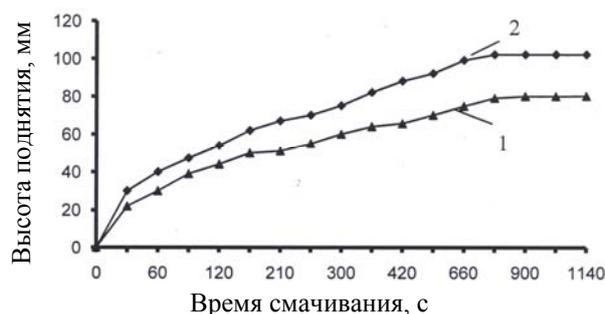


Рис. 1. Кинетические кривые смачивания БВ смесью мономеров

Анализ экспериментальных данных (табл. 1) свидетельствует, что физико-химические и механические свойства ПКМ, полученных ПССК как на основе исходной, так и термообработанной БН, значительно превышают аналогичные свойства ПКМ, сформованных по традиционной технологии с применением для пропитки нитей готовой ФФС.

Таблица 1

Сравнительные характеристики ПКМ, сформованных по ПССК и по традиционной технологии на основе БН

Базальтовая нить	Твердость по Бринеллю, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Водопоглощение при двухчасовом кипячении, %
–	510/484	640/520	342/295	0,04/0,05
Термообработанная базальтовая нить	527	675	356	0,02

Весомым доказательством формирования ПССК более сшитой и плотной структуры в БП (по сравнению с традиционной) служат результаты термогравиметрического анализа (табл. 2). По увеличению коксового остатка, снижению скорости термолитиза, значительному возрастанию энергии активации можно утверждать о более полном химическом и физическом взаи-

модействии функциональных групп фенолформальдегидного олигомера (ФФО) с базальтовыми нитями.

Для повышения физико-химических и механических свойств разработанных ПКМ осуществлялось введение низкомолекулярных соединений в смесь мономеров в качестве активных добавок.

Таблица 2

## Влияние термообработки БН на термостойкость БП на их основе

Состав	Потери массы, % при температуре, °С								КО, %
	100	200	300	400	500	600	700	800	
Базальтовая нить	0	0,1	1,5	1,7	2,0	2,7	2,9	3,0	97,0
Базальтовая нить термообра-ботанная	0	0	0,9	1,2	1,4	2,0	2,2	2,6	97,4
Базальто-пластик	1,0	1,2	2,0	7,5	12,3	16,0	22,2	26,0	74,0
Базальтопластик термообработанный	0,8	1,0	2,0	4,5	10,0	15,0	19,0	22,0	78,0

В отформованном из препрега на основе термообработанной нити материале существенно увеличиваются остаточные напряжения, возникающие на границе раздела волокно – связующее вследствие большого различия их термоупругих свойств. Для уменьшения этих напряжений и увеличения прочности сцепления компонентов ПКМ волокна покрывают аппретами – многофункциональными соединениями, способными взаимодействовать с поверхностью волокна и связующим.

При обработке аппретами БН происходит уменьшение пор и, как следствие, затрудняется проникновение мономеров в поры нити, поэтому аппрету вводят в состав связующего.

При приготовлении смеси мономеров вводились в малых количествах различные аппретирующие добавки: АГМ-9; А-187 (ТУ 6-02-724-77; ТУ 6-02-1077-85).

Смачивание БН смесью мономеров с модифицирующими добавками практически не из-

меняется по сравнению со смачиваемость БН чистой смесью мономеров (рис. 2). Так, за 11 мин высота поднятия составляет выше 98,5 мм.

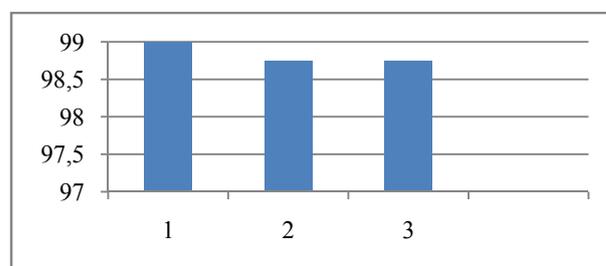


Рис. 2. Кинетические кривые смачивания модифицированных БН смесью мономеров: 1 – смесь мономеров; 2 – смесь мономеров + АГМ-9; 3 – смесь мономеров + А-187

Анализ экспериментальных данных свидетельствует, что модификация способствует получению более высоких физико-механических свойств волокнистых композиционных материалов (табл. 3).

Таблица 3

## Сравнительные характеристики ПКМ, сформированных по ПССК и по традиционной технологии на основе модифицированных БН

Вид модификации базальтовой нити	Твердость по Бринеллю, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Водопоглощение при двухчасовом кипячении, %
–	527	675	356	0,02
Обработка АГМ-9	570	712	403	0,01
Обработка А-187	530	672	360	0,02

Так, наиболее эффективно введение АГМ-9 в количестве 10% в смесь мономеров.

Общий положительный эффект модификации БП выбранными добавками – расширение спектра областей использования таких материалов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Артеменко, С. Е. Поликонденсационный метод получения наполненных композиционных материалов // С. Е. Артеменко [и др.] // Пластические массы. – 1988. – № 11. – С. 13–14.
2. Артеменко, С. Е. Кинетика отверждения терморезистивных связующих в присутствии химических волокон / С. Е. Артеменко, М. М. Кардаш, Ю. Е. Мальков // Пластические массы. – 1988. – № 6. – С. 51–53.

3. Леонтьев, А. Н. Физико-химические закономерности интеркаляционной технологии базальто- и стеклопластиков: дис. .... канд. техн. наук: 05.17.06 / А. Н. Леонтьев. – Саратов, 2004. – 122 с. Защищена 12.11.2004.

4. Загоруйко, Н. И. Влияние условий синтеза фенолформальдегидных олигомеров на характер формирования сетчатых структур / Н. И. Загоруйко, Ю. А. Кадыкова, Л. Г. Глухова // Физико-химия процессов переработки полимеров: тез. докл. науч. конф. – Иваново, 1999. – С. 45.

5. Кардаш, М. М. Новая технология поликонденсационного наполнения полимерных композиционных материалов: автореф. дис. .... канд. техн. наук: 05.17.06 / М. М. Кардаш; СГТУ. – Саратов, 1995. – 20 с.

6. Артеменко, А. А. Технология высокоэффективных магнитопластов поликонденсационного способа наполнения: дис. .... канд. техн. наук: 05.17.06 / А. А. Артеменко. – Саратов, 1999. – 157 с. Защищена 14.11.2003.

7. Оснос, С. П. Базальтовое непрерывное волокно – развитие технологии от истории к современности / С. П. Оснос // Композитный мир. – 2009. – № 4(25). – С. 19–21.

#### REFERENZES

1. Polikondensatsionnyiy metod polucheniya napolnenyih kompozitsionnyih materialov // S.E.Artemenko [i dr.] //

Plasticheskie massyi. - 1988. - N11. – S.13-14.

2. Artemenko, S.E. Kinetika otverzheniya termoreaktivnyih svyazuyuschiy v prisutstvii himicheskikh volokon / S.E.Artemenko, M.M.Kardash, Yu.E.Malkov // Plasticheskie massyi. - 1988. - N 6. – S.51-53.

3. Leontev, A.N. Fiziko-himicheskie zakonomernosti interkalyatsionnoy tehnologii bazalto- i stekloplastikov :dis. .... kand. tehn. nauk: 05.17.06: zaschislena 12.11.2004 / A. N. Leontev. – Saratov, 2004. - 122s.

4. Zagoruyko, N.I. Vliyanie usloviy sinteza fenolformaldegidnyiholigomerov na harakter formirovaniya setchatyih struktur / N.I.Zagoruyko, Yu.A.Kadyikova, L.G.Gluhova// Fiziko-himiya protsessov pererabotki polimerov: tez.dokl. nauch. konf. - Ivanovo, 1999. - S.45.

5. Kardash M.M. Novaya tehnologiya polikondensatsionnogo napolneniya polimernyih kompozitsionnyih materialov: / avtoref.dis. ....kand. tehn. nauk: 05.17.06. / M. M. Kardash; SGTU. - Saratov, 1995. - 20 s.

6. Artemenko, A.A. Tehnologiya vyisokoeffektivnyih magnetoplastov polikondensatsionnogo sposoba napolneniya: dis. .... kand. tehn. nauk: 05.17.06: zaschislena 14.11.2003 / A.A. Artemenko. - Saratov, 1999. - 157s.

7. Osnos, S.P. Bazaltovoe nepreryivnoe volokno – razvitiye tehnologii ot istorii k sovremenosti / S.P. Osnos // Kompozitnyiy mir. – 2009. - N4(25). – S.19-21.

*Y. A. Kadykova, K. D. Lurye*

### POLIMERMATRICHNYE COMPOSITES BASED ON BASALT FIBERS OBTAINED BY METHOD OF POLYCONDENSATION FILLING

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin  
State Technical University of Saratov

**Abstract.** Developed a method of modifying a binder, to obtain basalt-plastic basalt filament and phenol-formaldehyde resin, using the technology of polycondensation method of combining components. The advantage of the developed modification is to increase the physico-chemical and mechanical characteristics of basalt plastics.

**Keywords:** basalt filaments, phenol-formaldehyde resin, modification, physico-chemical and mechanical properties.

УДК 541(64+15)

*Г. А. Кичигина, П. П. Куш, Д. П. Кирюхин, С. И. Кузина, А. И. Михайлов*

### КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАДИАЦИОННОГО СИНТЕЗА ОЛИГОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В СПИРТАХ\*

ФГБУН Институт проблем химической физики РАН  
(г. Черноголовка, Россия)

E-mail: kga@icp.ac.ru

Исследована кинетика низкотемпературной пострадиационной полимеризации тетрафторэтилена в этаноле и фторированных спиртах в зависимости от дозы облучения и концентрации мономера. Температурная область протекания реакции, ее эффективность и свойства полученных теломеров зависят от химических свойств используемого растворителя. Активные центры, инициирующие процесс, и их выход при 77К исследованы методом ЭПР. Изучены некоторые свойства полученных теломеров.

**Ключевые слова:** радиационный синтез, теломеризация, тетрафторэтилен, калориметрия.

© Кичигина Г. А., Куш П. П., Кирюхин Д. П., Кузина С. И., Михайлов А. И., 2015

\* Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-00398).

Радиационное облучение растворов тетрафторэтилена (ТФЭ) в различных растворителях (ацетон, этилацетат, хлорсодержащие, галогензамещенные бензолы, фреоны, фторированные спирты и др.) при комнатной температуре приводит к образованию олигомеров (теломеров)  $R_1(C_2F_4)_nR_2$  с концевыми функциональными группами  $R_1$  и  $R_2$ , состоящими из фрагментов молекул растворителей, в которых проводился синтез. Эффективность процесса радиационной теломеризации и свойства полученных теломеров определяются концентрацией мономера, его растворимостью в растворителе, дозой облучения и химической природой растворителя, в котором проводился синтез [1–4].

Изучена кинетика процесса, ряд свойств полученных теломеров (термостабильность, растворимость, молекулярное и морфологическое строение и др.), предложен механизм реакции. Выводы о механизме теломеризации при комнатной температуре основаны на косвенных результатах, в частности, на применении ингибиторов, поскольку практически невозможно изучить активные центры реакции в таких условиях. Проведение радиационно-иницированной теломеризации ТФЭ при низких температурах позволяет исследовать природу активных центров, инициирующих процесс. В работе [5] было показано, что низкотемпературная теломеризация протекает далеко не во всех растворителях. Для реализации процесса определяющее значение имеет фазовое состояние системы при низких температурах.

В данной работе в качестве растворителей для проведения низкотемпературной радиационной теломеризации ТФЭ и изучения кинетики и механизма реакции выбраны спирты: этанол, его фторированный аналог (трифторэтанол), а также гексафторизопропанол.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Газообразный тетрафторэтилен ( $C_2F_4$ ), содержащий 0,02 % примесей, абсолютный этиловый спирт ( $C_2H_5OH$ , этанол), трифторэтанол ( $C_2H_2F_3OH$ ), 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанол ( $C_3H_2OF_6$ , ГФИП) фирмы «Aldrich» специальной очистке не подвергались. Радиационная полимеризация проводилась в запаянных стеклянных ампулах. Образцы для кинетических исследований готовились по стандартной методике: в стеклянную ампулу помещали определенное количество растворителя, освобождали

от растворенного воздуха и при 77 К намораживали необходимое количество ТФЭ, ампулу запаивали. Систему перемешивали при комнатной температуре, охлаждали до 77 К и подвергали облучению  $\gamma$ -лучами  $^{60}Co$  на установке «Гамма-100», мощность дозы облучения 0,15 Гр/с. Исходная концентрация ТФЭ в растворах составляла от 0,13 до 2,5 моль/л. Выход образовавшегося продукта во фторированных спиртах определяли гравиметрически после удаления растворителя из реакционной смеси при комнатной температуре.

Кинетику процесса исследовали в ходе нагревания образцов, облученных при 77 К различными дозами, по тепловыделению реакции, регистрируемому калориметром.

ИК-спектры поглощения полученных теломеров (диапазон измерений  $675\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ) регистрировали при комнатной температуре на Фурье-ИК-спектрометре «Perkin-Elmer Spectrum 100» с АТН приставкой. Спектры ЭПР регистрировали при 77 К на радиоспектрометре X-диапазона «ЭПР-21» при мощности СВЧ-поля  $\sim 10^{-5}$  Вт. Дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГА) образцов сухих теломеров проводили на дериватографе «Q-1500D» в стандартных корундовых открытых тиглях. Скорость нагрева составляла  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ , масса навесок  $\sim 30$  мг, в качестве эталона использовался  $Al_2O_3$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовое состояние реакционных смесей и кинетика процесса теломеризации была изучена методом кинетической калориметрии. Калориметрические кривые размораживания (ККР) приведены на рис. 1.

Очевидно, что фазовые диаграммы смесей ТФЭ с этанолом и фторированными спиртами существенно различаются. При охлаждении смеси ТФЭ+этанол до 77 К часть ТФЭ ( $\sim 20\text{--}25\%$ ) сорбируется в спирте и переходит в стеклообразное состояние, остальной ТФЭ образует собственную кристаллическую фазу. На ККР необлученной смеси (кривая 1, рис. 1, а) наблюдается ступенька расстекловывания смеси этанола и застекловывавшегося ТФЭ ( $\sim 100\text{ К}$ ), кристаллизация раствора в области 130 К, затем плавление выделившегося в собственную фазу кристаллического ТФЭ (140 К), переходящее в плавление смеси (155 К).

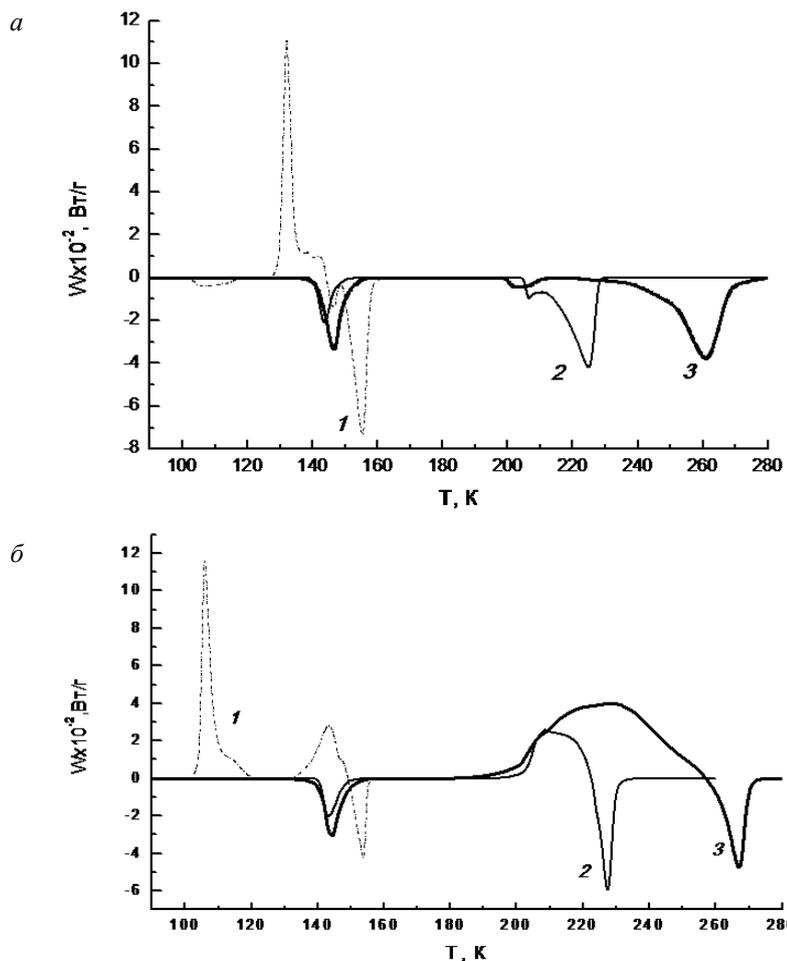


Рис. 1. Калориметрические кривые размораживания необлученных (*а*) и  $\gamma$ -облученных (*б*) образцов: 1 – ТФЭ (1,1 моль/л)+этанол; 2 – ТФЭ (1,03 моль/л) + трифторэтанол; 3 – ТФЭ(1,59 моль/л)+ ГФИП

Охлаждение смесей ТФЭ+ ГФИП и ТФЭ + трифторэтанол также приводит к тому, что часть ТФЭ (20–25 %) переходит в стеклообразное состояние и на ККР наблюдается плавление кристаллического ТФЭ ( $\sim 140$  К), расстекловывание смеси спирта и застекловывавшегося ТФЭ в области 200–210 К и плавление при 230 и 260 К для смесей ТФЭ+трифторэтанол и ТФЭ+ГФИП соответственно (рис. 1, *а*, кривые 2, 3). Количество ТФЭ, который перешел в стеклообразное состояние, определялось по разнице исходной навески ТФЭ и количеству мономера, образующего кристаллическую фазу ( $T_{пл} \sim 140$  К).

Облучение растворов  $\gamma$ -излучением приводит к эффективной теломеризации ТФЭ, на ККР регистрируется экзотермический пик реакции (рис. 1, *б*, кривые 1, 2, 3). Реакция во всех реакционных смесях начинается в области расстекловывания, когда создаются благоприятные условия для протекания реакции, поскольку повышается молекулярная подвижность реагентов и при этом активные центры не гибнут

в переохлажденной жидкости. Но температура начала реакции существенно различается, так в смеси ТФЭ+этанол реакция начинается при 100 К. Полимеризуется ТФЭ, который находится в стеклообразном состоянии, основная же масса ТФЭ (80 %) находится в твердом кристаллическом состоянии и в реакции не участвует. По тепловому эффекту реакции и теплоте полимеризации ТФЭ (155 кДж/моль) был оценен выход теломера, который составил  $\sim 20$  %, то есть практически весь ТФЭ, который находится в стеклообразном состоянии полимеризуется. При нагревании образца до комнатной температуры образуется прозрачный раствор, вязкость его визуально не меняется. Это позволяет предположить, что в процессе теломеризации ТФЭ в этаноле образуются растворимые теломеры с малой длиной цепи ( $n \leq 10$ ).

Для смесей ТФЭ+ГФИП и ТФЭ+трифторэтанол реакция начинается при расстекловывании в области 200 К, когда весь мономер находится в жидком состоянии, соответственно вы-

ход теломера отличается кардинально. Если в смеси ТФЭ+этанол выход теломера не превышает 20 %, то в смесях ТФЭ с фторированными спиртами он достигает 100 %. При использовании в качестве растворителей трифторэтанола и ГФИП, в отличие от этанола, образующиеся теломеры имеют большую длину цепи. Вязкость и прозрачность коллоидного раствора зависят от исходной концентрации ТФЭ в реакционной смеси. При малом содержании ТФЭ (0,16–0,3 моль/л) образуется вязкий прозрачный коллоидный рас-

твор. После удаления растворителя продукт реакции представляет собой сухой белый порошок, который повторно практически не растворяется.

Для реакционных смесей ТФЭ+трифторэтанол и ТФЭ+ГФИП была изучена зависимость выхода теломера от дозы облучения и концентрации мономера. Реакция протекает на порядок эффективнее, чем в этаноле. Кинетика процесса теломеризации во фторированных спиртах от дозы облучения и концентрации мономера приведена на рис. 2.

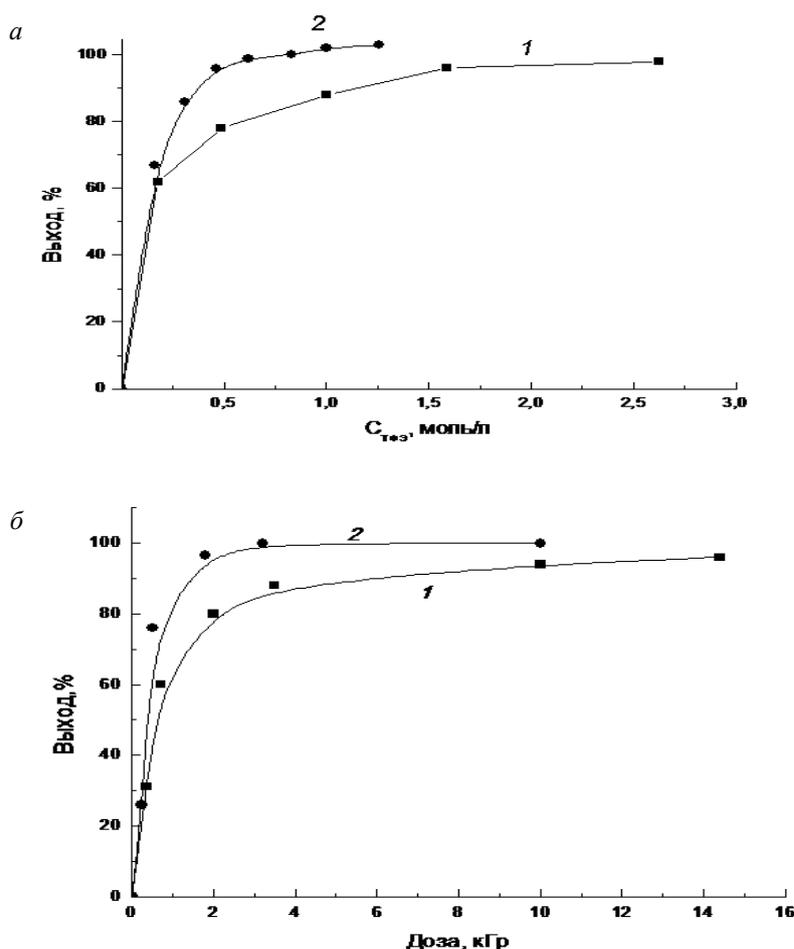


Рис. 2. Зависимости выхода теломера от концентрации ТФЭ при дозе 10 кГр (а) и дозы облучения (б) для смесей: 1 – ТФЭ (1,59 моль/л)+ГФИП; 2 – ТФЭ (1,03 моль/л)+трифторэтанол

В указанных растворителях процесс протекает приблизительно с одинаковой эффективностью, для полной конверсии мономера требуются малые дозы облучения. Эффективность процесса низкотемпературной теломеризации в трифторэтаноле и ГФИП связана, как минимум, с двумя факторами. Во-первых, как показали предыдущие исследования, проведенные при комнатной температуре [3], большое влияние на скорость процесса оказывает растворимость мономера в используемом растворителе. Во

фторированном растворителе она почти на порядок выше, чем в обычных органических растворителях. Кроме этого, существенное влияние на процесс оказывает и фазовое состояние системы. В отличие от системы ТФЭ+этанол в смеси ТФЭ+фторированный спирт реакция, инициируемая активными центрами спирта, начинается при температуре ~ 200 К, что существенно выше температуры плавления ТФЭ.

Получить некоторые сведения о механизме реакции позволяет применение ингибиторов

реакции. Подавление процесса теломеризации во всех растворителях радикальным ингибитором ТЕМПО позволяет сделать предварительный вывод о радикальном или ион-радикальном механизме реакции. Помимо этого для системы ТФЭ+ГФИП были проведены исследования методом ЭПР-спектроскопии и было показано, что низкотемпературная теломеризация ТФЭ в ГФИП протекает по ион-радикальному механизму. Процесс инициируют анион-радикалы  $(CF_3)_2C^{\bullet}-O^-$ , образующиеся при депротонировании ОН групп первичных гидроксидрадикалов  $(CF_3)_2C^{\bullet}-OH$ , обладающих сильными кислотными свойствами. Предложена интерпретация выделенных при 230–240 К спектров ЭПР облученного ГФИП с учетом анизотропии на  $\beta$ -атомах фтора и оценки углов между соответствующими С–F связями и осью орбитали неспаренного электрона [6].

Продукты теломеризации ТФЭ также существенно различны в зависимости от используемого растворителя. В отличие от образующихся в этаноле растворимых теломеров с малой длиной цепи во фторированных спиртах образуются длинноцепочечные теломеры. Их свойства были изучены методами ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа.

ИК-спектры всех теломеров, в целом, идентичны спектру политетрафторэтилена [7]. Интенсивные полосы поглощения регистрируются в области  $1208$  и  $1152\text{ см}^{-1}$ , они относятся к валентным колебаниям  $\nu_{C-F}$  групп  $CF_2$ . Но кроме этих полос в спектре теломера, полученного в трифторэтаноле, наблюдаются малоинтенсивная широкая полоса поглощения гидроксильной группы ОН в области  $3300\text{ см}^{-1}$  и ряд полос поглощения связей С–О и С–Н в области  $800$ – $1100$  и  $1350$ – $1500\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют полосам поглощения в спектре трифторэтанола. Для теломера ТФЭ в ГФИП наблюдаются слабая широкая полоса в области  $3400\text{ см}^{-1}$  и полоса с частотой  $\sim 1430\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к колебаниям ОН-групп ГФИП. Наличие дополнительных полос поглощения в спектрах, небольшое смещение (несколько  $\text{см}^{-1}$ ) их по частоте свидетельствуют о вхождении молекул спиртов в состав теломеров. Слабая интенсивность этих полос обусловлена малым количеством концевых групп и большой длиной цепи.

Термостабильность теломеров, полученных во фторированных спиртах, была исследована методом ДТГА. Температура, при которой происходит 50 %-ная потеря массы вещества,

практически не зависит от исходной концентрации ТФЭ в телогене, как это наблюдалось для теломеров ТФЭ в хлорсодержащих растворителях, ацетоне и других растворителях [2], и составляет  $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ . На кривых ДТГ наблюдается один пик с максимумом  $\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ , который соответствует температуре разложения промышленного ПТФЭ, что может оказаться полезным при дальнейшем практическом использовании теломеров.

#### Выводы

1. Исследовано фазовое состояние и кинетика процесса низкотемпературной радиационной теломеризации ТФЭ в этаноле, трифторэтаноле и гексафторизопропаноле. Реакция теломеризации протекает при расстекловывании систем в области  $100$  и  $200\text{ К}$ .

2. Выход теломера зависит от исходной концентрации мономера и дозы облучения. Для практически полной конверсии ТФЭ во фторированных растворителях требуются малые дозы облучения  $\sim 4\text{ кГр}$ .

3. При проведении процесса в этаноле образуются растворимые теломеры с малой длиной цепи. Теломеры, полученные во фторированных спиртах, имеют большую длину цепи и термостабильность, сравнимую с термостабильностью ПТФЭ.

4. Анализ ИК-спектров поглощения подтверждает наличие фрагментов молекул растворителей в составе продуктов реакции.

5. Применение метода ингибиторов и результаты ЭПР-исследований свидетельствуют о ион-радикальном механизме низкотемпературной теломеризации.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ameduri, B. Well\_Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications / B. Ameduri, B. Boutevin. – Amsterdam–Boston–Heidelberg–London– New York: Elsevier, 2004. – 498 p.
2. Кирюхин, Д. П. Радиационно-химический синтез, свойства и перспективы использования теломеров тетрафторэтилена / Д. П. Кирюхин, Г. А. Кичигина, В. М. Бузник // Высокомолекулярные соед., А. – 2013. – Т. 55. – №11. – С. 1321–1332
3. Кирюхин, Д. П. Радиационно-химический синтез и свойства теломеров тетрафторэтилена во фторсодержащих растворителях / Д. П. Кирюхин, Г. А. Кичигина, П. П. Куш, В. Г. Курявый, В. М. Бузник // Известия АН, серия химическая. – 2013. – № 7. – С. 1659–1665.
4. Кирюхин, Д. П. Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена и их использование для создания тонких защитных фторполимерных покрытий / Д. П. Кирюхин, И. П. Ким, В. М. Бузник, Л. Н. Игнатьева, В. Г. Курявый, С. Г. Сахаров // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим.

об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. LI. – № 3. – С. 66–72.

5. Кичигина, Г. А. Низкотемпературная радиационная теломеризация тетрафторэтилена в гексафторизопропанол / Г. А. Кичигина, П. П. Куш, Д. П. Кирюхин, С. И. Кузина, А. И. Михайлов // Химия высоких энергий. – 2013. – Т. 47. – № 3. – С. 178–183.

6. Кузина, С. И. Механизм иницирования низкотемпературной радиационной теломеризации тетрафторэтилена в гексафторизопропанол / С. И. Кузина, П. П. Куш, Г. А. Кичигина, Г. П. Колпаков, Д. П. Кирюхин, А. И. Михайлов // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88. – № 10. – С. 1504–1509.

7. Дехант, И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмолке. – М.: Химия, 1976. – 472 с.

#### REFERENCES

1. Ameduri, B. Well\_Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications / B. Ameduri, B. Boutevin. – Amsterdam–Boston–Heidelberg–London–New York: Elsevier, 2004. – 498 p.

2. Kiryukhin, D. P. Tetrafluoroethylene Telomers: Radiation\_Initiated Chemical Synthesis, Properties, and Application Prospects / D. P. Kiryukhin, G. A. Kichigina, V. M. Buznik //

Polymer Science, Ser. A. – 2013. – Vol. 55. – No. 11. – P. 631–642.

3. Radiation-chemical synthesis and properties of tetrafluoroethylene Telomers in fluorine containing solvents / D. P. Kiryukhin, G. A. Kichigina, P. P. Kushch, V. G. Kuryavyi V. M. Buznik // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2013. – Vol. 62. – No. 7. – P. 1659-1665.

4. Radiation-chemical synthesis of telomers of tetrafluoroethylene and their use to create a thin protective fluoropolymer coatings / D. P. Kiryukhin, I. Kim, V. M. Buznik, L. N. Ignatreva, V. G. Kuryavyi, S. G. Sakharov // Ros. Khim. Zh. (Zh. Ros. Khim. O-va im. D. I. Mendeleeva). – 2008. – V. 52. – No. 3. – P. 66-72

5. Low\_Temperature Radiation Telomerization of Tetrafluoroethylene in Hexafluoroisopropanol / G. A. Kichigina, P. P. Kushch, D. P. Kiryukhin, S. I. Kuzina, A. I. Mikhailov // High Energy Chemistry. – 2013. – Vol. 47. – No. 3. P. 83–89.

6. Mechanism of the Initiation of Low-Temperature Radiation Telomerization of Tetrafluoroethylene in Hexafluoroisopropanol / S. I. Kuzina, P. P. Kushch, G. A. Kichigina, G. P. Kolpakov, D. P. Kiryukhin, and A. I. Mikhailov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Vol. 88. – No. 10. – P. 1689–1694.

7. Infrared Spectroscopy of Polymers / I. Dehant, R. Danz, V. Kimmer, R. Shmolke –M.: Khimiya, 1976. – 472 с.

*G. A. Kichigina, P. P. Kushch, D. P. Kiryukhin, S. I. Kuzina, A. I. Mikhailov*

### KINETICS AND THE MECHANISM OF LOW-TEMPERATURE RADITION SYNTHESIS OF TETRAFLUOROETHYLENE OLIGOMERS IN ACOHOLS

**Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
(Chernogolovka, Russia)**

**Abstract.** The kinetics of the low-temperature postradiation polymerization of tetrafluoroethylene in ethanol and fluorinated alcohols depending on the radiation dose and the concentration of monomer has been investigated. The temperature range of the reaction, its effectiveness and properties of the telomers depend on the chemical properties of the solvent used. Active centers that initiate the process and their yield at 77 K have been studied by the ESR technique. Some properties of the telomers have been studied.

**Keywords:** radiation synthesis, telomerization, tetrafluoroethylene, calorimetry.

УДК 678.632:678.02:66.095.3:538.22

*Н. Л. Левкина, С. Г. Кононенко*

### РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МАГНИТОПЛАСТОВ НА СТАДИИ СИНТЕЗА СВЯЗУЮЩЕГО

**Энгельсский технологический институт (филиал)  
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический  
университет имени Ю. А. Гагарина»**

E-mail: levkinan78@yandex.ru

Направленное регулирование структуры и свойств магнитопластов достигается введением оксидов металлов и хлористого никеля на стадии синтеза фенолоформальдегидного олигомера. Установлено, что введение в среду синтеза оксидов металлов приводит к повышению реакционной способности ФФО и значительному увеличению магнитных характеристик магнитопластов.

**Ключевые слова:** структура, свойства, синтез, связующее, модификация, магнитопласты.

Создание магнитных материалов и изделий (вычислительной, электро- и радиотехники), из них с комплексом необходимых свойств вызвано развитием передовых отраслей техники (медицины, транспорта и др. [1, 2]. И хотя магнитопласты (МП) имеют магнитные характери-

стики ниже, чем у спеченных магнитов, они обладают рядом преимуществ. Технология изготовления изделий из МП значительно проще, отсутствуют дорогие и сложные операции спекания, длительная термическая обработка, шлифование с удалением значительного количества дорогостоящего материала. Прочность, отсутствие хрупкости и меньший удельный вес изделий обеспечивают равномерную конфигурацию магнитного поля и устойчивость к размагничивающим полям; повышенная работоспособность, возможность регулирования магнитных и прочностных характеристик, хемо- и теплостойкости путем выбора полимерной основы расширяет область их применения [3–5]. По своим магнитным свойствам МП приблизились к свойствам металлокерамических магнитов.

В России промышленное производство МП практически отсутствует, что тормозит разработку теории формирования заданной структуры и свойств, научные основы технологии, а также выпуск необходимого современного оборудования для формирования изделий различной конфигурации. Из отечественных разработок представляют несомненную ценность работы Института материаловедения и эффективных технологий ИМЭТ [3], основанные на реализации принципов микрокапсулирования и самоорганизации структуры, а также института химфизики РАН – метод полимеризационного наполнения. Недостатки этих методов заклю-

чаются в образовании в системе устойчивых магнитных агрегатов, которые трудно поддаются процессу диспергирования; происходит капсулирование не отдельных частиц, а их агрегатов, что заставляет вводить в композицию специальные дезагрегирующие добавки. В результате плохая текстурируемость капсулированных микропорошков и пониженные магнитные характеристики готовых изделий.

Из-за наличия в структуре полимерных компонентов МП по магнитным характеристикам уступают материалу исходного порошка (табл. 1), но они значительно более технологичны в переработке, что позволяет изготавливать изделия сложной конфигурации, не требующие дополнительной механической обработки.

На кафедре «Химическая технология» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета разработан более эффективный в технико-экономическом плане способ поликонденсационного наполнения [6–9]. Способ заключается в замене фенолоформальдегидного олигомера (ФФО) со степенью полимеризации ~10 и более на смесь мономеров фенола и формальдегида с катализатором NaOH. Пропитанный этой смесью магнитный наполнитель подвергается температурной обработке, при которой происходит синтез полимерного связующего как в структуре частиц наполнителя, так и на их поверхности.

Таблица 1

Сравнительные характеристики магнитных порошков и МП на их основе

Состав материала	Магнитные характеристики			
	Вт, Тл	$H_{св}, \text{кА}\cdot\text{м}^{-1}$	$H_{см}, \text{кА}\cdot\text{м}^{-1}$	$(BH)_{\text{max}}, \text{кДж}\cdot\text{м}^{-3}$
1. Феррит бария ( $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	0,15	96	–	3,4
Магнитопласты на его основе	0,11	84,0	104-210	0,16÷2,8
2. Промышленный быстрозакаленный легированный сплав Nd-Fe-B марки НМ-20 Р	0,86-0,91	280-340	430-460	68–90
Магнитопласты на его основе	0,3–0,45	–	320–400	24–37
3. Магнитопласты на основе шлифпульпы отходов $\text{SmCO}_5$	0,28	–	400	20

В результате поликонденсационного наполнения сочетается одновременно синтез полимерного связующего на частицах магнитного наполнителя и стабилизация капсулированных частиц в объеме МП, что сокращает технологическую схему на 5–7 стадий, обеспечивает формирование более равномерной структуры с микротонкими прослойками полимера меж-

ду частицами, высокую плотность их прилегания, резкое возрастание магнитных (на 50 %) и прочностных (на 80 %) характеристик, снижение удельного электрического сопротивления, повышение стабильности при воздействии температуры и химических сред (табл. 2). Такой метод является первым примером, в котором синтез и стабилизация частиц магнитного

наполнителя в полимерной матрице протекает одновременно с образованием пресс-порошков

для формования из них изделий разной конфигурации.

Таблица 2

**Влияние способа наполнения на характеристики разработанных МП на основе сплава Nd-Fe-B и BaO·6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Показатели	Смесевой	Поликонденсационный
1. Плотность, кг·м <sup>-3</sup>	5800/3600	6500/3800
2. Прочность при межслоевом сдвиге, МПа	5,0/18,6	9,0/30-36
3. Остаточная магнитная индукция, Вг, Тл	0,4/0,11	0,5-0,6/0,15-0,18
4. Коэрцитивная сила по индукции, Н <sub>св</sub> , кА·м <sup>-1</sup>	206/84	320/-
5. Максимальное энергетическое произведение (ВН) <sub>мах</sub> , кДж·м <sup>-3</sup>	32/2,56	48-56/1,4-4,5
6. Удельное объемное электрическое сопротивление ρ <sub>v</sub> Ом·м	50/2,0·10 <sup>10</sup>	20/46,3·10 <sup>8</sup>
7. Рабочая температура эксплуатации, °С	120	120
8. Хемостойкость	бензо- и маслостойки	

Примечание: числитель – материал на основе Nd-Fe-B; знаменатель – материал на основе BaO·6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

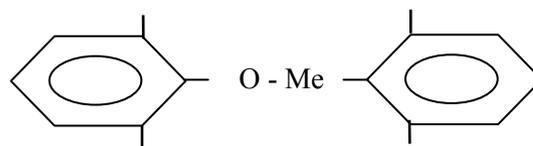
При обработке порошков смесью мономеров молекулы смеси диффундируют в поры и дефекты кристаллической решетки, в неплотности структуры и, взаимодействуя между собой при синтезе и отверждении, образуют полиструктуры. В массе порошка частицы обволакиваются жидкой пленкой, которая в процессе синтеза превращается в полимерную капсулу, препятствующую образованию и слипанию агрегатов из частиц. Поверхность самой частицы и внутренние микродефекты и поры, выступая центрами образования структур, ориентируют макромолекулы полимера по рельефу поверхности.

В результате при одном и том же содержании полимера в объеме МП при поликонденсационном способе толщина полимерных прослоек между частицами резко уменьшается по сравнению с толщиной полимерных прослоек при смешевом способе, что приводит к росту магнитных, электрических и механических свойств МП (табл. 2).

Одной из причин снижения магнитных характеристик МП по сравнению со спеченными магнитами является наличие немагнитной полимерной прослойки. Для улучшения магнит-

ных свойств полимерной основы МП использовали оксиды металлов и хлористый никель, вводимые на стадии синтеза ФФО.

Введение в среду синтеза оксидов металлов изменяет реакционную способность синтезируемого ФФО и примерно в 3–5 раз ускоряет процесс желатинизации в результате взаимодействия оксидов Fe и Mg с фенольными гидроксильными группами, содержание которых в синтезируемом ФФО уменьшается примерно на 40 % (табл. 3), то есть в процессе синтеза образуется металлсодержащий полимер:



При этом примерно на 40–60 % увеличивается адгезионная прочность композитов, примерно на 20–40 % – остаточная магнитная индукция за счет уменьшения доли немагнитных полимерных прослоек, вызывающих внутреннее размагничивание МП (табл. 4). Модификация матрицы добавками MgO приводит к большему увеличению эксплуатационных характеристик МП.

Таблица 3

**Влияние модифицирующих добавок на свойства МП на основе сплава Nd-Fe-B**

Вид добавки	Содержание добавки, % (масс)	Время желатинизации при 150 °С, с	Содержание, %		
			метилольных групп	гидроксильных групп	свободного фенола
–	–	81,3	19	13,2	1,3
MgO	3 %	26,0	16	8,2	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 %	15,0	16	7,2	0,6

Таблица 4

**Влияние модифицирующих добавок на физико-механические свойства МП  
на основе сплава Nd-Fe-B**

Вид добавки	Содержание, % (масс.)	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Остаточная магнитная индукция, Тл	Максимальное энергетическое произведение, МГс·Э	Прочность при межслоевом сдвиге, МПа
–	–	5200	0,40	4,0	3,0
MgO	3	5300	0,54	7,2	4,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	5200	0,48	5,8	4,8

### Выводы

1. Доказана эффективность применения способа полимеризационного наполнения при создании высокоэффективных магнитопластов.

2. Показана целесообразность модификации фенолоформальдегидного олигомера на стадии синтеза различными соединениями металлов. Введение в среду синтеза оксидов металлов приводит к значительному увеличению магнитных характеристик магнитопластов.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Алексеев, А. Г.* Магнитные эластомеры / А. Г. Алексеев, А. Е. Корнев. – М.: Химия, 1987. – 204 с.
2. *Мишин, Д. Д.* Магнитные материалы / Д. Д. Мишин. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
3. *Ефимова, В. П.* Магнитные композиционные материалы – новые возможности и перспективы развития / В. П. Ефимова, О. К. Фролов // Строительные материалы. – 1998. – № 5. – С. 6–7.
4. *Лосото, А. П.* Современные тенденции в области разработки магнитотвердых магнитопластов / А. П. Лосото, И. М. Миляев, А. М. Миронов // Пластические массы. – 1999. – № 3. – С. 3–8.
5. Постоянные магниты. Справочник / под ред. Ю. М. Пятин. – М.: Энергия, 1980. – 488 с.
6. *Артёменко, С. Е.* Исследование эффективности модификации магнитопластов, сформированных способом поликонденсационного наполнения / С. Е. Артёменко, Н. Л. Зайцева, С. Г. Кононенко // Пластические массы. – 2001. – № 1. – С. 11–14.
7. *Артёменко, С. Е.* Физико-химические основы альтернативной технологии магнитопластов и рациональные области их применения / С. Е. Артёменко, С. Г. Кононенко, Л. Л. Семёнов, А. А. Артёменко // Химические волокна. – 1998. – № 3. – С. 45–50.
8. *Артёменко, А. А.* Технология высокоэффективных магнитопластов поликонденсационного способа наполнения / А. А. Артёменко, С. Г. Кононенко, С. Е. Артёменко, Н. Л. Зайцева // Пластические массы. – 1999. – № 9. – С. 21–26.
9. *Артёменко, А. А.* Технология магнитопластов с повышенными характеристиками / А. А. Артёменко, С. Е. Артёменко, С. Г. Кононенко // Перспективные материалы. – 2002. – № 5. – С. 54–58.

### REFERENCES

1. *Alekseev, A. G.* Magnetic elastomers / A. G. Alekseev, A. E. Kornev. – Moscow: Chemistry, 1987. – 204 p.
2. *Mishin, D. D.* Magnetic Materials / D. D. Mishin. – M.: Higher School, 1981. – 335 p.
3. *Efimov, V. P.* Magnetic composite materials - new possibilities and prospects of development / V. P. Efimov, O. K. Frolov // Building materials. – 1998. – № 5. – P. 6–7.
4. *Losoto, A. P.* Modern trends in the development of magnetically bonded magnets / A. P. Losoto, I. M. Milyaev, A. M. Mironov // Plastics. – 1999. – № 3. – P. 3–8.
5. The permanent magnets. Directory / ed. Pyatina Y. M. – M.: Energia, 1980. – 488 p.
6. *Artemenko, S. E.* Research of efficiency modifications magnetoplastov molded method of polycondensation filling / S. E. Artemenko, N. L. Zaytseva, S. G. Kononenko // Plastics. – 2001. – № 1. – P. 11–14.
7. *Artemenko, S. E.* Physical and chemical bases of alternative technology and rational magnetoplastov their applications / S. E. Artemenko, S. G. Kononenko, L. L. Semenov, A. A. Artemenko // Chemical fibers. – 1998. – № 3. – P. 45–50.
8. *Artemenko, A. A.* The technology of high-performance bonded magnets polycondensation method of filling / A. A. Artemenko, S. G. Kononenko, S. E. Artemenko, N. L. Zaytseva // Plastics. – 1999. – № 9. – P. 21–26.
9. *Artemenko, A. A.* The technology of bonded magnets with high performance / A. A. Artemenko, S. E. Artemenko, S. G. Kononenko // Perspective materials. – 2002. – № 5. – P. 54–58.

*N. L. Levkina, S. G. Kononenko*

### CONTROL STRUCTURE MAGNITOPLASTOV AT THE SYNTHESIS STAGE BINDER

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin  
State Technical University of Saratov

**Abstract.** Directional control of the structure and properties of the bonded magnets is achieved by introducing metal oxides and nickel chloride in step a phenol-formaldehyde oligomer synthesis. The introduction Wednesday synthesis of metal oxides increases the reactivity of FFO and a significant increase in the magnetic characteristics of the magnetoplastov.

**Keywords:** The structure, properties, connections, modify, magnetoplasts.

УДК 541.64+547.567:577.4

Е. Е. Ергожин<sup>1</sup>, Б. А. Мухитдинова<sup>1</sup>, Г. С. Полимбетова<sup>2</sup>,  
А. И. Никитина<sup>1</sup>, А. К. Борангазиева<sup>2</sup>, А. Т. Тасмагамбет<sup>1</sup>

## СИНТЕЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ АМИНОХИНОИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С УЧЕТОМ ПОЗИЦИЙ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ

<sup>1</sup>АО Институт химических наук им. А. Б. Бектурова,  
г. Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>АО Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,  
г. Алматы, Казахстан

E-mail: mukhitdinovab@mail.ru

С позиций зеленой химии рассматриваются пути совершенствования методов синтеза аминокхиноидных олигомеров. Изучено влияние условий процесса, природы растворителей и добавок основного типа, соотношения исходных реагентов, температурного и временного режима на выход и свойства образующихся полиаминокхинонов. С целью повышения редокс- и сорбционных характеристик конечных продуктов осуществлена их термообработка элементарной серой, в больших количествах образующейся в качестве отвалов при разработке высокосернистых месторождений нефти и газа Казахстана. Оценена окисляющая и сорбционная способность полиаминокхинонов, содержащих серу и без нее.

**Ключевые слова:** полиамины, олигомеры, бензохинон, сера, фосфин, сорбция.

В настоящее время из-за разработки месторождений высокосернистых нефтей, природных газов Казахстана и их добычи возникла проблема утилизации элементарной серы. Наличие отвалов серы (более 8 миллионов тонн), образующихся в качестве побочного сырья при переработке и очистке карачаганакской нефти, – острая экологическая проблема, требующая настоятельного решения. Поэтому разработка методов использования серы в синтезе серосодержащих соединений (неорганических, органических, в том числе серосодержащих сорбентов) является важнейшей задачей химической отрасли. Успешное развитие этого направления с учетом позиций зеленой химии [1] будет способствовать утилизации серы, что положительно скажется и на охране окружающей среды.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез аминокхиноидного олигомера.** К навеске полиамина (ПА) в диметилформамиде (ДМФА), диоксане (ДО) или этиловом спирте (ЭС) при перемешивании и комнатной температуре добавляли рассчитанное количество бензохинона (БХ) [2]. Процесс изучали в присутствии и отсутствии каталитических добавок (КТ) основного типа (едкий натр, аммиак, ацетат натрия) при мольном соотношении реагентов ПЭИ:БХ:КТ = 1:1-3:0,1-1,0). Устанавливали влияние временной и температурной зависимости процесса, соотношения исходных компонентов, природы растворителя на выход олигомерного аминокхинона (ОАХ).

**Синтез серосодержащего аминокхиноидного олигомера (S-OAX).** В ступке тщательно в течение 15 мин растирали рассчитанное количество ОАХ и серы (от 5 до 50 %). Переносили в фарфоровую чашку и выдерживали в термостате при 160–220 °С в течение 0,5–5 ч. Реакционную смесь охлаждали, отмывали в аппарате Сокслета, определяли выход конечного продукта и содержание серы. Или к рассчитанному количеству ПА, БХ добавляли 5–50 % серы от веса исходных реагентов, процесс проводили аналогично.

**Исследование сорбционных характеристик ОАХ.** Сорбцию ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ОАХ серосодержащим и без нее в ОН-форме изучали методом полярографии в статических условиях при модуле раствор/сорбент, равном 400, температуре  $20 \pm 2$  °С, времени контакта – 7 суток, варьируя концентрацию меди от 0,097 до 1,853 г/л, кобальта – от 0,105 до 2,166 г/л. Модельные растворы готовили из солей  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  квалификации «х.ч».

Сорбционную емкость образцов (СЕ) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли методом классической полярографии на фоне 0,5 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  по волнам восстановления  $\text{Cu}^{2+}$  ( $E_{1/2} = -0,16\text{В}$ ),  $\text{Co}^{2+}$  ( $E_{1/2} = -1,37\text{В}$ ).

Полярограммы снимали на универсальном полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при  $25 \pm 0,5$  °С, используя ртутный капаящий электрод. Кислород из растворов удаляли продуванием аргона в течение 5 мин. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

*Окисление фосфина ОАХ.* Для окисления  $\text{PH}_3$  использовали иод-спиртовые растворы ОАХ. Процесс проводили в реакторе типа «каталитическая утка», куда вносили растворитель, иод, полимер, вводили смесь  $\text{Ag-PH}_3$ . Опыт заканчивали после прекращения поглощения  $\text{PH}_3$  раствором. Далее раствор сливали для хроматографического анализа спирта, растворителей, хинона, гидрохинона, фосфорорганических продуктов на хроматографе модели «Chrompack 9002», снабженным компьютерными программами. Анализ хроматограмм проводили с использованием стандартов [3].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С учетом позиций зеленой химии найдены оптимальные условия синтеза серосодержащих редокс-полимеров (РП) на основе слабоосновных полиаминов (ПА) (полиэтиленimina или полиэтиленполиамина) и бензохинона (БХ), полученных по описанной А. А. Берлиным с сотрудниками методике [4].

Изучено влияние природы растворителей, температурного и временного режима на выход конечных продуктов. Наиболее высокие выходы ОАХ получены в ДМФА и ДО, однако они токсичны. Осуществлена их замена на этиловый спирт или смесь его с водой, являющихся зелеными растворителями, что немаловажно. Благодаря высокой реакционной способности использованных ПА, а также высокой полярности воды и хорошей растворимости исходных

реагентов в этиловом спирте сокращается продолжительность процесса (0,5–1,0 ч). Введение добавок основного типа ( $\text{NaAc}$ ,  $\text{NaOH}$  или  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) повышает выход образцов. Они по своему воздействию на процесс отличаются в незначительной степени. Несколько более высокие показатели выхода в присутствии щелочей (65–71 %), и в большей степени в присутствии аммиака (70,4–87,6). Избыток катализатора более 0,1–0,2 молей не приводит к существенному увеличению выхода конечного образца.

Для улучшения редокс- и сорбционных характеристик ОАХ их подвергали термообработке в присутствии элементарной серы. Показано, что максимальное количество серы, вводимой в ОАХ при термообработке, достигается при 200 °С в течение 5 ч и составляет 11,0–12,3 %.

Методами кинетики, редокс-потенциометрии, газовой хроматографии, количественного анализа в сравнении с модельными системами оценена окисляющая способность серосодержащих аминоксиноидных олигомеров по отношению к фосфину. Процесс изучали в сухих спиртовых растворах в присутствии и в отсутствии каталитических добавок соединений меди. Показано, что синтезированные образцы эффективно окисляют фосфин с образованием фосфорорганических соединений (ФОС) – эфиров фосфористой  $(\text{RO})_2\text{HPO}$  и фосфорной  $(\text{RO})_3\text{PO}$  кислот (см. таблицу).

#### Окисление фосфина в спиртовых растворах БХ, ОАХ в присутствии солей меди (II)

№	$\text{CuX}_2$ , М	БХ, М ОАХ, г	$\text{PH}_3 \cdot 10^3$ , Па	Т°С	$W_{\text{max}} \cdot 10^3$ , М/мин	$Q \cdot 10^2$ , М	Выход ФОС, %	
							1	2
1	$\text{CuBr}_2$ ; 0,22	0,45	1,2	70	6,9	8,6		16
2	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ; 0,01	0,18	0,5	60	0,6	3,1	22	3
3	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ; 0,16	0,45	0,6	70	6,9	10,6		35
4*	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ; 0,1	0,18	0,5	60	1,2	3,3	42	32
5*	$\text{CuCl}_2$ ; 0,03	0,2	1,5	50	2,1	1,0		50
6*	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ; 0,25	0,15	1,2	60	2,1	2,7	6	70
7*	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ; 0,025	0,2	1,2	60	1,3	1,9	33	35

Примечание: 4–7\* – ОАХ; 1 – дибутилфосфит  $(\text{BuO})_2\text{HPO}$ , 2 – трибутилфосфат  $(\text{BuO})_3\text{PO}$

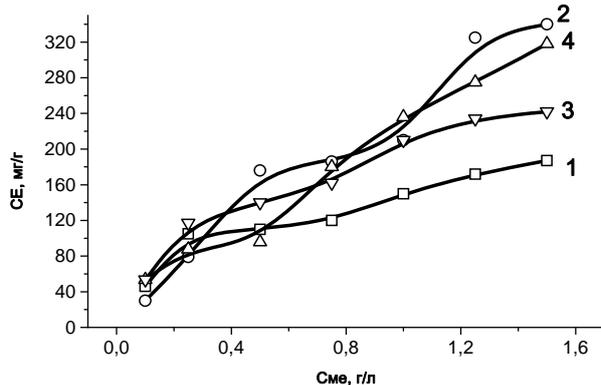
В изученных условиях спиртовые растворы  $\text{CuX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3\text{CO}_2, \text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2, \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2$ ) с незначительной скоростью поглощают  $\text{PH}_3$  и формируют эфиры кислот фосфора. Спиртовые растворы БХ и ОАХ в отсутствие солей меди не поглощают  $\text{PH}_3$  с заметной скоростью, потенциал спиртового раствора не изменяется в

течение длительного времени. В смешанных системах БХ(ОАХ)- $\text{CuX}_2$ - $\text{BuOH}$  скорость окисления фосфина возрастает, количество поглощенного  $\text{PH}_3$  соответствует суммарной стехиометрии реакции окисления фосфина медью (II) и БХ(ОАХ). Скорость окисления  $\text{PH}_3$ , количество поглощенного фосфина зависят от природы,

концентрации соли меди и полимера. Спиртовые растворы полимеров, содержащие  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ , в отличие от системы полимер-галогенид меди поглощают  $\text{PH}_3$  в два раза больше и формируют смесь эфиров 1, 2. Кинетические закономерности реакции окисления  $\text{PH}_3$  в спиртовых растворах хиноидных мономеров и полимеров хорошо согласуются с закономерностями, полученных в спиртовых растворах хинона и солей меди. От условий реакции зависит предпочтительное образования того или иного продукта.

Суммарный выход ценных ФОС при утилизации фосфина, содержащегося в печном газе фосфорного производства, разработанными полимерсодержащими сорбентами достигает 76–80 %. Таким образом, достигается двойной положительный эффект: с одной стороны, решение проблем экологии – обезвреживание токсичного газа, с другой – получение промышленно важных фосфорорганических продуктов.

Данные по изучению сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  редокс-полимерами ПА-БХ, серосодержащими и без нее, представлены на рисунке. Как оказалось, с введением серы увеличивается редокс-емкость полимеров и сорбционная способность по ионам тяжелых металлов. Серосодержащий редокс-полимер (РП) извлекает 318,2 и 282,8 мг/г ионов меди и кобальта (кривые 2, 4), в отсутствие серы эти показатели значительно ниже (кривые 1, 3) и составляют соответственно 190 и 241,6 мг/г.



Изотермы сорбции ионов меди и кобальта аминоксиноидным олигомером, содержащим серу в своей структуре (2, 4) и без нее (1, 3):

1, 2 –  $\text{Cu}^{2+}$ ; 3, 4 –  $\text{Co}^{2+}$

Такое увеличение сорбционной способности РП-S связано, по-видимому, с образованием поперечных связей в структуре РП. При термическом взаимодействии полимера с элементарной серой, представленной в основном в виде восьмичленных циклов ( $\text{S}_8$ ), происходит

раскрытие этих циклов. Образующиеся неустойчивые промежуточные соединения распадаются с выделением бирадикалов серы, содержащих переменное количество ее атомов ( $\text{S}_{8-x}^{\cdot}$ ). Последние реагируют с макромолекулами полимеров с образованием поперечных связей. Причем на первых стадиях образуются полисульфидные связи, которые затем перегруппировываются в связи с меньшим содержанием атомов серы [5].

#### Выводы

Таким образом, варьированием условий синтеза с учетом позиций зеленой химии разработаны условия получения аминоксиноидных олигомеров на основе бензохинона и полиаминов. При термообработке смесей образцов и элементарной серы выделены серосодержащие аминоксиноидные олигомеры, обладающие улучшенными сорбционными и окислительными характеристиками.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Anastas, P. T. Green Chemistry: Theory and Practice / P. T. Anastas, J. C. Warner. – New York: Oxford University Press, 1998. – P. 30.
2. Redox polymers based on polyamines / E. E. Ergozhin, B. A. Mukhitdinova, O. K. Stefanova, R. Kh. Bakirova, N. V. Rozhdestvenskaya // Reactive Polymers. – 1991/1992. – V. 16. – P. 321–334.
3. The synthesis of organophosphorus compounds from phosphine and alcohols in the presence of quinones and redox polymers on their basis / B. A. Mukhitdinova, E. E. Ergozhin, G. S. Polimbetova, A. K. Borangazieva // Eurasian Chemical-Technological J. – 2012. – V. 14, № 3. – P. 191–199.
4. Берлин, А. А. Синтез и исследование полиариленихинонов / А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева // Высокомолекулярное соединение. – 1959. – Т. 1. – С. 1443.
5. Аллигера, Г. Вулканизация эластомеров / Г. Аллигера, И. Сьетуна. – М.: Химия, 1967. – 428 с.

#### REFERENCES

1. Anastas, P. T. Green Chemistry: Theory and Practice / P. T. Anastas, J. C. Warner. – New York: Oxford University Press, 1998. – P. 30.
2. Redox polymers based on polyamines / E. E. Ergozhin, B. A. Mukhitdinova, O. K. Stefanova, R. Kh. Bakirova, N. V. Rozhdestvenskaya // Reactive Polymers. – 1991/1992. – V. 16. – P. 321–334.
3. The synthesis of organophosphorus compounds from phosphine and alcohols in the presence of quinones and redox polymers on their basis / B. A. Mukhitdinova, E. E. Ergozhin, G. S. Polimbetova, A. K. Borangazieva // Eurasian Chemical-Technological J. – 2012. – V. 14, № 3. – P. 191–199.
4. Berlin, A. A. Sintez i issledovanie poliariilenhiononov / A. A. Berlin, N. G. Matveeva // Vysokomol. soed. – 1959. – T. 1. – S. 1443.
5. Alligera, G. Vulkanizacija jelastomerov / G. Alligera, I. S'etuna. – M.: Himija, 1967. – 428 s.

*E. E. Ergozhin<sup>1</sup>, B. A. Mukhitdinova<sup>1</sup>, G. S. Polimbetova<sup>2</sup>, A. I. Nikitina<sup>1</sup>,  
A. K. Borangaziyeva<sup>2</sup>, A. T. Tasmagambet<sup>1</sup>*

**SYNTHESIS SULFUR-CONTAINING AMINOQUINOID OLIGOMERS TAKING  
INTO ACCOUNT POSITIONS OF GREEN CHEMISTRY**

<sup>1</sup>ISC Institute of chemical sciences named after of A.B. Bekturov,  
Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>ISC Institute of organic catalysis and electrochemistry named after D.V. Sokolskiyi,  
Almaty, Kazakhstan

**Abstract.** Ways of improvement of methods of synthesis the aminoquinoid oligomer from positions of green chemistry have been considered. Influence of conditions of process, the nature of solvents and catalysts, ratios of initial reagents, the temperature and temporary condition on an exit and properties of the formed polyaminoquinones is studied. For the purpose of increase redox and sorption characteristics of the final products their heat treatment is carried out by the elementary sulfur, in large numbers which is formed as dumps when developing high-sulphurous oil fields and gas of Kazakhstan. The sorption and oxidizing ability of polyaminoquinones containing sulfur in the structure and without it is estimated.

**Keywords:** polyamines, oligomers, benzoquinone, sulphur, phosphine, sorption.

УДК 541.64:547(39+257.1.3)

*Н. В. Фадеева, С. В. Курмаз, Е. И. Кнерельман, Г. И. Давыдова*

**ФОРМИРОВАНИЕ МЕЗОПОРИСТЫХ СЕТЧАТЫХ СОПОЛИМЕРОВ  
N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ДИМЕТАКРИЛАТОМ ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ.  
ТЕМПЛАТНЫЙ ПОДХОД**

**Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия**

E-mail: skurmaz@icp.ac.ru

Предложен темплатный подход к формированию монолитных сетчатых сополимеров *N*-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля с регулируемой мезопористой структурой – перспективных объектов биомедицинского назначения. В качестве темплатного агента с функцией пороге́на использовали разветвленный сополимер на основе *N*-винилпирролидона, полученный радикальной сополимеризацией в толуоле в присутствии 1-декантиола. По данным низкотемпературной адсорбции азота, размеры пор в сетчатых сополимерах после экстрагирования из них полимерной добавки с помощью хороших растворителей лежат, в основном, в интервале от 2 до 50 нм, а максимальное значение удельной поверхности составляет примерно 28 м<sup>2</sup>/г. Установлено влияние природы растворителя и концентрации темплатного агента на пористые характеристики сетчатых сополимеров.

**Ключевые слова:** разветвленный сополимер *N*-винилпирролидона, полимерный композит, темплатный агент, мезопоры.

Полимерные материалы с регулируемой пористой структурой находят массу практических применений, в том числе для разделения, хранения и транспорта различных гостевых молекул. Различные типы нанопористых полимерных сеток и способы их синтеза описаны в обзоре [1]. Полимерные материалы с постоянной поровой структурой получают, в частности, с помощью трехмерной радикальной (со)полимеризации моно- и дивиниловых мономеров в присутствии плохих растворителей (порогенов) [2]. Другой подход к их формированию состоит в использовании в качестве порообразующих агентов темплатов (шаблонов) – частиц органической и неорганической природы, например, органических гелей [3] и поли-

стиролов, модифицированных винилпирролидоновыми и карбоксильными группами [4], а также частиц кремнезема [5]. После отверждения полимерных композиций темплатов удаляют, что приводит к появлению на их месте пор. В последние годы при создании полимерных материалов с порами наноразмерного диапазона в качестве темплатов используют полимеры с дендритной и разветвленной структурой [6–9].

Цель работы – исследование процесса формирования нанопористых сетчатых сополимеров *N*-винилпирролидона – перспективных объектов биомедицинского назначения – с использованием в качестве темплатного агента с функцией пороге́на разветвленного сополимера.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Таблица 1

Разветвленный сополимер (РСП) *N*-винилпирролидона (ВП) с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) синтезировали с помощью радикальной сополимеризации в присутствии передатчика цепи 1-декантиола (ДТ) при мольном соотношении [ВП]:[ДМТЭГ]:[ДТ], равном 100:12:12, по методике [10].

С помощью ИК-спектроскопии исследовали молекулярную структуру и состав РСП. Методом гель-проникающей хроматографии в одно- и двухдетекторном варианте на приборе «Waters GPCV 2000» с применением колонок «PL-gel» (5 мкм) и «MIXED» (300×7,5 мм) при  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  определяли его молекулярно-массовые характеристики. Скорость элюирования – 1 мл/мин, элюент *N*-метилпирролидон с добавкой 1 мас.% LiCl.

Готовили смесь мономеров ВП–ДМТЭГ состава 40:60 мас.% с различными добавками РСП (20 и 30 мас.%). Мономер-полимерные смеси помещали в стеклянные ампулы толщиной 2,5 мм, вакуумировали и запаивали. С помощью радикальной сополимеризации получали полимерные композиты, содержащие 20 и 30 мас.% РСП. Условия сополимеризации:  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , инициатор – азобисизобутиронитрил (0,2 мас.%).

Из монолитных образцов полимерных композитов удаляли РСП в аппарате Сокслетта с помощью хлороформа или изопропанола. Затем образцы сушили при комнатной температуре до постоянной массы. Молекулярную структуру и молекулярно-массовые характеристики золь изучали методами ИК-спектроскопии и ГПХ.

Поверхностные характеристики сетчатых сополимеров ВП–ДМТЭГ после экстракции полимерной добавки определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе «Autosorb-1» («Quantachrome», США). Построены кривые адсорбции – десорбции, распределения пор по размерам; определены значения удельной поверхности ( $S_{уд}$ ), объем ( $V_{пор}$ ) и размер пор полимерных композитов [11].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Физико-химические характеристики РСП и его топологическая структура*

По данным ИК-спектроскопии, макромолекулы РСП состоят из 0,67 и 0,33 мольных долей ВП и ДМТЭГ звеньев соответственно. Физико-химические параметры РСП приведены в табл. 1.

## Физико-химические характеристики РСП

РСП	$M_w$	$[\eta]$ , дл/г	$[C=C] \times 10^3$ , моль/г	$T_c$ , $^{\circ}\text{C}$
	17650	0.09	0.56	63.3

Фрагмент топологической структуры РСП приведен на схеме. Диметакрилат выступает как разветвитель. Одна из его двойных связей участвует в росте основной цепи, а вторая – в формировании полимерных цепей, содержащих отщепления. Отщепления в полимерных цепях появляются, когда «подвешенная»  $C=C$  связь диметакрилата взаимодействует с другим полимерным радикалом. При этом часть  $C=C$  связей не участвует в сополимеризации, судя по данным озонлиза (табл. 1) и, как следствие, в РСП имеются непрореагировавшие двойные связи. Передатчик цепи, ДТ, ограничивал неконтролируемый рост полимерных цепей, чтобы избежать образования сетчатого сополимера. При выбранном соотношении [ДМТЭГ]:[ДТ] получали растворимый в полярных и малополярных средах продукт.

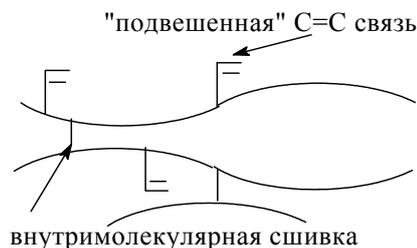


Схема. Фрагмент топологической структуры РСП

Благодаря высокой термодинамической совместимости РСП со смесью мономеров ВП–ДМТЭГ и низкой вязкости были получены композиции с высоким содержанием РСП, в которых отсутствовала граница раздела фаз. Визуально оптически прозрачные растворы были стабильными: коагуляция полимерных частиц и разделение на отдельные фазы не наблюдались.

Процесс сополимеризации ВП–ДМТЭГ в присутствии РСП сопровождается фазовым разделением, в результате которого полимерная добавка выделяется в отдельные области, отличающиеся показателем преломления. Как следствие, изменяются оптические свойства полимерных композитов. Сетчатые сополимеры ВП–ДМТЭГ оптически прозрачны, а содержащие полимерные добавки – непрозрачные монолиты. О наличии отдельных фазовых областей в полимерных композитах свидетельствуют ре-

зультаты измерения их температуры стеклования. Значение  $T_c$  сетчатого сополимера ВП–ДМТЭГ составляет 124 °С; для полимерного композита характерны две температуры стеклования – 58 и 125 °С. При высокой температуре размораживается молекулярная подвижность сегментов полимерной матрицы, а при низкой – полимерной добавки. Как следствие, в полимерном композите наблюдается два  $\alpha$ -перехода.

Из полимерных композитов экстрагировали растворимые продукты (золи) с помощью хлороформа и изопропилового спирта. Сравнивали строение и молекулярно-массовые характеристики золой и полимерной добавки. По данным ИК-спектроскопии (рис. 1), молекулярная структура золой и РСП несколько отличается.

В ИК-спектрах золой полосы поглощения валентных колебаний С=О связей ДМТЭГ звеньев менее интенсивны, чем в исходном РСП. По-видимому, золи представляют собой фракцию РСП, обогащенную ВП-звеньями. Хроматограммы золой и РСП имеют сходную форму, а их молекулярные массы – близкие значения. Таким образом, из полимерных композитов с помощью растворителей различной полярности экстрагируются инертные макромолекулы РСП, слабо физически связанные с полимерной матрицей.

Методом низкотемпературной адсорбции азота показано, что в сетчатых сополимерах име-

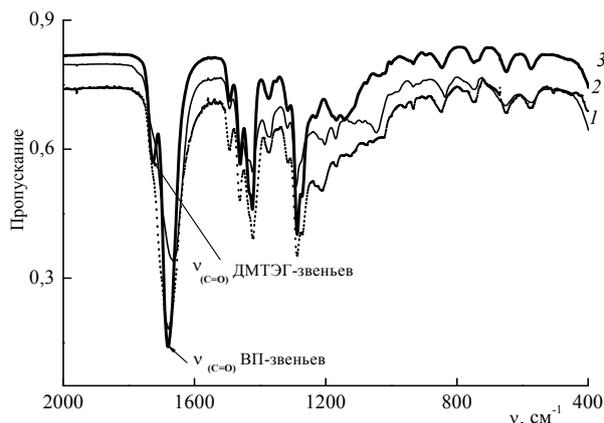


Рис. 1. ИК-спектры РСП (1) и золой, экстрагированных из полимерного композита ВП–ДМТЭГ–РСП (20 мас.%) с помощью изопропилового спирта (2) и хлороформа (3) в области 2000–400 см<sup>-1</sup>. Пленки отлиты на стеклах КВг из хлороформа и высушены от растворителя

ются поры. Изотермы адсорбции–десорбции азота и кривые распределения пор по размерам в полимерных композитах представлены на рис. 2. Гистерезис на кривых адсорбции–десорбции (рис. 2, а) указывает на пористую структуру полимерной матрицы. На рис. 2, б видно, что распределение пор по размерам в сетчатом сополимере является бимодальным. Мезопоры, диаметр  $d$  которых лежит в интервале от 2 до 50 нм, преобладают над микропорами ( $d < 2$  нм).

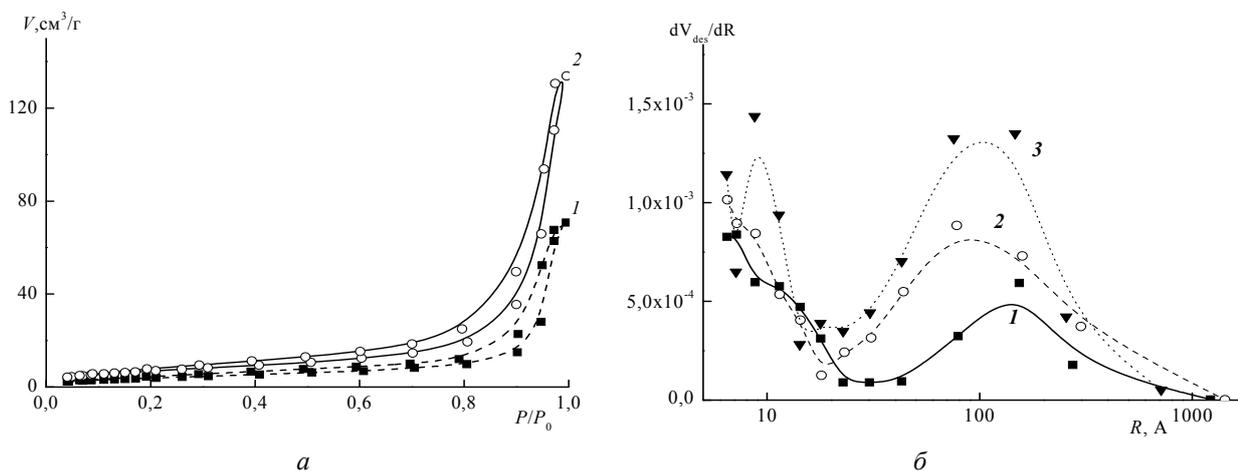


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции (а) и кривые распределения пор по размерам (б) полимерного композита ВП–ДМТЭГ–РСП (20 мас.%) после экстракции РСП с помощью хлороформа (1) и изопропилового спирта (2) и полимерного композита ВП–ДМТЭГ–РСП (30 мас.%) после экстракции РСП с помощью изопропилового спирта (3)

Природа растворителя оказывает существенное влияние на поверхностные характеристики сетчатого сополимера (табл. 2). Изопропиловый спирт имеет преимущество перед хлороформом для формирования сетчатого сопо-

лимера с более высокими поверхностными характеристиками. Увеличение содержания темплатного агента до 30 мас.% приводит к незначительному росту удельной поверхности и объема пор.

Таблица 2  
**Параметры пористой структуры сетчатых сополимеров ВП–ДМТЭГ**

[РСП], мас. %	Растворитель	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г
20	Изопропиловый спирт	26.2	0.21
	Хлороформ	14.7	0.11
30	Изопропиловый спирт	27.8	0.30

Таким образом, сополимер разветвленного типа представляет собой перспективный темплатный агент с функцией порогена для создания сетчатых сополимеров ВП–ДМТЭГ с мезопористой структурой, параметры которой – значения удельной поверхности, общий объем пор и средний диаметр пор зависят от его концентрации в исходной композиции и природы растворителя.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Dawson, R. Nanoporous organic polymer networks / R. Dawson, A. I. Cooper, Dave J. Adams // *Progress in Polymer Science*. – 2012. – № 37. – P. 530–563.
2. Svec F., Frechet J. M. J., Tennikova T. B., Deyl Z. Monolithic Materials: Preparation, Properties and Applications // *Journal of Chromatography Library, Elsevier: Amsterdam*. – V. 67. – 2003. – P. 173–196.
3. Yin J., Yang G., Wang H., Chen Y. Macroporous polymer monoliths fabricated by using a metal–organic coordination gel template // *Chemical Communications*. – № 44. – 2007. – P. 4614–4616.
4. Влах, Е. Г. Монодисперсные микросферы полистирола как порогены в синтезе полимерных монолитов / Е. Г. Влах [и др.] // *Журнал «Высокомолекулярные соединения»*. А. – 2011. – Т. 53, № 2. – С. 263–274.
5. Chirica, G. Novel monolithic columns with templated porosity / G. Chirica, V. T. Remcho // *Journal of Chromatography A*. – 2001. – V. 924, № 112. – P. 223–232.
6. Plummer C. J. G., Garamszegi L., Nguyen T. Q., Rodlert M., Manson J. A. E. Templating porosity in polymethylsilsesquioxane coatings using trimethylsilylated hyperbranched polymers // *Journal of Materials Science*. – V. 37. – № 22. – 2002. – P. 4819–4829.
7. Nguyen, C. Hyperbranched polyesters as nanoporosity templating agents for organosilicates / C. Nguyen, C. J. Hawker, R. D. Miller // *Macromolecules*. – 2000. – № 11. – P. 4281–4284.
8. Курмаз, С. В. Соплимеры этилакрилата как перспективные порогены для получения полидиметакрилатов с регулируемой пористой структурой / С. В. Курмаз [и др.] // *Журнал «Высокомолекулярные соединения»*. А. – 2013. – Т. 54, № 12. – С. 1408–1417.
9. Kurmaz, S. V., Grubenko G. A., Knerelman E. I., Davdova G. I., Torbov V. I., Dremova N. N. Perspective macromolecular nanoobjects for template synthesis of amphiphilic network copolymers with mesoporous structure // *Mendelevov Communications*. – V. 24. – № 2. – 2014. – P. 125–127.
10. Курмаз, С. В. Синтез и характеристики фуллеренодержажих сополимеров N–винилпирролидона / С. В. Курмаз, А. Н. Пыряев // *Журнал общей химии*. – 2012. – № 10. – С. 1700–1710.
11. Грегг, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грегг, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 310 с.

#### REFERENCES

1. Dawson, R. Nanoporous organic polymer networks / R. Dawson, A. I. Cooper, Dave J. Adams // *Progress in Polymer Science*. – 2012. – № 37. – P. 530–563.
2. Svec F., Frechet J. M. J., Tennikova T. B., Deyl Z. Monolithic Materials: Preparation, Properties and Applications // *Journal of Chromatography Library, Elsevier: Amsterdam*. – V. 67. – 2003. – P. 173–196.
3. Yin J., Yang G., Wang H., Chen Y. Macroporous polymer monoliths fabricated by using a metal–organic coordination gel template // *Chemical Communications*. – № 44. – 2007. – P. 4614–4616.
4. Vlahk E. G., Sergeeva Yu. N., Evseeva T. G., Menshikov A. Yu., Tennikova T. B. Monodisperse polystyrene microspheres used as porogens in the synthesis of polymer monoliths // *Polymer Science Series A*. – V. 53. – № 2. – 2011. – P. 172–182.
5. Chirica, G. Novel monolithic columns with templated porosity / G. Chirica, V. T. Remcho // *Journal of Chromatography A*. – 2001. – V. 924, № 112. – P. 223–232.
6. Plummer C. J. G., Garamszegi L., Nguyen T. Q., Rodlert M., Manson J. A. E. Templating porosity in polymethylsilsesquioxane coatings using trimethylsilylated hyperbranched polymers // *Journal of Materials Science*. – V. 37. – № 22. – 2002. – P. 4819–4829.
7. Nguyen, C. Hyperbranched polyesters as nanoporosity templating agents for organosilicates / C. Nguyen, C. J. Hawker, R. D. Miller // *Macromolecules*. – 2000. – № 11. – P. 4281–4284.
8. Kurmaz, S. V., Kochneva I. S., Perepelitsina E. O., Bubnova M. L., Bakova G. M., Knerelman E. I., Davydova G. I. Ethyl acrylate copolymers as promising porogens for the synthesis of polydimethacrylates with controlled porous structures // *Polymer Science Series A*. – V. 55. – № 12. – 2013. – P. 712–720.
9. Kurmaz, S. V., Grubenko G. A., Knerelman E. I., Davydova G. I., Torbov V. I., Dremova N. N. Perspective macromolecular nanoobjects for template synthesis of amphiphilic network copolymers with mesoporous structure // *Mendelevov Communications*. – V. 24. – № 2. – 2014. – P. 125–127.
10. Kurmaz, S. V. Synthesis and properties of fullerene-containing N-vinylpyrrolidone copolymers / S. V. Kurmaz, A. N. Pyryaev // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2012. – № 10. – P. 1705–1714.
11. Gregg, S. J. Adsorption surface area and porosity / S. J. Gregg, K. S. W. Sing. – Academic Press: New York, 1982. – 312 p.

**N. V. Fadeeva, S. V. Kurmaz, E. I. Knerelman, G. I. Davydova**  
**THE FORMATION OF MESOPOROUS NETWORK COPOLYMERS OF N-VINILPYRROLIDONE WITH TRIETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYLATE. THE TEMPLATE APPROACH**

**Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia**

**Abstract.** The template approach was proposed to form the monolithic network copolymers of N-vinylpyrrolidone with triethylene glycol dimethacrylate with stable mesoporous structure as perspective materials for the biomedical applications. The branched N-vinylpyrrolidone copolymer produced by radical copolymerization in toluene in the presence of 1-decanethiol was used as template agent with the porogen function. After removal of the polymeric additive from the polymer composites by «good» solvents, surface characteristics of network copolymers were defined by low-temperature nitrogen adsorption method. The main pore size located in the range from 2 to 50 nm and the maximum value of the specific surface area reached 28 m<sup>2</sup>/g. We established the influence of solvent nature and concentration of the template agent on the porous characteristics of network copolymers.

**Keywords:** branched N-vinylpyrrolidone copolymer, copolymer composite, template agent, mesopores.

УДК 667.6

*С. Ю. Тузова<sup>1</sup>, А. А. Пестрикова<sup>2</sup>, А. Ю. Николаев<sup>3</sup>, Л. Н. Никитин<sup>3</sup>***НОВЫЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЛАГОПРИЯТНЫЙ СПОСОБ  
ПОЛУЧЕНИЯ РЕДИСПЕРГИРУЕМЫХ В ВОДЕ ОЛИГОМЕРОВ**<sup>1</sup>Фонд информационного обеспечения науки, Москва, Россия<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет  
им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: touzova2000@mail.ru

Разработаны основы технологии получения редиспергируемых олигомеров и полимеров в условиях сверхкритического CO<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** редиспергируемые полимеры, сверхкритический флюид.

Постоянно повышающиеся требования к охране окружающей среды обуславливают рост потребления экологически безопасных лакокрасочных материалов, то есть материалов, не содержащих в своем составе токсичных органических растворителей или содержащих их в минимальном количестве [1]. К таким материалам относятся прежде всего латексы. Использование при этом в качестве дисперсионной среды воды и высокие механические и адгезионные свойства покрытий на основе этих материалов позволяют добиться их широкого практического применения. Однако водные дисперсии полимеров не лишены и ряда недостатков. Так, вода может обуславливать протекание седиментационных процессов при длительном хранении и в условиях пониженных температур.

Альтернативой латексам являются редиспергируемые олигомерно-полимерные порошки, способные при минимальных механических усилиях образовывать стабильные водные дисперсии.

Редиспергируемые в воде полимеры обладают рядом несомненных достоинств:

- простотой применения;
- нетоксичностью, пожаро-/взрывобезопасностью;
- стабильностью при хранении в условиях пониженных температур;
- простой и дешевой упаковке (бумажные/полимерные мешки);
- возможностью приготовить исключительно необходимое на данный момент количество дисперсии, обуславливающееся объемом работ.

Редиспергируемые в воде полимерные порошки применяют в качестве добавок к сухим строительным смесям для повышения их деформационно-прочностных характеристик, из-

носостойкости и адгезионной прочности, а также основы для получения лакокрасочных материалов [2, 3].

В настоящее время редиспергируемые в воде олигомеры получают в виде органодисперсий или водных дисперсий с дальнейшим выделением и измельчением полимера. Выделение редиспергируемого полимера можно проводить сушкой в псевдооживленном слое, в валковой сушилке, вымораживанием, сублимационной сушкой или распылительной сушкой. Предпочтительным является метод высокотемпературной (125–160 °С) распылительной сушки, где в качестве распыляющего агента используется предварительно сжатый до 4 бар воздух [4, 5].

Данная технологическая схема получения имеет ряд существенных недостатков, одним из которых является наличие большого количества отходов – органических растворителей и загрязненной воды, которые впоследствии надо утилизировать, а также сложность аппаратного оформления многоступенчатого технологического процесса.

Авторами предложено решение указанных проблем получения – экологически благоприятный способ синтеза редиспергируемых олигомеров в среде сверхкритического флюида. Применение сверхкритического флюида в качестве растворителя при синтезе редиспергируемых полимеров имеет ряд несомненных преимуществ, так как флюиды обладают плотностью, близкой к плотности жидкости; обладают вязкостью, близкой к вязкости газа; обладают коэффициентом диффузии, имеющим промежуточное для газа и жидкости значение; обладают высокой растворяющей способностью и позволяют осуществить режим рециклинга.

Использование при синтезе редиспергируемых полимеров в качестве растворителя сверхкритического диоксида углерода является наиболее целесообразным в связи с его относительно низкими критическими параметрами, не токсичностью и дешевизной.

Следует отметить также, что в настоящее время зеленая химия, к которой относится и синтез полимеров в сверхкритическом диоксиде углерода, является одним из наиболее перспективных научных направлений [6–8].

Разработанный авторами способ получения ряда редиспергируемых в воде полимеров в среде сверхкритического диоксида углерода позволяет не только значительно облегчить технологический процесс синтеза редиспергируемых полимеров (сократить количество и аппаратное оформление технологических стадий, уменьшить количество отходов), но и решает ряд экологических проблем – снижает токсичность собственно синтеза и утилизирует диоксид углерода, являющийся одним из наиболее частых побочных продуктов большого количества различных технологических процессов (производств) [9, 10]. Разработанный способ синтеза позволяет получать редиспергируемые полимеры, в том числе и на основе наиболее используемых для этой цели мономеров – продуктов VeoVa, этилена и др. Способ получения защищен патентом РФ.

Как известно, редиспергируемые в воде полимеры должны обладать рядом специфических особенностей химической структуры, связанных с тем, что химическая природа таких олигомеров должна сочетать в себе абсолютно противоположные свойства – гидрофильности и гидрофобности, чтобы, с одной стороны, иметь возможность обеспечить устойчивую воднодисперсионную систему, а с другой – противостоять смываемости после формирования покрытия. В то же время редиспергируемые полимеры должны обладать и технологическими особенностями: они должны быть в твердом агрегатном состоянии при комнатной температуре для предотвращения слипания порошка при хранении и быть способны к быстрому диспергированию в воде и дальнейшему формированию на поверхности устойчивой тонкой полимерной пленки из водной дисперсии.

Установленные закономерности получения ряда редиспергируемых в воде олигомеров различного характера в среде сверхкритического диоксида углерода предоставляют возможность

управлять процессом синтеза подобных олигомеров на наноуровне и позволяют получать продукты с заранее заданными эксплуатационными характеристиками.

Разработанный авторами процесс синтеза редиспергируемых олигомеров в среде сверхкритического диоксида углерода имеет ряд несомненных преимуществ по сравнению с традиционным:

- позволяет уменьшить количество отходов;
- снижает токсичность синтеза;
- облегчает выделение продукта реакции,

поскольку по окончании синтеза растворитель ( $\text{CO}_2$ ) переводится из сверхкритического в обычное газообразное состояние и самопроизвольно удаляется из зоны реакции;

- конечный продукт получается непосредственно в виде тонкодисперсного порошка, величину дисперсности которого можно регулировать условиями синтеза и, таким образом, исчезает необходимость дополнительного измельчения или гранулирования продукта.

Разработанный способ синтеза редиспергируемых полимеров в среде сверхкритического диоксида углерода позволяет вводить необходимые целевые добавки в полимер непосредственно во время синтеза. Так, например, путем синтеза полимеров в присутствии красителей и люминофоров авторами получены окрашенные и люминофорсодержащие редиспергируемые полимеры. Следует отметить, что данный способ получения редиспергируемых полимеров позволяет непосредственно при синтезе в условиях сверхкритической среды вводить также различные малые добавки: эмульгаторы, диспергаторы, активаторы и другое, которые впоследствии работают только при образовании водной дисперсии. Также разработанный метод синтеза редиспергируемых полимеров позволяет вводить во время проведения синтеза и различные защитные коллоиды (поливиниловый спирт, крахмал и др.). Введение указанных добавок незначительно влияет на протекание процесса синтеза, но позволяет получать продукты с заданными эксплуатационными характеристиками.

На основе редиспергируемых полимеров, синтезированных как по традиционной технологии в водной среде, так и в среде сверхкритического диоксида углерода были получены сухие редиспергируемые краски на основе цементного вяжущего, состав которых был разработан авторами ранее [11]. После получения жидких лакокрасочных материалов были от-

верждены покрытия на их основе и исследованы основные эксплуатационные свойства.

Как видно из данных таблицы, покрытия, полученные на основе синтезированных раз-

личными методами полимеров, обладают аналогичными высокими эксплуатационными характеристиками, что указывает на взаимозаменяемость обоих полимерных связующих.

Свойство	Покрытие на основе редуспергируемого полимера, полученного в условиях	
	традиционного способа синтеза в водной среде	сверхкритического диоксида углерода
Смываемость	Не смывается	
Адгезия, баллы*	металл	5
	бетон	5
Эластичность, мм	1	
Прочность при ударе, Дж	14,7	

\*Максимальное значение – 5 баллов

Как видно из вышеизложенного, полученные в среде сверхкритического диоксида углерода редуспергируемые в воде полимеры можно применять как при получении тонких защитных полимерных пленок, так и при модификации неорганических вяжущих для лакокрасочной, строительной и бытовой областей применения. В связи с высокой перспективой применения редуспергируемых в воде олигомеров разработанный способ синтеза позволяет получать редуспергируемые олигомеры с широким диапазоном заранее заданных эксплуатационных характеристик.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Кашников, А. М.* Современные требования к экологии производства лакокрасочных материалов / А.М. Кашников // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2007. – № 4. – С. 24–31.
2. *Амиш, Ф.* Использование редусперсионных порошков «Rhoimat» в производстве сухих смесей / Ф. Амиш, Н. Рюиз // Строительные материалы. – 2000. – № 5. – С. 8–9.
3. *Рамачандран, В. С.* Добавки в бетон / В. С. Рамачандран [и др.]. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
4. Пат. 2385763 РФ, МПК В 01 J 13/02. Твердая редуспергируемая эмульсия / Х. Х. Венк [и др.] – Заявл. 03.05.2006; опубл. 10.04.2007
5. Пат. 2371450 РФ, МПК С 08 F 210/00. Гидрофобизирующий редуспергируемый в воде полимерный порошок / А. Бахер [и др.] – Заявл. 01.12.2005; опубл. 27.10.2009.
6. *Bennet, G. E.* Supercritical fluids: safer solutions for chemists / G. E. Bennet, K. P. Johnston // Nature. – V. 368. – 1994. – P. 187–188.
7. *Залепугин, Д. Ю.* Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов / Д. Ю. Залепугин [и др.] // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 27–51.
8. *Поляков, М. А.* Сверхкритические среды: Растворители для экологически чистой химии / М. А. Поляков, В. Н. Баграташвили // Журнал Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. – 1999. – Т. 43, № 2. – С. 27.

9. *Тузова, С. Ю.* Получение редуспергируемых полимеров в сверхкритическом диоксиде углерода / С. Ю. Тузова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 6, – С. 800–805.

10. *Марченко, С. А.* Новый экологически благоприятный способ получения редуспергируемых в воде полимеров / С. А. Марченко [и др.] // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. № 4 (152) / РХТУ им. Д. И. Менделеева. – М., 2014. – Вып. XXVIII. – С. 49–51.

11. *Тузова, С. Ю.* Редуспергируемые в воде краски строительного назначения / С. Ю. Тузова, Т. А. Бобырева, Е. М. Антипов // Успехи в химии и химической технологии : сб. науч. тр. № 3 (143) / РХТУ им. Д. И. Менделеева. – М., 2013. – Вып. XXVII. – С. 45–49.

#### REFERENCES

1. *Kashnikov, A. M.* Modern requirements for the environmental production of paints and varnishes / Kashnikov A.M. // *Lakokrasochnye Materialy i Ikh Primenenie*. – 2007. № 4. – P. 24–31.
2. *Amish, F.* The use of redispersible powders «Rhoimat» in the production of dry mixes / F. Amish, N. Ruis // *Construction Materials*. – 2000. – № 5. – P. 8–9.
3. Concrete additive / B. S. Ramachandran [et al.]. – M.: Stroyizdat, 1988. – 575 p.
4. Pat. 2385763 RU, IPC B 01 J 13/02. Solid redispersible emulsion / H. H. Wenk [et al.] – Priority Apl. Date 03.05.2006; Publ. Date 10.04.2007.
5. Pat. 2371450 RU, IPC C 08 F 210/00. Repellent water-redispersible polymer powder / A. Baher [et al.] – Priority Apl. Date 01.12.2005; Publ. Date 27.10.2009.
6. *Bennet, G. E.* Supercritical fluids: safer solutions for chemists / G. E. Bennet, K. P. Johnston // *Nature*. – V. 368. – 1994. – P. 187–188.
7. *Zalypugin, D. Y.* Development of the technologies based on the use of supercritical fluids / D. Y. Zalypugin [et al.] // *Supercritical Fluids: Theory and Practice*. – 2006. – V. 1, № 1. – P. 27–51.
8. *Polyakov, M. A.* Supercritical fluids: Solvents for green chemistry / M. A. Polyakov, V. N. Bagratashvili // *Jorn. of Mendeleev Russian Chemical Society*. – V. 43, № 2. – P. 27.
9. *Tuzova, S.Yu.* Redispersible Polymers Are Prepared in Supercritical Carbon Dioxide / S.Yu. Tuzova [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2015. – V. 60, № 6. – P. 724–728.

10. Marchenko, S. A. The new environmentally friendly method of producing water-redispersible polymer / S. A. Marchenko [et al.] // Advances in chemistry and chemical engineering: col. of scient. papers. Vol. XXVIII. № 4 (152). / MUCTR. by D.I. Mendeleev. – M., 2014. – P. 49–51.

11. Tuzova, S. Yu. Redispersible paint for the construction application / S. Yu. Tuzova, T. A. Bobyрева, E. M. Antipov // Advances in chemistry and chemical engineering: col. of scient. papers. Vol. XXVII. № 3 (143). / MUCTR. by D.I. Mendeleev. – M., 2013. – P. 45–49.

*S. Yu. Tuzova<sup>1</sup>, A. A. Pestrikova<sup>2</sup>, A. Yu. Nikolaev<sup>3</sup>, L. N. Nikitin<sup>3</sup>*

**A NEW ENVIRONMENTALLY FRIENDLY METHOD FOR PRODUCING WATER-REDISPERSIBLE OLIGOMERS**

<sup>1</sup>Foundation for Information Support of Science, Moscow, Russia

<sup>2</sup>D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>3</sup>A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

**Abstract:** The basic technology of synthesis of water-redispersible oligomers and polymers in supercritical carbon dioxide was developed.

**Keywords:** redispersible oligomers and polymers, supercritical fluid, supercritical carbon dioxide.

УДК 667.6

*С. Ю. Тузова<sup>1</sup>, А. Ю. Николаев<sup>2</sup>, Л. Н. Никитин<sup>2</sup>*

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА СВОЙСТВА РЕДИСПЕРГИРУЕМЫХ В ВОДЕ КРАСОК**

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: touzova2000@mail.ru

Разработан состав редиispersируемых лакокрасочных материалов строительного назначения. Рассмотрена специфическая роль полимера в данном типе красок.

**Ключевые слова:** редиispersируемые краски, редиispersируемые полимеры.

Редиispersируемые в воде порошковые краски являются одними из наиболее перспективных и экологических лакокрасочных материалов. Такие краски представляют собой сухую порошковую смесь минерального вяжущего, наполнителя, пигмента, полимерного связующего и различных функциональных добавок. В качестве минерального вяжущего наиболее часто используются цемент, известь и гипс [1, 2]. Получение жидких лакокрасочных материалов проводится непосредственно перед употреблением путем обычного механического перемешивания с добавляемой водой. Материал наносится на окрашиваемую поверхность валиком или кистью. Формирование покрытий происходит при комнатной температуре.

Достоинства редиispersируемых красок очевидны:

- низкая температура отверждения покрытий;
- минимальный объем краски при транспортировке в связи с тем, что растворитель

(вода) добавляется к порошковому составу непосредственно перед применением;

- нетоксичность, пожаро-/взрывобезопасность;
- стабильный состав при хранении и транспортировке в экстремально сложных климатических условиях (от -40 °С до +40 °С);
- фасовка материала в мешки, что обеспечивает легкость и дешевизну упаковки, складирования, транспортировки и утилизации тары после использования и позволяет существенно снизить конечную стоимость таких красок;
- возможность приготовления необходимого на данный момент жидкого лакокрасочного материала, обуславливающегося объемом работ;
- при строительстве, ремонте и реставрации краски возможно наносить на влажные поверхности;
- возможность получения дышащих покрытий, что часто является актуальным при реставрации памятников архитектуры и различных монументов.

© Тузова С. Ю., Николаев А. Ю., Никитин Л. Н., 2015

\*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по контракту № НК 13-03-00625\14.

В связи с перспективностью подобных лакокрасочных материалов и постоянно возрастающей востребованностью их на российском потребительском рынке авторами были разработаны новые редуспергируемые краски на основе цементного вяжущего с высокими эксплуатационными свойствами [3, 4]. Покрытия на основе разработанных редуспергируемых лакокрасочных материалов обладают хорошей адгезией к бетону, стеклу, металлу и дереву, а также высокими физико-механическими и защитными свойствами. Разработанные составы редуспергируемых красок защищены патентами РФ.

В отличие от традиционных лакокрасочных материалов процесс отверждения редуспергируемых красок обуславливается наличием в их составе не полимерной составляющей, а минеральных вяжущих, в частности, цемента. При разведении порошкового лакокрасочного состава водой цемент вступает во взаимодействие с последней и кристаллизуется. В результате данного процесса материал теряет текучесть и отверждается, образуя прочный каркас из цементного камня [5, 6]. Следует отметить, что при отверждении подобных красок происходит химическое связывание воды с минералами, которые составляют цементный клинкер, в результате чего и образуется лакокрасочное покрытие, которое впоследствии уже не размягчается водой. Это важнейшее свойство редуспергируемых красок позволяет широко применять их для защиты сооружений, непрерывно находящихся в воде или подвергающихся периодическому ее действию. Следует отметить, что в отличие от стандартных сухих строительных смесей редуспергируемые краски способны отверждаться в виде тонких пленок до 1 мм.

При отработке состава редуспергируемой краски авторами было исследовано влияние на свойства жидкого лакокрасочного материала и конечного покрытия таких факторов, как природа и количество полимерного связующего, содержание и состав малых добавок, а также количества добавляемой воды, которая, собственно, и обуславливает процесс кристаллизации цемента.

Одним из крайне важных компонентов редуспергируемых красок является полимерное связующее. В данном типе лакокрасочных материалов полимерные связующие используются не как пленкообразующее, а исключительно в целях модификации эксплуатационных свойств покрытий: деформационно-прочностных свойств,

улучшения гидрофобности, прочности к истиранию и др. В подобных покрытиях полимер образует в порах цементного камня эластичные мостики, увеличивая таким образом гибкость, хим- и водостойкость покрытий. Следует также отметить, что краски на минеральных вяжущих имеют адгезию только к родственным материалам, например, к бетону и кирпичу, но плохо адгезируются на сложные основы, особенно на подложках, не впитывающих воду – глазурованной керамике, пластмассе, металлах и т. п. Включение полимерных компонентов в состав таких красок позволяет преодолеть указанные недостатки адгезии. Следует также отметить, что минеральные цементсодержащие материалы достаточно гидрофильны, что снижает их морозостойкость и долговечность. Введение в их состав полимерного связующего позволяет снизить водопоглощение и отрегулировать паропроницаемость, а также уменьшить риск высолов [1, 6].

В качестве полимерного связующего в подобного типа красках можно использовать как латексы (вводимые непосредственно при приготовлении жидкого лакокрасочного материала), так и редуспергируемые полимеры, вводимые при получении собственно порошкового состава редуспергируемых красок. В качестве редуспергируемых полимеров возможно использовать существующие на настоящий момент на рынке редуспергируемые полимеры марок «Vinnapas», «Elotex» и другие, рекомендуемые для этой цели.

Следует отметить, что авторами был разработан новый способ синтеза редуспергируемых полимеров в среде сверхкритического диоксида углерода [7, 8]. Разработанный способ синтеза позволяет получать редуспергируемые полимеры в том числе и на основе наиболее используемых для этой цели мономеров – продуктов «Veova», этилена и др. Способ получения защищен патентом РФ.

В результате проведенных исследований было обнаружено, что полимерная составляющая таких красок не только улучшает адгезию и эластичность покрытий, а также в некоторых случаях и их твердость. Увеличение твердости покрытий в случае введения в порошковый состав краски состав полимерных связующих, возможно, объясняется тем, что полимеры выполняют также функцию дополнительной водоудерживающей добавки (при наличии собственно этой малой добавки в составе) при формировании покрытий, что обуславливает в дан-

ном случае прохождение более полной кристаллизации цемента. В случае отсутствия полимерной составляющей в краске (как полимерного связующего, так и собственно вододерживающей добавки, роль которой, как правило, выполняют эфиры целлюлозы) скорость испарения воды из покрытия столь малой толщины крайне велика и кристаллизация цемента в отсутствие воды не может осуществляться полностью. Таким образом, для достижения минимальных физико-механических характеристик подобных покрытий необходимо наличие не менее 5 % полимерного связующего.

В то же время максимальное количество вводимого в состав подобного лакокрасочного материала полимерного связующего лимитируется тем же процессом кристаллизации цемента: при высоком содержании полимерного связующего (свыше 15–20 % масс.) оно способно полностью обволакивать растущие кристаллы цемента при отверждении, ограничивая доступ к ним молекул воды, и тем самым блокировать процесс дальнейшей кристаллизации, а, следовательно, и полного отверждения покрытия [9].

Также разработан состав редуцируемых красок, предназначенных для специализированных ремонтных работ по металлическим подложкам, например, трубопроводам. В редуцируемых красках для данных задач, на взгляд авторов, целесообразно использовать в качестве полимерного связующего фенолформальдегидные олигомеры. Известно, что использование фенолформальдегидных олигомеров в цементных смесях позволяет значительно повысить эксплуатационные свойства последних [10–12]. Исходя из этого были получены и испытаны редуцируемые краски, где в качестве полимерного связующего использовался дифенилолпропанформальдегидный олигомер в порошковой форме как самостоятельно, так и в смеси с полученными в сверхкритическом диоксиде углерода редуцируемыми полимерами. Метод синтеза использованного дифенилолпропанформальдегидного олигомера был описан в [13, 14]. Редуцируемые краски на основе дифенилолпропанформальдегидного олигомера позволили получить прочное антикоррозийное, хорошо адгезирующееся к металлу покрытие.

Разработанные авторами составы редуцируемых красок на основе различных классов полимерных связующих позволяют получать покрытия с высоким комплексом эксплуатационных свойств для широкой области их эксплуатации: адгезия к бетону, стеклу, металлу – не

более 1 балла, твердость – 0,35–0,67 у.е., эластичность – не более 1 мм, прочность на удар не менее 14,7 Дж, химическая стойкость в воде, кислой и щелочной средах – не менее 4–5 баллов.

Из вышеизложенного видно, что разработанные редуцируемые лакокрасочные материалы можно рекомендовать для проведения строительных и ремонтных работ, для реставрации памятников архитектуры, зданий и сооружений.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Бутт, Ю. М.* Химическая технология вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – М.: Химия, 1980. – 472 с.
2. Пат. 2004220711 AU, МПК С 09 D 1/08. Cement paint / С. Terruzzi – Заявл. 13.10.2004; опубл. 05.05.2005.
3. *Тузова, С. Ю.* Редуцируемые в воде краски строительного назначения / С. Ю. Тузова, Т. А. Бобырева, Е. М. Антипов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Выпуск XXVII. № 3 (143). / РХТУ им. Д. И. Менделеева. – М., 2013. – С. 45–49.
4. Пат. № 2562297 РФ, МПК С 09 D 5/03. Порошковый состав редуцируемой в воде краски / Тузова С. Ю. [и др.] – Заявл. 03.07.2013 ; опубл. 10.09.2015.
5. Пат. № 2562298 РФ, МПК С 09 D 5/03. Порошковый состав редуцируемой в воде краски / Тузова С. Ю. [и др.] – Заявл. 24.09.2013 ; опубл. 10.09.2015.
6. *Шпынова, Л. Г.* Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Л. Г. Шпынова. – Львов: Химия, 1981. – 157 с.
7. *Колбасов, В. М.* Технология вяжущих материалов / В. М. Колбасов, И. И. Леонов, Л. М. Сулименко. – М.: Стройиздат, 1987. – 432 с.
8. *Тузова, С. Ю.* Получение редуцируемых полимеров в сверхкритическом диоксиде углерода / С. Ю. Тузова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 6. – С. 800–805.
9. Пат. 2300508 РФ, МПК С 04 В 038/08. Композиция для изготовления легковесного огнеупорного строительного материала / А. М. Береговой [и др.]. – Заявл. 28.07.2005; опубл. 10.02.2007.
10. Пат. 2172753 РФ, МПК С 08 L 61/10. Полимерная композиция / Шпербер Р. Е. [и др.] – Заявл. 24.08.1999; опубл. 27.08.2001.
11. Пат. 2294906 РФ, МПК С 04 В 28/06. Состав для изготовления легковесного безобжигового огнеупора / А. П. Прошин [и др.]. – Заявл. 30.05.2005; опубл. 10.03.2007.
12. *Саталкин, А. В.* Цементно-полимерные бетоны / А. В. Саталкин, В. А. Солнцева, О. С. Попова. – Л.: Стройиздат, 1971. – 432 с.
13. Пат. 2264416 РФ, МПК С 08 G 8/36. Способ получения этерифицированных дифенилолпропанформальдегидных олигомеров / С. Ю. Тузова, З. А. Кочнова. – Заявл. 30.06.2004 ; опубл. 20.11.2005.
14. Пат. 2534798 РФ, МПК С 08 G 8/20. Способ получения этерифицированных дифенилолпропанформальдегидных олигомеров / С. Ю. Тузова, Е. М. Антипов. – Заявл. 11.09.2012; опубл. 20.03.2014.

#### REFERENCES

1. *Butt, Y. M.* Chemical technology of binders / Butt Y.M., Sychev M.M., Timashev V.V. – M.: Chemistry, 1980. – 472 p.
2. Pat. 2004220711 AU, IPC C 09 D 1/08. Cement paint / С. Terruzzi. – Priority Apl. Date 13.10.2004; Publ. Date 05.05.2005.
3. *Tuzova, S. Yu.* Redispersible paint for the construction application / S.Yu. Tuzova, T.A. Bobyreva, E.M. Antipov //

Advances in chemistry and chemical engineering: col. of scient. papers. Vol. XXVII. № 3 (143). / MUCTR. by D.I. Mendeleev. – M., 2013. – P. 45–49.

4. Pat. 2562297 RU, IPC C 09 D 5/03. The powder composition of water redispersible paints / S.Yu. Tuzova [et al.]. – Priority Apl. Date 03.07.2013; Publ. Date. 10.09.2015.

5. Pat. 2562298 RU, IPC C 09 D 5/03. The powder composition of water redispersible paints / S.Yu. Tuzova [et al.]. – Priority Apl. Date 24.09.2013; Publ. Date. 10.09.2015.

6. *Shpynova, L. G.* Physical and chemical bases of the formation of a structure of cement stone. – Lviv: Chemistry, 1981. – 157 p.

7. *Kolbasov, V. M.* The technology of binders / V.M. Kolbasov, I.I. Leonov, L.M. Sulimenko. – M.: Stroyizdat, 1987. – 432 p.

8. *Tuzova, S.Yu.* Redispersible Polymers Are Prepared in Supercritical Carbon Dioxide / S.Yu. Tuzova [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 60, №. 6. – P. 724–728.

9. Pat. 2300508 RU, IPC C 04 B 038/08. The composition for the manufacture of lightweight refractory construction

material / A.M. Beregovoi [et al.]. – Priority Apl. Date 28.07.2005; Publ. Date. 10.02.2007.

10. Pat. 2172753 RU, IPC C 08 L 61/10. Polymer compound / Shperber R.E. [et al.]. – Priority Apl. Date 24.08.1999; Publ. Date. 27.08.2001.

11. Pat. 2294906 RU, IPC C 04 B 28/06. The composition for the manufacture of lightweight unburning refractory / A.P. Proshin [et al.]. – Priority Apl. Date 30.05.2005; Publ. Date. 10.03.2007.

12. *Satalkin, A.V.* Cement-polymer concrete / A.V. Satalkin, V.A. Solntseva, O.S. Popova. – L.: Stroyizdat, 1971. – 432 p.

13. Pat. 2264416 RU, IPC C 08 G 8/36. Producing esterified diphenylolpropaneformaldehyde oligomers / S.Yu. Tuzova, Z.A. Kochnova. – Priority Apl. Date 30.06.2004; Publ. Date. 20.11.2005.

14. Pat. 2534798 RU, IPC C 08 G 8/20. Producing esterified diphenylolpropaneformaldehyde oligomers / S.Yu. Tuzova, E.M. Antipov. – Priority Apl. Date 11.09.2012; Publ. Date. 20.03.2014.

*S. Yu. Tuzova<sup>1</sup>, A. Yu. Nikolaev<sup>2</sup>, L. N. Nikitin<sup>2</sup>*

### INFLUENCE OF THE POLYMER ON THE PROPERTIES OF THE REDISPERSIBLE PAINT

<sup>1</sup>D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>2</sup>A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

**Abstract.** The composition of redispersible paints was elaborated. The specific role of polymer in it is discussed.

**Keywords:** redispersible polymers, redispersible paint, coating.

УДК 541.6

*З. Т. Кожаяева, Т. А. Борукаев*

### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И ГЛУБИНЫ ПРОЦЕССА ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ И РАЗЛИЧНЫХ ДИОЛОВ

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х. М. Бербекова

E-mail: bsk@kbsu.ru

Получены полиэферы на основе адипиновой кислоты и алифатических диолов. Определена кинетика и глубина процесса полиэтерификации адипиновой кислоты, этиленгликоля и 1,4-бутандиола. Показано, что введение в реакционную среду слоистого силиката приводит к заметному снижению продолжительности процесса получения полиэфера, то есть необходимые значения кислотного и гидроксильного чисел достигаются заметно в менее короткое время.

**Ключевые слова:** полиэферы, синтез, кинетика, кислотное число.

Изучение кинетики поликонденсации имеет большое теоретическое и практическое значение, так как позволяет выяснить механизм реакций, открывая пути для управления процессом, ускоряя желательные и замедляя нежелательные химические реакции. Кинетика является теоретической базой химической технологии, поэтому состояние и достижения науки в области кинетики в значительной степени определяют технический уровень производства в химической промышленности.

По мере течения процесса поликонденсации дикарбоновых кислот и диолов кислотное число (КЧ) реакционной смеси падает, а количество выделяющейся при поликонденсации воды

увеличивается. Определение КЧ на различных стадиях поликонденсации и измерение объема выделившейся воды дает возможность проследить за кинетикой процесса за изменением молекулярной массы полимера.

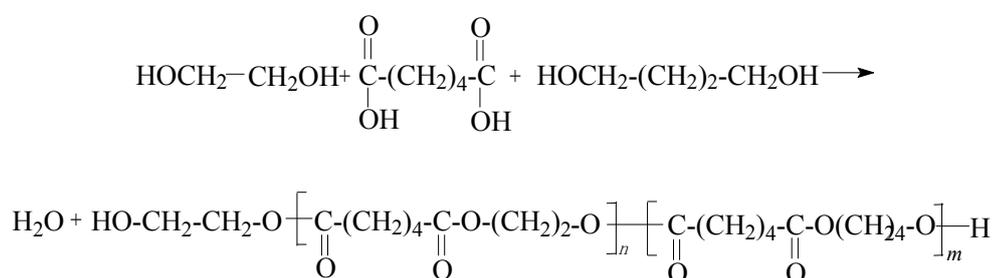
Полиэферы для полиуретанов – особая область исследований, связанная с разработкой регулируемого синтеза и необходимостью установления их молекулярных характеристик, играющих важную роль в дальнейших превращениях. Контроль процесса получения полиуретанов проще всего осуществлять в тех случаях, когда применяются полиэферы, содержащие только гидроксильные группы. Отсюда ясно, что предпочтительнее использовать поли-

эффиры с очень низкими значениями КЧ [1]. Для получения полиуретанов, используемых в обувной промышленности, применяют низкомолекулярные линейные полиэфиры с молекулярным весом 2000–3000 [2]. Данные полиэфиры получают методом термической и/или каталитической поликонденсацией адипиновой кислоты, этиленгликоля и 1,4-бутандиола [3]. Процесс ведется в избытке этиленгликоля с целью получения концевых гидроксильных групп с последующей вакуумной отгонкой избытка этиленгликоля от полученного полиэфира. При этом отмечается, что процесс получения полиэфиров с заданной молекулярной массой мож-

но контролировать с помощью определения КЧ в ходе реакции полиэтерификации. В работе приводятся результаты исследований кинетики и глубины процесса полиэтерификации адипиновой кислоты, этиленгликоля и 1,4-бутандиола.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сложные полиэфиры на основе адипиновой кислоты, этиленгликоля и 1,4-бутандиола – полибутиленэтиленгликольадипинаты (ПБЭГА) получали по известной методике [4, 5]. Схему реакции получения ПБЭГА можно представить следующим образом:



Полиэфиры представляют собой вязкие материалы от светло желтого до коричневого цвета. В реакционную смесь вводили 1–7 % органоглины от массы мономеров, выступающей в качестве наполнителя-модификатора.

В процессе получения полиэфиров проведено исследование по определению кинетики и глубины процесса полиэтерификации адипиновой кислоты, этиленгликоля и 1,4-бутандиола. Для определения кинетики процесса получения ПБЭГА измеряли КЧ отобранных образцов каждые 2–3 часа; когда оно достигает желаемой величины, реакцию останавливали. КЧ определяли по стандартной методике [6] титрованием навески реакционной смеси (0,3–0,4 г), растворенной в 25 мл ацетона, 0,1 н. спиртовым раствором КОН. Теоретическое кислотное число (или начальное кислотное число исходной реакционной смеси) рассчитывали из соотношения компонентов и их молекулярного веса:

$$KЧ_{теор} = \frac{2 \cdot 56,11 \cdot 1000}{M_{\Sigma}},$$

где  $M_{\Sigma}$  – суммарный молекулярный вес исходной смеси.

Выход полиэфира определяют как прямым взвешиванием (взвесив колбу с полученным полиэфиром и пустую колбу), так и по разности загрузки компонентов и количества выделившейся воды.

Молекулярный вес полиэфиров находили по содержанию карбоксильных и гидроксильных групп, выраженных кислотным и гидроксильными (ГЧ) числами:

$$M = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{KЧ + ГЧ}.$$

В качестве органоглины использовали слоистый силикат, модифицированный 30 %-ным алкилбензилдиметиламмоний хлоридом.

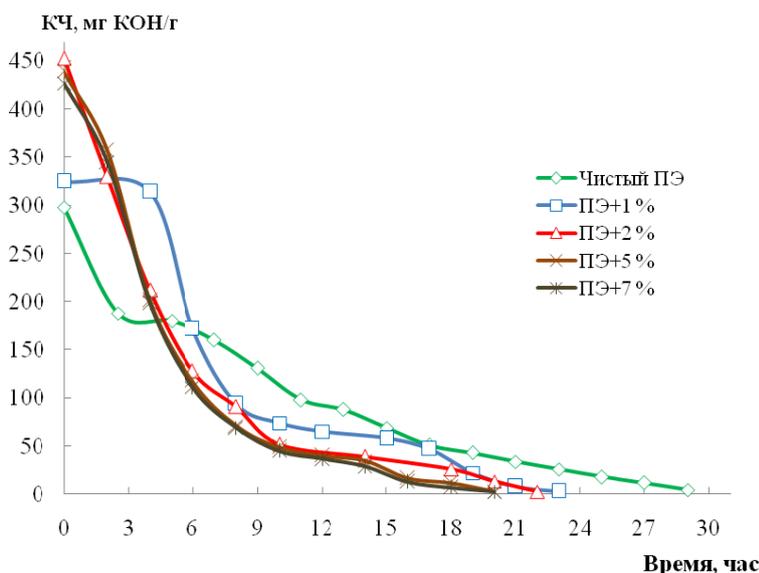
#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке и в таблице приведены результаты исследований. Как видно из них значение  $KЧ_{теор}$  (расчетное) для всех одинаковое (см. таблицу). Однако при получении полиэфиров чистого и в присутствии органоглины в количестве 1 % значение КЧ в начальный момент синтеза отличаются (меньше) от других образцов. Низкие значения КЧ для данных образцов можно объяснить тем, что количество карбоксильных групп резко снижается за счет беспрепятственного столкновения их с гидроксильными группами и образования сложноэфирных связей. В отличие от этих образцов, введение в реакционную среду органоглины в количестве 2–7 %, частицы последнего в силу большого сродства к гидроксильным группам диолов в начальный момент реакции не происходит эффективного столкновения их с карбоксильными группами.

Поэтому значения КЧ данных образцов близки теоретическим (см. рисунок).

Следует заметить, что в присутствии в реакционной массе органоглины в количестве 2–7 % наблюдается резкое снижение КЧ. Причем это снижение наблюдается в течение всего процесса полиэтерификации. Снижение значений КЧ и в случае синтеза полиэфира без органоглины и в присутствии 1 % органоглины тоже наблю-

даются (см. рисунок). Однако скорость снижения значений КЧ в процессе синтеза полиэфира при содержании органоглины в количестве 2–7 % выше, то есть глубина превращений в процессе полиэтерификации значительно больше в присутствии 2–7 % наполнителя-модификатора. В конечном итоге, эти процессы приводят к сокращению продолжительности всего процесса получения полиэфира (см. таблицу).



Зависимость кислотного числа сложных полиэфира от времени синтеза

**Состав и свойства сложных полиэфира линейного строения**

Свойства Состав	КЧ <sub>теор</sub> /КЧ <sub>эф</sub> , мг КОН/г	ГЧ, мг КОН/г	Молекулярная масса	Продолжительность процесса получения полиэфира, ч
ПЭ <sub>чист</sub>	500,5/4,7	23,1	2018	29
ПЭ+1 %	500,5/3,1	22,8	2166	23
ПЭ+2 %	500,5/2,6	20,4	2439	21
ПЭ+5 %	500,5/2,7	20,9	2377	20
ПЭ+7 %	500,5/2,6	20,3	2450	20

Как видно из таблицы, продолжительность реакции, необходимая для достижения требуемой молекулярной массы полиэфира, которая контролируется определением КЧ и гидроксильного числа реакционной среды, сокращается на 6–9 часов. Это существенная экономия энергии и времени процесса полиэтерификации.

Таким образом, результаты исследований кинетики и глубины процесса полиэтерификации адипиновой кислоты, этиленгликоля и 1,4-бутандиола показали, что введение в реакционную среду 1–7 % слоистого силиката, модифицированного алкилбензилдиметиламмоний хлоридом, приводит к заметному снижению про-

должительности процесса получения полиэфира на 6–9 ч., то есть необходимое значение КЧ полиэфира достигается за менее короткое время.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Пат. 2024556 РФ, МПК C08G63/12, C08G18/42. Способ получения полиэфира для эластичных пенополиуретанов / Ю.П. Кудюков. – Заявл. 14.08.1992; опубл. 15.12.1994.
2. Вейнберг, И. А. Новое в производстве обуви высокого качества методом жидкого формования / И. А. Вейнберг. – М.: Легкая индустрия, 1980. – 50 с.
3. Синтез сложных олигоэфиров под действие микроволнового излучения / Д. Н. Аверьянов [и др.] // Пласт. массы. – 2009. – № 5. – С. 14–19.

4. Пат. 2286358 РФ, МПК C08G63/12. Способ получения сложных полиэфиров для полиуретанов (варианты) / Ф. М. Палютин. Заявл. 28.07.2004; опубл. 28.04.2004.

5. Пат. 2480486 РФ, МПК C08G63/12. Способ получения алифатических и алифатически-ароматических полиэфиров / А. Г. Потапов. Заявл. 16.12.2011; опубл. 27.04.2013, Бюл. № 12.

6. ГОСТ 25210-82 Полиэфиры простые и сложные для полиуретанов. Метод определения кислотного числа. – М., 1982.

## REFERENCES

1. Pat. 2024556 Russian Federation, IPC C08G63/12, C08G18/42. A method of producing polyethers for flexible foams / Y.P. Kudukhov. – Appl. 14.08.1992; publ. 15.12.1994.

2. *Weinberg, I. A.* New in the production of high quality shoes method liquid molding / I. A. Weinberg. – M: Light industry, 1980. – 50 p.

3. Synthesis oligoesters under the influence of microwave radiation / Averyanov D. N. [and oth.] // *Plastics*. – 2009. – № 5. – P. 14–19.

4. Pat. 2286358 Russian Federation, IPC C08G63/12. A method of producing polyesters for polyurethanes (options) / F.M. Palyutin. Appl. 28.07.2004; publ. 28.04.2004.

5. Pat. 2480486 Russian Federation, IPC C08G63/12. A method of producing aliphatic and aliphatic-aromatic polyesters / A.G. Potapov. Appl. 16.12.2011; publ. 27.04.2013, bull. No. 12.

6. GOST 25210-82 The simple and complex polyesters for polyurethanes. Method for determination of acid number. – М., 1982.

*Z. T. Kozhaeva, T. A. Borukaev*

### INQUIRING INTO KINETICS AND INTENSITY OF POLYESTERIFICATION PROCESS OF ADIPIC ACID AND VARIOUS DIOLS

**Kabardin-Balkar State University named after H. M. Berbekov**

**Abstract.** Are obtained polyesters based on adipic acid and aliphatic diols. Have been determined kinetics and intensity of polyesterification process of adipic acid, ethylene glycol and 1,4-butanediol. Was demonstrated that the introduction of the layered silicate into the reaction atmosphere leads to an evident decrease of duration of the polyester obtaining process, i.e. required values of acid and hydroxyl numbers are achieved in a much shorter time.

**Keywords:** polyesters, synthesis, kinetics, acid number.

УДК 676.224.2

*В. А. Бухрякова, Е. В. Лунина, В. Н. Миловидов*

### АКРИЛАМИДНЫЙ ГИДРОГЕЛЬ КАК НОСИТЕЛЬ ЗАЩИТНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПОДЛИННОСТИ ЦЕННЫХ БУМАГ

**Научно-исследовательский институт – филиал  
Федерального государственного унитарного предприятия «Гознак»**

E-mail: Buhryakova\_V\_A@goznak.ru

Описана возможность применения акриламидного гидрогеля со специальными добавками в технологии производства ценных бумаг. Использование гидрогеля позволяет получить в бумаге характерный защитный признак подлинности. Рассматривается технологичность гидрогеля в процессе производства бумаги и его влияние на показатели качества бумаги.

**Ключевые слова:** акриламидный гидрогель, защитные вещества, производство бумаги.

Как известно, перспективным направлением развития полимерных материалов является их модификация различными микродобавками со специальными свойствами. Например, использование фотоактивных соединений (фото- и термохромных, светоизлучающих, светопреобразующих и т. п.) перспективно для создания трехмерных записывающих сред [1], для защиты глаз человека от воздействия яркого света [2], термохромных устройств регулирования освещенности [3] и др.

В производстве ценных бумаг, защищенных от подделки, акриламидный гидрогель может

быть использован как носитель специальных защитных веществ.

В мировой практике производства ценных бумаг известны различные способы введения в бумагу защитных веществ с целью придания ей специальных свойств, подтверждающих подлинность данной бумаги. К таким защитным веществам относятся, например, УФ и ИК люминофоры, термохромные, магнитохромные, фотохромные пигменты и др. Водонерастворимые защитные вещества вводятся, как правило, в бумажную массу в дисперсном виде. Такой способ введения защитных пигментов обеспе-

чивает их относительно равномерное распределение в бумажном полотне.

Однако в некоторых случаях именно неоднородное специфическое распределение защитных веществ в бумаге формирует новый защитный признак. Примером может служить защитный эффект «звездного неба», когда в бумаге распределены частицы различного размера, содержащие люминофоры.

Для обеспечения эффекта «звездного неба» защитные пигменты объединяют в агломераты с помощью носителей: например, капсулируют в связующих смолах или осаждают на поверхности зерен крахмала. Размер агломератов со-

ставляет преимущественно до 300–500 мкм. При этом агломераты не должны быть жесткими, должны не ухудшать свойства бумаги и не приводить к порче производственного оборудования. При осаждении защитных частиц на поверхности какого-либо носителя важно, чтобы частицы имели сродство с носителем и в дальнейшем не были смыты в условиях производства.

Защитные вещества, внедренные в бумагу с помощью акриламидного гидрогеля, успешно формируют эффект «звездного неба» в широком диапазоне, в том числе и композиционно (рис. 1).

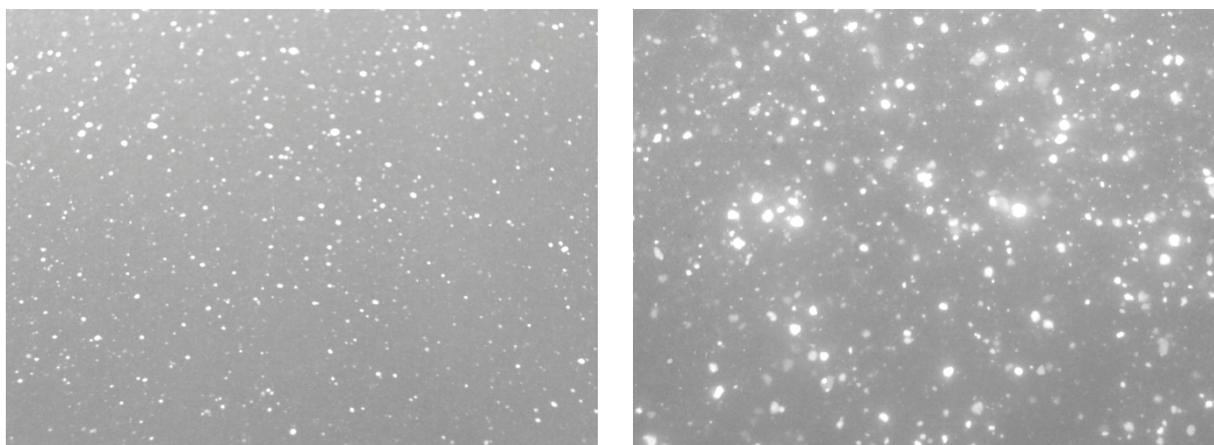


Рис. 1. Защитный эффект «звездного неба» в бумаге

Акриламидный гидрогель представляет собой поперечно сшитый полиакриламид, полученный с использованием метилен-бис-акриламида в качестве сшивающего агента и смеси персульфата аммония и тетраметилэтилендиамина (ТМЭД) в качестве инициатора радикальной полимеризации; концентрация полимера в готовом гидрогеле составляет 9–12 масс.% [4].

До начала процесса полимеризации в раствор полимера при перемешивании вводят защитные вещества. В результате после полимеризации получается гидрогель, в котором защитные вещества равномерно и прочно закреплены в поперечно сшитой полимерной сетке.

Полимерные сетки выступают в роли каркаса, пустоты в котором заполнены водой. Данные сетки, адсорбируя значительное количество воды, образуют эластичные деформируемые гидрогели; высушенный гидрогель представляет собой твердый полимер.

Полимерные сетки занимают всего около 10 % от массы гидрогеля, и в этом принципиальное отличие гидрогелей от иных носителей

защитных веществ, которые представляют собой монолитный полимер.

Способ изготовления защитного состава включает в себя изготовление акриламидного гидрогеля, содержащего защитные вещества, а затем последующее измельчение гидрогеля в водной среде до получения объемных частиц с максимальным размером до 1000 мкм.

Размер получаемых частиц гидрогеля является контролируемым параметром и зависит от концентрации полимера в гидрогеле и от условий измельчения (концентрации гидрогеля в воде, типа измельчающего устройства, скорости вращения измельчающего устройства, времени измельчения).

Многообразие защитных эффектов в бумаге может быть достигнуто сочетанием нескольких гидрогелей различного состава и распределения по размерам, а также комбинацией в одном гидрогеле нескольких защитных признаков.

Внешний вид частиц гидрогеля при рассмотрении в электронный микроскоп представлен на рис. 2.

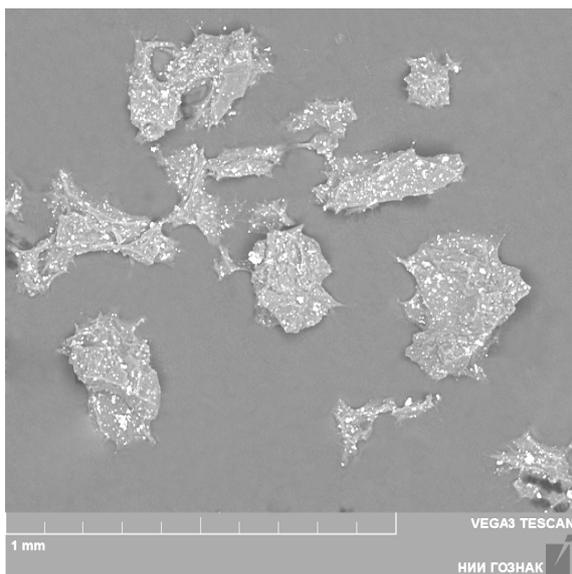


Рис. 2. Частицы гидрогеля с защитными веществами

Полученный защитный состав, представляющий собой суспензию частиц акриламидного гидрогеля, содержащего защитные вещества, вводится в суспензию бумажной массы.

Концентрации защитных веществ в гидрогеле варьируются в достаточно широких пределах и зависят от природы защитных веществ (так, например, концентрация люминофора зависит от его яркости люминесценции), а также от размера частиц гидрогеля, от чувствительности методов анализа, от конечного вида ценного документа.

Использование гидрогелей в качестве носителя для защитных веществ позволяет использовать в качестве защиты водонерастворимые вещества в мелкодисперсном состоянии, исключая возможность их внедрения в бумагу в дисперсном виде вследствие их низкого удержания.

Использование гидрогелей позволяет получить защитные элементы различных размеров, в том числе крупных (до 1500 мкм). Однако даже при столь крупном размере частицы гидрогеля не повреждают бумагоделательное оборудование при отливе бумаги вследствие их мягкости и пластичности.

В процессе отлива и сушки бумаги на БДМ частицы гидрогеля деформируются (сплющиваются в прессовой части БДМ) и из них удаляется влага, в результате чего частицы гидрогеля остаются в бумаге в виде полимерных сеток. Таким образом, акриламидный гидрогель как носитель доставляет защитные вещества в бумагу, а затем практически полностью удаляется.

В результате частицы защитных пигментов плотно удерживаются в структуре бумаги как целлюлозными волокнами, так и полимерными сетками. Полимерные матрицы закрепляют защитные вещества в бумаге и делают невозможным их дальнейшее удаление без разрушения бумаги.

На рис. 3 представлен внешний вид частицы гидрогеля в бумаге при рассмотрении в электронный микроскоп.

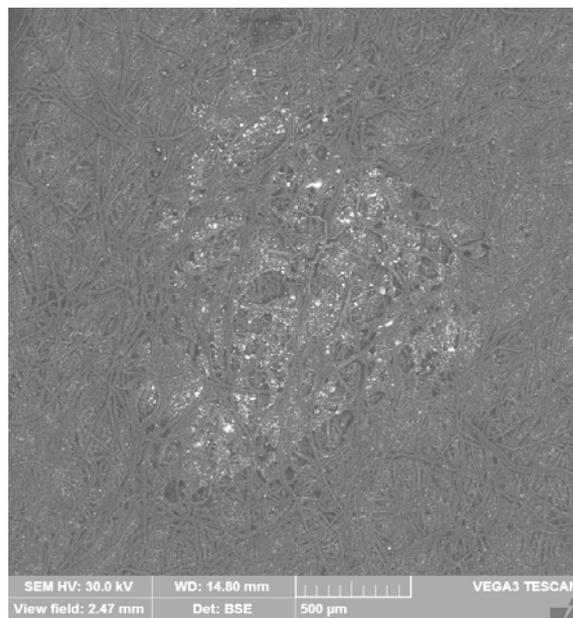


Рис. 3. Элемент защиты на основе гидрогеля в бумаге

Установлено, что введение гидрогелей не оказывает негативного влияния на показатели качества и печатные свойства бумаги (см. таблицу).

**Отдельные показатели качества опытных бумаг с элементами защиты на основе гидрогелей (среднее по машинному и поперечному направлениям)**

Средний диаметр частиц гидрогеля, мкм	Дозировка по гидрогелю, кг/т бумаги	Разрывная длина, м	Сопротивление излому, число двойных перегибов
–	–	7053	8845
129,0	5	7204	8612
308,8	30	7962	7603

Использование гидрогелей позволяет снизить расход защитных веществ в несколько раз. Такая разница достигается и за счет повышения удержания защитных веществ в бумаге, и за счет иного характера их распределения [5].

Таким образом, акриламидный гидрогель как носитель защитных веществ обладает рядом преимуществ и является перспективным для защиты подлинности ценных бумаг.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Барачевский, В. А. Прикладные направления органической фотохимии / В. А. Барачевский // Химия высоких энергий. – 2003. – Т. 37, № 1. – С. 10–21.
2. Пат. 2373061 РФ, МПК В32В27/00. Фотохромные органические триплексы и способ их получения / А. В. Котова [и др.]. – Заявл. 09.04.2008; опубл. 20.11.2009, Бюл. № 32.
3. Пат. 2449331 РФ, МПК G02F1/01. Термохромное устройство (варианты) / О. В. Януш [и др.]. – Заявл. 26.05.2010; опубл. 27.04.2012, Бюл. № 12.
4. Пат. 2536215 РФ, МПК D21Н21/40, В41М5/124. Способ изготовления защищенной бумаги. Защищенная

бумага и ценный документ / А. Б. Курятников [и др.]. – Заявл. 04.04.2013; опубл. 20.12.2014, Бюл. № 35.

5. Бухрякова, В. А. Новый носитель защитных веществ для создания элементов защиты в бумаге и изделиях / В. А. Бухрякова // Новые разработки в области технологий защиты материалов и процессов: сб. тр. по материалам 4-й научно-технич. конф. / ФГУП «Гознак». – М., 2014. – С. 92.

#### REFERENCES

1. Barachevsky, V. A. Prikladnye napravleniya organicheskoj fotoximii // High Energy Chem. – 2003. – V. 17. – № 1. – P. 6.
2. Patent RU 2373061 ot 20.11.2009 Fotohromnye organicheskie triplekсы i sposob ih polucheniya // Kotova A. V. i dr.
3. Patent RU 244933 ot 27.04.2012 Termohromnoe ustrojstvo (varianty) // Janush O. V. i dr.
4. Patent RU 2536215 ot 20.12.2014 Sposob izgotovleniya zashhishhennoj bumagi. Zashhishhennaja bumaga i cennyj dokument // Patentoobladatel' – FGUP "Goznak".
5. Bukhryakova, V. A. Novyj nositel' zashhitnyh veshhestv dlja sozdaniya jelementov zashhity v bumage i izdelijah // Novye razrabotki v oblasti tehnologij zashhity materialov i processov. Sbrnik trudov po materialam 4-j nauchno-tehnich. konf. / FGUP «Goznak». – M., 2014. – С. 92.

*V. A. Bukhryakova, E. V. Lunina, V. N. Milovidov*

#### ACRYLAMIDE HYDROGEL AS CARRIER OF PROTECTIVE SUBSTANCES FOR PROTECTION OF AUTHENTICITY OF SECURITY PAPERS

Research Institute - Branch of the Federal State Unitary Enterprise «Goznak»

**Abstract.** Described is a possibility of application of acrylamide hydrogel with special additives in the production technology of security papers. Use of the hydrogel provides a typical authentication security feature in paper. Workability of the hydrogel in the papermaking process and its effect on quality of paper is considered.

**Keywords:** acrylamide hydrogel, protective substances, paper production.

УДК 1.138.2;546.185.4;661.635.68.

*Х. С. Бекназаров*

#### ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ОЛИГОМЕРНОГО ИНГИБИТОРА ИКС-АЭХГ-1

Ташкентский химико-технологический институт,  
Ташкент, Узбекистан

E-mail: hasan74@mail.ru

Представлены результаты лабораторных исследований антикоррозионных свойств водных растворов олигомерного ингибитора ИКС-АЭХГ-1. Показано, что синтезированный олигомерный ингибитор ИКС-АЭХГ-1 способен эффективно тормозить коррозию стали в нейтральной, соляной и кислой коррозионной среде.

**Ключевые слова:** коррозия, олигомер, ингибитор, защита металлов, углекислый газ, сероводород.

Для ингибирования коррозии металлов водорастворимые олигомеры и полимеры привлекают низкой токсичностью, доступностью, а также возможностью их полифункционального применения. Эти факторы определили повышенный интерес в последние десятилетия к ним в различных областях науки. Олигомерные соединения интенсивно изучаются, в том числе и применительно к проблемам коррозии и солеотложения [1].

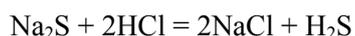
Коррозия внутрискважинного оборудования является одной из основных проблем при эксплуатации нефтяных скважин, особенно на месторождениях, вступивших в заключительную стадию разработки с высокой обводненностью добываемой продукции. Помимо потерь металла внутрискважинного оборудования результатом коррозии еще является вред от образующихся в результате обменных реакций продуктов, которые при проникновении в призабойную

зону пласта (ПЗП) ухудшают ее фильтрационные свойства, а также, попадая на прием скважинного насоса, препятствуют его нормальной работе, приводят к ускоренному износу рабочих органов и преждевременному выходу его из строя. Все это значительно повышает эксплуатационные затраты нефтегазодобывающих предприятий, что негативно отражается на себестоимости добываемой нефти.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе изучены олигомерный ингибитор коррозии следующего соединения: олигомерный ингибитор коррозии синтезированного на основе эпихлоргидрина с аддуктом мочевины (ИКС-АЭХГ-1). В качестве коррозионно-агрессивной испытываемой среды использована вода, минерализация от 5 до 200 г/л NaCl. Кислотность водной фазы изменялась в пределах значений pH от 3 до 6. При этом система насыщалась сероводородом до концентрации в водной фазе  $2,50 \pm 0,50$  г/л. Кислород из коррозионной среды не удалялся. Температура среды в экспериментах составляла  $20 \pm 3$  °С. Продолжительность каждого эксперимента составляла 24 часов. Оценку эффективности защитного действия ингибирующих составов от общей коррозии осуществляли гравиметрическими поляризационными методами.

Для получения сероводорода в реакционную среду вводилось определенное количество сухой соли  $\text{Na}_2\text{S}$  с добавлением рассчитанного количества HCl, чтобы за счет реакции



образовывалось заданное количество сероводорода (50...1000 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$ ). Избыточное давление  $\text{CO}_2$  (0,5...2 атм) создавалось в пластмассовых сосудах, снабженных ниппельными клапанами [2]. Углекислый газ закачивался из баллона при манометрическом контроле давления. Время экспозиции электродов – 24 ч. Методика коррозионных испытаний общепринятая. Защитное действие Z ингибитора рассчитывали по формуле:

$$Z = (K_{\text{фон}} - K_{\text{инг}}) / K_{\text{фон}},$$

где нижние индексы относятся к среде без ингибитора и с ингибитором. Для исследования механизма действия ингибиторов сероводородной и углекислотной коррозии стали применялся потенциостатический метод измерения поляризационных кривых (потенциостат П-5827М) в трехэлектродной ячейке с разделенными анод-

ным и катодным пространствами. Электрод сравнения – хлоридсеребряный насыщенный, вспомогательный – Pt. Потенциалы пересчитаны по нормальной водородной шкале.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Олигомерные ингибиторы коррозии представляют собой вещества, защищающие металлические поверхности от коррозии. Механизм антикоррозионного воздействия олигомерных ингибиторов коррозии на металлы, прежде всего на сталь, состоит в создании на поверхности металла очень тонкой пленки, предохраняющей металл от коррозии.

Так как поверхность металла подвергается коррозии под воздействием кислорода, влаги или других агрессивных веществ. Поэтому основная цель в борьбе с коррозией заключается в предотвращении доступа этих веществ к поверхности металла. Введение ингибиторов в агрессивную среду вызывает изменение поверхности корродирующего металла, а также влияет на кинетику электродных реакций, определяющих процесс его саморастворения. Механизм ингибирующего действия определяется несколькими факторами: природой металла, строением ингибитора, составом агрессивной среды, условиями протекания коррозии (температура и гидродинамическое состояние среды).

Защитную способность олигомерных ингибиторов коррозии оценивали сравнением плотностей коррозионных токов, полученных при поляризации исследуемого электрода. Чем меньше плотность коррозионного тока при одинаковой поляризации, тем меньше скорость коррозии и выше защитная способность покрытий.

Защитный эффект ИКС-АЭХГ-1 олигомерного ингибитора в слабокислых средах без добавок сероводорода и углекислого газа увеличивается при повышении концентрации ингибитора 93–96 % при pH от 3,0 до 6,0 (табл. 1.).

Таблица 1

**Защитное действие (Z, %) ИКС-АЭХГ-1 по отношению к стали в слабокислых средах с  $C_{\text{NaCl}} = 5,8$  г/л при различных pH (продолжительность испытаний 24 ч)**

pH	$K_0 \cdot 10^6$ , г/(см <sup>2</sup> ·ч)	Z, % при $C_{\text{инг}}$ , мг/л				
		5	25	50	100	200
3,0	29,6	19	78	86	90	93
4,0	27,5	28	82	89	92	95
6,0	23,3	33	84	90	93	96

Таблица 2

**Защитное действие (Z, %) ИКС-АЭХГ-1 по отношению к стали в слабокислых средах с  $C_{NaCl} = 5,8$  г/л при различных pH в присутствии  $CO_2$  (продолжительность испытаний 24 ч)**

Давление $CO_2$	$K_0 \cdot 10^6$ , г/(см <sup>2</sup> ·ч)	Z, % при $C_{инг}$ , мг/л				
		5	25	50	100	200
pH = 3,0						
0,5 атм	29,7	16	53	61	72	84
1 атм	30,5	15	51	59	68	80
2 атм	34,3	17	46	50	61	78
pH = 4,0						
0,5 атм	24,8	27	38	56	77	89
1 атм	26,3	25	35	52	73	86
2 атм	27,1	20	32	49	68	83
pH = 6,0						
0,5 атм	20,7	57	64	71	84	91
1 атм	18,4	53	61	69	78	87
2 атм	16,9	47	59	66	73	80

Таблица 3

**Защитное действие (Z, %) ИКС-АЭХГ-1 по отношению к стали в слабокислых средах с  $C_{NaCl} = 5,8$  г/л при различных pH в присутствии сероводорода (продолжительность испытаний 24 ч)**

$C_{H_2S}$ , мг/л	$K_0 \cdot 10^6$ , г/(см <sup>2</sup> ·ч)	Z, % при $C_{инг}$ , мг/л				
		5	25	50	100	200
pH = 3,0						
50	54,6	42	66	86	87	92
100	60,8	40	67	88	86	88
200	73,4	39	63	84	84	90
500	89,5	41	62	81	85	87
1000	97,7	36	58	82	83	86
pH = 4,0						
50	48,7	57	72	79	91	94
100	53,9	58	71	77	89	93
200	59,2	53	69	78	86	91
500	63,6	51	68	73	85	92
1000	79,1	49	64	71	86	87
pH = 6,0						
50	37,4	61	68	83	92	96
100	35,1	59	70	82	93	94
200	35,3	57	67	80	90	95
500	30,7	58	67	81	88	91
1000	29,4	56	65	79	86	89

Введение  $CO_2$  в растворы снижает скорость коррозии стали при pH = 3,0 в согласии с лите-

ратурными данными [2, 3] и повышает при pH, равном 4,0 и 6,0 (табл. 2). Собственное ингибирующее действие  $CO_2$ , видимо, обуславливает более низкий защитный эффект ИКС-АЭХГ-1 в растворах с pH = 3,0, чем при pH, равном 4,0 и 6,0. В менее кислых средах величина Z выше в присутствии  $CO_2$ . Увеличение давления  $CO_2$  в данных случаях способствует понижению защитного действия ингибитора, но с увеличением концентрации олигомерного ингибитора повышается защитный эффект.

Введение сероводорода в фоновые растворы увеличивает скорость коррозии и заметно понижает защитное действие ингибитора (табл. 3). Однако повышение концентрации сероводорода сопровождается ростом скорости коррозии в растворах без ингибитора ( $K_0$ ) при всех pH лишь до  $C_{H_2S} = 1000$  мг/л.

Исследование ингибирующих свойств олигомерных ингибиторов на основе аддукта мочевины показало, что защитный эффект возрастает с увеличением концентрации ингибитора и в этом случае защитный эффект обусловлен адсорбционной пленкой на поверхности металла. Ингибитор связывается с поверхностью металла с помощью NH. Поэтому ингибирующий эффект выражен сильнее у вещества, имеющего большее число NH-групп в молекуле. Изучение антикоррозионного действия олигомера ИКС-АЭХГ-1 показало, что их адсорбция, на поверхности металла в присутствии ионов, имеет физический характер и обусловлена электростатическим взаимодействием как поликатиона. Ингибирующий эффект зависит от длины блоков однотипных звеньев и может регулироваться их соотношением в цепях макромолекул.

**Вывод**

Таким образом, результаты лабораторных исследований антикоррозионных свойств водных растворов олигомерного ингибитора ИКС-АЭХГ-1 показывает, что синтезированный олигомерный ингибитор ИКС-АЭХГ-1 способен эффективно тормозить коррозию стали в нейтральной, соляной и кислой коррозионной среде. Защитный эффект увеличивается при повышении концентрации ингибитора 93–96 % при pH от 3,0 до 6,0.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Бекназаров, Х. С. Олигомерные ингибиторы коррозии в промышленном водоснабжении / Х. С. Бекназаров, А. Т. Джалилов // Материалы Междунар. науч. конф. «INNOVATION–2014». –Ташкент, 2014. – С. 317–318.
2. Кузнецов, Ю. И. Защита металлов / Ю. И. Кузнецов, Р. К. Вагапов. – 2000. – Т. 36. – № 5. – С. 520.

3. *Нащекина, Я. Р.* Ингибирование коррозии стали в слабодокислых сероводородных и углекислотных средах / Я. Р. Нащекина, Л. Е. Цыганкова // Вестник ТГТУ. – 2004. – Том 10. – № 3. – С. 697–703.

## REFERENCES

1. *Beknazarov, H. S.* Oligomernye inhibitory korrozii v promyshlennom vodosnabzhenii / H. S. Beknazarov, A. T. Dzha-

ilov // Materialy mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii «INNOVATION-2014». – Tashkent, 2014. – S. 317–318.

2. *Kuznetsov, Yu. I.* Zashchita metallov / Yu. I. Kuznetsov, R. K. Vagapov. – 2000. – Т. 36. – № 5. – С. 520.

3. *NaschYokina, Ya. R.* Ingibirovanie korrozii stali v slabokislyihserovodorodnyih i uglekislotnyih sredah / Ya. R. NaschYokina, L. E. Tsyigankova // Vestnik TGTU. – 2004. – Т. 10. – № 3. – С. 697–703.

*H. S. Beknazarov*

RESEARCH OF ANTICORROSIVE PROPERTIES  
OF THE OLIGOMER INHIBITOR IKS-AEHG-1

Tashkent chemical technological institute, Tashkent, Uzbekistan

**Abstract.** Presented results of laboratory researches of anticorrosive properties of water solutions of oligomerinhibitor IKS-AEHG-1. It is shown that the synthesized oligomer inhibitor IKS-AEHG-1 is capable to slow down effectively corrosion of steel in the neutral, salt and sour corrosion environment.

**Keywords:** corrosion, oligomer, inhibitor, protection of metals, carbon dioxide, hydrogen sulfide.

УДК 544.23.022

*И. Н. Сенчихин<sup>1</sup>, Е. С. Жаворонок<sup>2</sup>, В. В. Высоцкий<sup>1</sup>, О. Я. Урюпина<sup>1</sup>, В. И. Ролдугин<sup>1</sup>*

АГРЕГАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ В СМЕСЯХ ДИАНОВОГО  
И АЛИФАТИЧЕСКОГО ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ\*

<sup>1</sup>ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>МИТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: isenchikhin.ras@gmail.com

Представлены результаты исследования надмолекулярной организации бинарных смесей дианового эпоксидного олигомера ЕРІКОТЕ 828 и алифатического полифункционального ЭО Лапроксид 703 методом динамического рассеяния света в диапазоне температур 20–60 °С. Получены концентрационные зависимости размеров агрегатов, отмечен их экстремальный характер. Проанализированы температурные зависимости размеров агрегатов. Высказаны предположения о природе физических связей в агрегатах индивидуальных ЭО и их смесей.

**Ключевые слова:** динамическое рассеяние света, диановый эпоксидный олигомер, полиглицидиловый эфир олигооксипропилентриола, агрегаты, межмолекулярное взаимодействие.

Взаимосвязь структуры исходных реагентов и закономерностей образования из них полимерной сетки в настоящее время привлекает пристальное внимание исследователей. Особый интерес вызывают термореактивные олигомеры (в частности, эпоксидные), способные формировать сетку различной топологии и плотности. Ряд экспериментальных данных [1–3] свидетельствует о микронеоднородном характере отверждения эпоксидных олигомеров (ЭО). Возможные причины такого течения процесса активно обсуждаются в литературе, причем весьма вероятна связь с надмолекулярной структурой исходных реагентов. При этом олигомер рассматривается как система, состоящая из неорганизованных молекул и локальных упорядоченных областей (агрегатов или ассоциатов), отличающихся от остальной части системы взаимным

расположением макромолекул и, как следствие, плотностью, показателем преломления и другими свойствами [4]. Агрегаты не являются фазовыми образованиями, а имеют флуктуационную природу; любое воздействие на систему (нагрев, механическое воздействие, введение растворителя и т. д.) может изменить сложившуюся структуру и привести к ее перестройке. Принципиально важным является проведение прямых экспериментальных исследований по установлению надмолекулярной организации олигомерных систем и влияющих на нее факторов, а также по выявлению взаимосвязей между структурой и закономерностями химических превращений этой структуры. Настоящая работа посвящена исследованию надмолекулярной структуры в бинарных смесях эпоксидных олигомеров, различающихся по химической природе.



Результаты ДРС свидетельствуют, что в ЭО и их бинарных смесях фиксируются центры светорассеяния нанометровых размеров. Программное обеспечение прибора позволяет получить три типа распределений: интенсивности рассеяния, числа и объема частиц по размерам. Поскольку распределения были мономодальными, то в дальнейшем использовалось распределение числа частиц по размерам. В то же время, согласно расчетам, характер изменения средних размеров частиц из других распределений с температурой и соотношением ЭО аналогичен. Для каждого мономодального пика определяли положение максимума, которое использовалось для дальнейших исследований.

На рис. 1 представлены типичные временные зависимости наиболее вероятного размера частиц  $d$ , полученного из распределения числа частиц по размерам. Видно, что для образца постоянного состава в изотермических условиях размер колеблется в области одного и того же значения на протяжении, по крайней мере, часа. Это позволяет использовать среднее значение  $d$  для сравнения с аналогичными величинами, полученными при других соотношения ЭО и температурах.

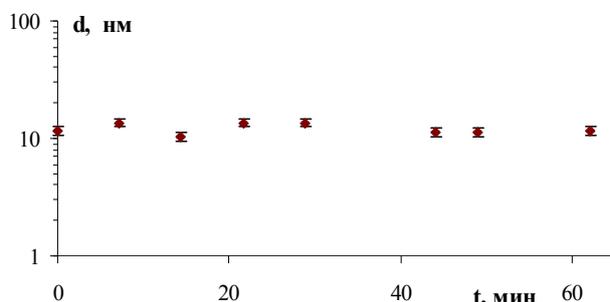


Рис. 1. Типичная зависимость размеров рассеивающих частиц от времени измерения на примере олигомера Epikote 828 при температуре 60 °C

В смесях ЭО для всех составов и исследованного диапазона температур также фиксировалось наличие рассеивающих частиц, размер которых не изменяется со временем наблюдения. Концентрационные зависимости соответствующих средних размеров представлены на рис. 2. Они имеют экстремальный характер, причем максимальный размер достигается в области средних концентраций. Следует заметить, что зависимости, полученные из распределения интенсивности рассеяния, объема и числа частиц по размерам, имеют одинаковый характер. Тот факт, что в смесях ЭО агрегаты частиц крупнее, косвенно может указывать на образование

смешанных ассоциатов, что, безусловно, требует подтверждения другими методами.

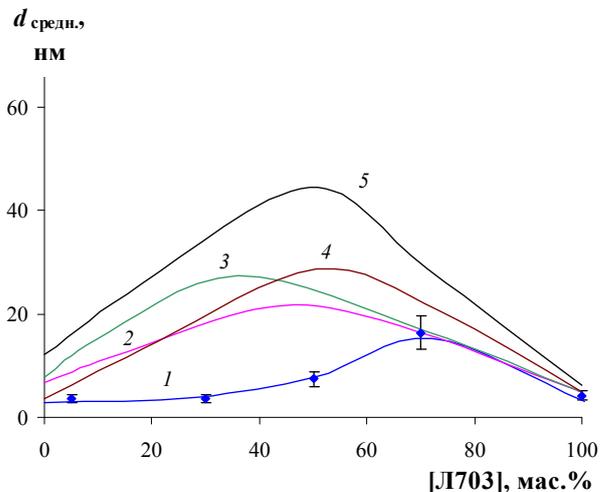


Рис. 2. Концентрационные зависимости среднего размера частиц при температуре: 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4) и 60 °C (5). Для температур 20–60 °C представлены результаты аппроксимации экспериментальных точек

С увеличением температуры размер частиц индивидуальных олигомеров меняется слабо, но существенно возрастает в случае смесей (рис. 3). При этом рост наиболее выражен в средней области составов. Слабое изменение размера частиц с температурой для индивидуальных ЭО указывает на то, что в этом диапазоне температур они, по-видимому, не склонны к разрушению; небольшое увеличение среднего  $d$  с ростом температуры, по-видимому, можно объяснить тепловым расширением агрегата. Сильное же увеличение размера наблюдаемых центров светорассеяния с температурой в бинарных смесях является неожиданным результатом.

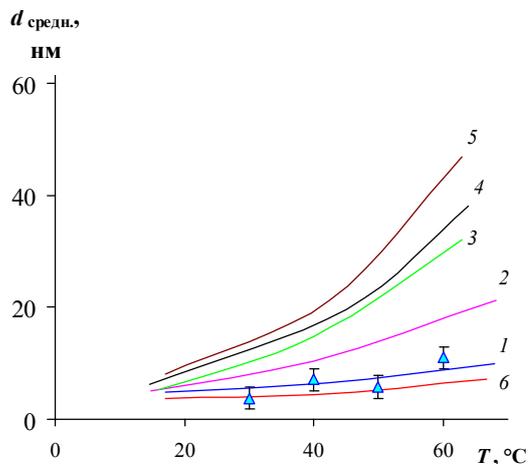


Рис. 3. Температурные зависимости среднего размера частиц при содержании Лапроксид 70 в смеси с Epikote 828 : 0 (1), 5 (2), 30 (3), 50 (4) и 100 мас. % (5). Для содержания Лапроксид 703 5–100 мас.% представлены результаты аппроксимации экспериментальных точек

Возможным объяснением такого поведения ассоциатов в смесях ЭО может быть выдвинутое авторами предположение о природе межмолекулярных связей в агрегатах молекул олигомеров. В диановом ЭО, практически не содержащем вторичных ОН-групп, ассоциаты преимущественно образованы слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Напротив, в Лапроксиде и его смесях с диановым олигомером ассоциаты формируются в значительной мере за счет более сильных водородных связей с участием незамещенной ОН-группы Лапроксида (см. схему II и работы [3, 5]). По-видимому, макромолекулы индивидуального Лапроксида склонны к самоассоциации, в том числе вследствие гибкости алифатических цепей. Это в какой-то мере объясняет небольшой размер рассеивающих частиц (самоассоциатов) и их малое расширение с температурой. Напротив, при смешении дианового ЭО и Лапроксида образуются смешанные ассоциаты, вероятно, включающие фрагменты ассоциатов дианового олигомера (первичные ассоциаты в терминологии Хозина [7]) и молекул Лапроксида с ОН-группами из разрушенных самоассоциатов. Предварительно проведенные квантово-химические расчеты показали, что вероятность образования водородной связи между ОН-группой и кислородом эпокси группы дианового ЭО выше, по сравнению с эпокси-группой алифатического ЭО, так что образование смешанных агрегатов на основе молекул Лапроксида с ОН-группами более выгодно. В результате повышение температуры приводит к расширению смешанных агрегатов, в первую очередь за счет увеличения подвижности гибких алифатических макромолекул, что и отражается в увеличении детектируемого среднего размера частиц с ростом температуры, особенно для систем с равным содержанием олигомеров.

Таким образом, в результате прямого экспериментально исследования бинарных смесей эпоксидных олигомеров различной химической природы предположено образование смешанных агрегатов и объяснено их поведение с изменением температуры. Полученная информа-

ция будет использована для исследования поведения надмолекулярной структуры в реакционноспособных эпокси-аминных композициях.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Clustering, glass transition and gelation in a reactive fluid / Corezzi S. [et al] // J.Phys.:Condens. Matter. – 2005. – V. 17. – P. S3557–S3563.
2. Clustering and cooperative dynamics in reactive system // Physical review letters/ Corezzi S. [et al] – 2005. – V. 94, № 6. – Id. 065702.
3. Сенчихин, И. Н. Исследование отверждения эпокси-аминных смесей методами динамического светорассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрии / И. Н. Сенчихин [и др.] // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, № 1. – С. 117–120.
4. Берлин, А. А. Формирование и свойства сетчатых полимеров на основе полиреакционноспособных олигомеров / А. А. Берлин // Высокомолек. соед. – 1978. – А. – Т. 20, № 3. – С. 483–510.
5. Бабаевский, П. Г. Реологические свойства смесей глицидиловых эфиров бисфенола А и олигооксипропилен триолов в исходном состоянии и при отверждении диаминном / П. Г. Бабаевский [и др.] // Науч. труды МАТИ. – 2007. – Вып. 12(84). – С. 39–43.
6. Высоцкий, В. В. О возможности определения концентрации наночастиц методом динамического светорассеяния / В. В. Высоцкий [и др.] // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71. – № 6. – С. 728–733.
7. Хозин, В. Г. Усиление эпоксидных полимеров / В. Г. Хозин. – Казань: ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.

#### REFERENCES

1. Clustering, glass transition and gelation in a reactive fluid / Corezzi S. [et al] // J.Phys.:Condens. Matter. – 2005. – V. 17. – P. S3557–S3563.
2. Clustering and cooperative dynamics in reactive system // Physical review letters/ Corezzi S. [et al] – 2005. – V. 94, № 6. – Id. 065702.
3. Issledovanie otverzhenija jepoksi-aminnyh smesey metodami dinamicheskogo svetorasseyaniya i differencial'noj skanirujushhej kalorimetrii / Senchihin I.N. [i dr.] // Zhurnal Fizicheskoy Himii. – 2013. – T. 87, № 1. – S. 117–120.
4. Formirovanie i svojstva setchatyh polimerov na osnove polireakcionosposobnyh oligomerov / Berlin A. A. // Vysokomolek. soed. – 1978. – А. – Т. 20, № 3. – S. 483–510.
5. Reologicheskie svojstva smesey glicidilovyh jefirov bisfenola A i oligooksipropilentiolov v ishodnom sostojanii i pri otverzhenii diaminom / Babaevskij P. G. [i dr.] // Nauch. trudy MATI. – 2007. – Vyp. 12(84). – S. 39–43.
6. O vozmozhnosti opredelenija koncentracii nanochastic metodom dinamicheskogo svetorasseyaniya/ Vysockij V. V. [i dr.] // Kolloidnyj zhurnal. – 2009. – T. 71, № 6. – S. 728–733.
7. Hozin, V. G. Usilenie jepoksidnyh polimerov / Hozin V. G. – Kazan': PIK «Dom pechati», 2004. – 446 s.

*I. N. Senchikhin<sup>1</sup>, E. S. Zhavoronok<sup>2</sup>, V. V. Visotskii<sup>1</sup>, O. Ya. Urjupina<sup>1</sup>, V. I. Roldughin<sup>1</sup>*

#### MACROMOLECULES AGGREGATION IN THE MIXTURES OF DGEBA BASED AND ALIPHATIC EPOXY OLIGOMERS

<sup>1</sup>*A. N. Frumkin IPCE RAS, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*M. V. Lomonosov MITHT, Moscow, Russia*

**Abstract.** The binary mixtures of DGEBA based and aliphatic polyfunctional epoxy oligomers investigation results obtained by dynamic light scattering studies in temperature range of 20–60 °C are reported. Aggregates sizes as function of oligomer concentration were obtained and their extreme character is discussed. Temperature dependences of aggregates sizes are analyzed. An original interpretation of physical interactions in aggregates of epoxy oligomers and their binary mixtures is offered.

**Keywords:** DGEBA based epoxy oligomer, polyglycidyl ether of oligooxypropylenetriole, aggregation, hydrogen bond.

УДК 544.23.022544.23.022

Е. С. Жаворонок<sup>1</sup>, И. Н. Сенчихин<sup>2</sup>, А. Е. Чалых<sup>2</sup>, В. И. Ролдугин<sup>2</sup>

## СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ДИАНОВЫХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ ОЛИГООКСИПРОПИЛЕНПОЛИОЛОВ\*

\* МИТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

\*\* ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

E-mail: zhavoronok\_elena@mail.ru

Методами оптической интерферометрии, реовискозиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-спектроскопии исследованы бинарные смеси дианового ЭО Epikote 828 и полиглицидилового эфира олигооксипропилентриола Лапроксид 703. Отмечено, что смеси ЭО в исследованном интервале температур термостабильны, а их компоненты химически не взаимодействуют между собой. Установлено, что температурные зависимости коэффициентов диффузии и динамической вязкости индивидуальных ЭО проявляют отклонение от уравнения Аррениуса в интервале температур 17–60 °С, тогда как для смесей ЭО отклонение отсутствует. Концентрационные зависимости указанных величин отрицательно отклоняются от аддитивности. Обнаруженные эффекты объяснены с точки зрения ассоциатной структуры смесей ЭО, причем высказано предположение об изменении состава ассоциатов, связанное с образованием внутри- и межмолекулярных водородных связей.

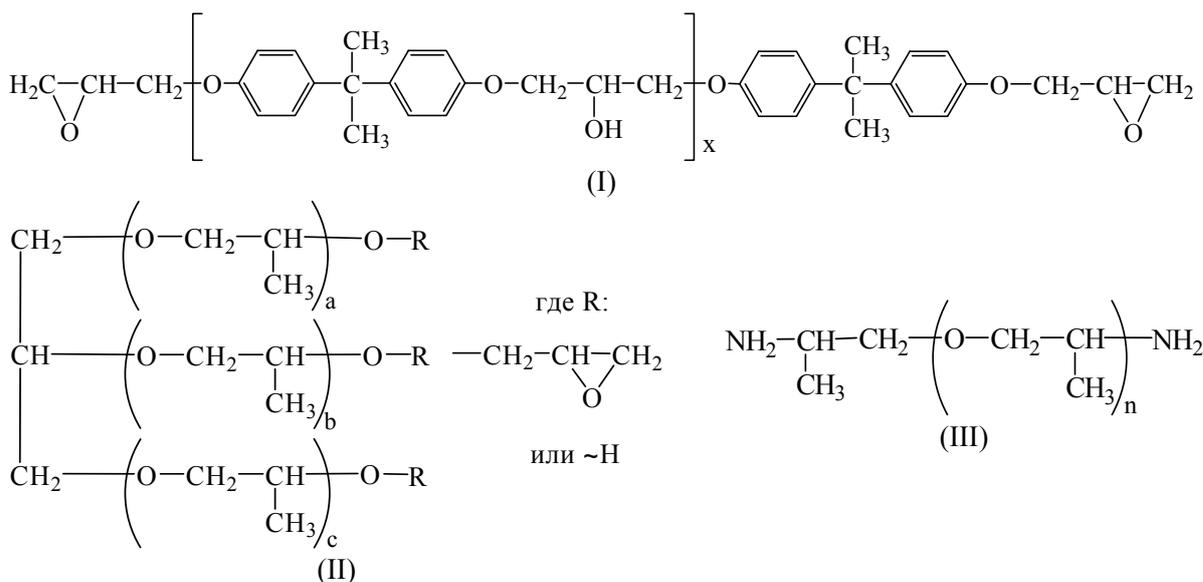
**Ключевые слова:** диановый эпоксидный олигомер, полиглицидиловый эфир олигооксипропилентриола, ассоциаты, водородная связь.

Модификация диановых эпоксидных олигомеров (ЭО) низковязкими реакционноспособными полифункциональными модификаторами представляет значительный интерес [1, 2]: жидкий модификатор снижает вязкость эпоксидных композиций и улучшает их переработку, а полифункциональность модификатора по реакционноспособным группам обеспечивает встраивание модификатора в трехмерную полимерную сетку. Сравнительно низкая вязкость полифункционального модификатора позволяет отказаться от использования токсичных и летучих органических растворителей, что способствует снижению контракции объема (усадки) при отверждении и изменению ряда физико-химических свойства отвержденного материала. К числу подобных модификаторов относятся полиглицидиловые эфиры олигооксипропиленди- и триолов, выпускае-

мые в России под маркой Лапроксид (ООО «Макромер», г. Владимир) [3]. При этом свойства готового материала во многом определяются надмолекулярной организацией смеси дианового ЭО и модификатора, сформировавшейся до начала химических процессов [4, 5]. Настоящая работа посвящена изучению надмолекулярной (ассоциатной) структуры в смесях дианового ЭО и олигооксипропилентриола.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основных объектов исследования использовали диановый ЭО Epikote 828 (I) и полиглицидиловый эфир олигооксипропилентриола Лапроксид 703 (II). В отдельных экспериментах ЭО и их смеси подвергали отверждению с использованием олигооксипропилендиамина «Jeffamine D-230» (III).



Некоторые характеристики объектов исследования приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики ЭО и отвердителя

Олигомер	$M_n$	Среднее число звеньев в молекуле	$f_{\text{Эп}}/f_{\text{NH}}/f_{\text{ОН}}^*$	$T_g$ (ДСК, $w^+=10$ К/мин), К
ЕРИКОТЕ 828	376	0.12	1.99/–/ 0.13	255
Лапроксид 703	732	8.68	2.43/–/ 0.57	202
Jeffamine D230	230	2.69	–/ 3.99/ 0.01	200

Примечание. \* – средняя функциональность по эпоксидным, –NH– и –ОН группам, соответственно;  $w^+$  – скорость изменения температуры в режиме нагрева.

Индивидуальные ЭО предварительно подвергали вакуумированию; диановый олигомер перед вакуумированием выдерживали в течение 3 ч при 60 °С для удаления кристаллитов. Бинарные смеси ЭО готовили механическим смешением индивидуальных олигомеров при естественных условиях, а также с последующим вакуумированием. Системы для отверждения готовили смешением ЭО или их бинарной смеси со стехиометрическим количеством отвердителя в расчете на общее содержание эпоксидных групп. Отверждение проводили при постоянной температуре 20, 40, 60 и 80 °С.

Исследования проводили методами оптической интерферометрии (на интерферометре «ОДА-2» с термостатируемой ячейкой, по традиционной методике [6]), реовискозиметрии (на реовискозиметре «Реотест-2» с термостатируемым рабочим узлом «конус – плоскость»), дифференциальной сканирующей калориметрии (на приборе «DSC Q-100 TA Instruments» в динамическом режиме при  $w^+=10$  К/мин) и ИК-Фурье спектроскопии (вакуумный спектрометр «IFS-66-v/s, Bruker»)\*. Предварительно методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии было показано, что какие-либо химические процессы в ЭО и их смесях вплоть до начала термодеструкции отсутствуют.

Квантово-химические расчеты проводили с помощью пакета программ ChemBio 3D Ultra 11.0. Расчет частичных зарядов на атомах проводили по методу Хюккеля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методами оптической интерферометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что диановые ЭО с низкой

молекулярной массой полностью совместимы с алифатическими Лапроксидами при 17 °С и выше: на интерферограммах бинарных смесей фазовая граница отсутствует (рис. 1), а сами смеси характеризуются единственной концентрационно-зависимой температурой стеклования  $T_g$  (рис. 2).

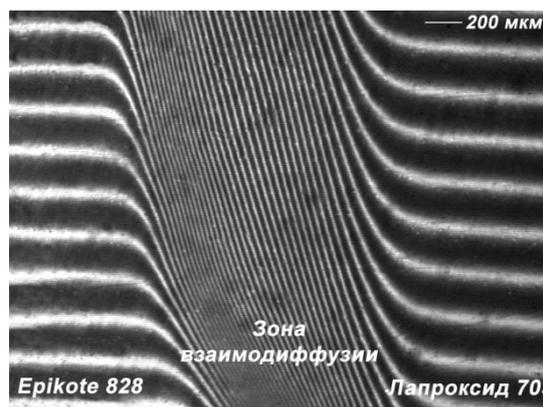


Рис. 1. Типичная интерферограмма зоны взаимодиффузии для бинарной системы «Еrikote 828» – «Лапроксид 703» (2 мин при 120 °С)

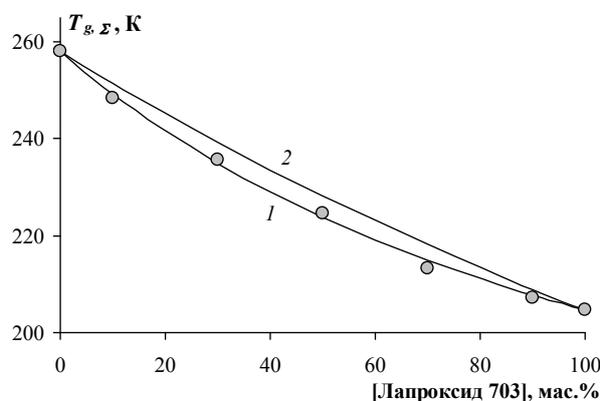


Рис. 2. Концентрационные зависимости температуры стеклования для бинарной системы Еrikote 828 – Лапроксид 703, рассчитанные по уравнению Фокса (1) и Гордона – Тэйлора при  $k_{GT}=0,56$  (2). Точками обозначены экспериментальные  $T_g$  смесей

\* Авторы выражают благодарность за помощь в проведении экспериментов канд. хим. наук Е. Ф. Колесниковой, канд. хим. наук Ю. В. Костиной и Г. Н. Бондаренко.

В интервале температур 20–80 °С, наиболее интересном для последующего отверждения этих смесей, температурные зависимости коэффициентов вязкости (рис. 3) и диффузии (рис. 4) диановых ЭО и в меньшей степени Лапроксидов проявляют отклонения от аррениусовского характера. В то же время, для смесей диановых ЭО и Лапроксидов такие отклонения не наблюдаются. Это указывает на образование в смесях дианового ЭО и Лапроксида более прочных структур, по сравнению с индивидуальными олигомерами. При этом концентрационные зависимости температуры стеклования (рис. 2) и коэффициента вязкости (рис. 5) проявляют отрицательное отклонение от аддитивности, что свидетельствует о снижении степени самоассоциации индивидуальных ЭО в результате образования межмолекулярных ассоциатов.

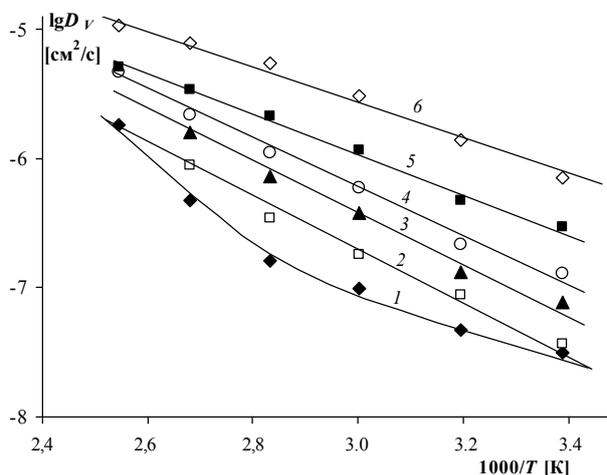


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента взаимодиффузии для бинарных систем Epikote 828 – Лапроксид 703 в координатах уравнения Аррениуса при концентрации Лапроксид 703 : 0,0 (1), 0,2 (2), 0,4 (3), 0,6 (4), 0,8 (5) и 1,0 (6) об.д.

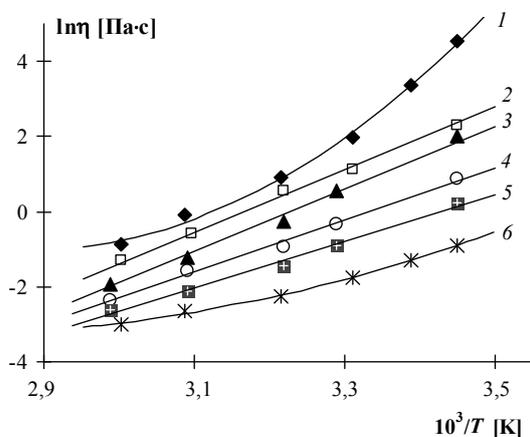


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента вязкости бинарных систем Epikote 828 – Лапроксид 703 в координатах уравнения Аррениуса. Содержание Лапроксид 703 : 0 (1), 5 (2), 30 (3), 50 (4), 70 (5), и 100 мас.% (6)

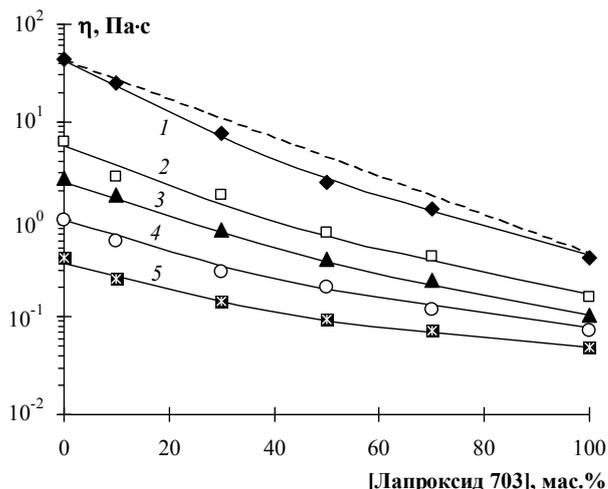


Рис. 5. Концентрационные зависимости коэффициента динамической вязкости для бинарной системы Epikote 828 – Лапроксид 703 при температуре 17 (1), 31 (2), 38 (3), 51 (4) и 62 (5) °С. Пунктиром обозначена зависимость, рассчитанная из значений  $\eta$  компонентов по логарифмической аддитивности

Исходя из представлений об ассоциатной структуре олигомеров и ЭО, в частности [4, 5], отмеченные эффекты можно считать проявлением ассоциации молекул олигомеров. Ассоциация может быть обусловлена как слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, так и более сильными водородными связями. Учитывая, что в Epikote 828 –ОН группы практически отсутствуют (табл. 1), вероятность образования водородных связей в нем крайне низка, так что ассоциаты, видимо, образованы слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. С другой стороны, наличие групп –ОН в полифункциональном Лапроксиде обеспечивает образование водородных связей и более устойчивой, по сравнению с «Epikote 828», физической сетки.

Для дальнейшего установления ассоциатной структуры в ЭО и их смесях были проведены отдельные эксперименты по отверждению этих объектов алифатическим диамином. Кинетические зависимости концентрации эпоксидных групп [7], коэффициента динамической вязкости [8] и степени превращения, рассчитанной по тепловому эффекту доотверждения [9], успешно линеаризуются в координатах обычно применяемых уравнений, что позволяет рассчитать константы скорости отверждения (табл. 2).

Из этой таблицы видно, что реакционная способность дианового олигомера при отверждении в отсутствие Лапроксида и в смеси с ним различается мало. В то же время скорость отверждения Лапроксида в смеси с диановым ЭО больше его скорости отверждения без Epikote 828 почти

в два раза, и приближается к скорости отверждения эпоксидных групп в Epikote 828. При этом константы скорости закономерно меняются с составом смеси ЭО. Данный эффект наблюдается при различных соотношениях дианового и алифатического ЭО и разных температурах отверждения. Принимая во внимание высокую вероятность формирования водородных связей в Лапроксиде и его смесях с диановым ЭО, можно предположить следующее объяснение наблюдаемому эффекту: гибкие макромолекулы алифатического ЭО, содержащие –ОН группы и способ-

ные образовывать водородную связь, склонны к формированию локальных уплотнений (ассоциатов) за счет внутримолекулярного взаимодействия. Однако при смешении алифатического ЭО с диановым происходит перестройка надмолекулярной структуры и самоассоциаты Лапроксида разрушаются, формируя уже межмолекулярные водородные связи. При этом доступность эпоксидных групп Лапроксид для аминогрупп отвердителя значительно повышается, что и отражается на закономерном росте константы скорости отверждения.

Таблица 2

Константы скорости отверждения смесей Epikote 828 и Лапроксид 703 стехиометрическим количеством олигооксипропилендиамин при 60 °С в диапазоне времени до гелеобразования

Константа скорости и метод ее определения	Epikote 828 : Лапроксид 703, мас.ч.				
	100: 0	70: 30	50: 50	30: 70	0: 100
Константа скорости расщепления эпоксидных групп в координатах псевдопервого порядка $\times 10^3, \text{мин}^{-1}$ эпоксидные группы в Epikote 828 эпоксидные группы в Лапроксид 703	12.6	11.9	нет данных	нет данных	–
Константа скорости нарастания вязкости, $\times 10^3, \text{мин}^{-1}$	48.2	26.7	21.9	14.4	7.5
Константа скорости тепловыделения, $\times 10^3, \text{мин}^{-1}$ по уравнению <i>n</i> -ного порядка по уравнению Камала-Соро ( $k_1/k_2$ )	8.7 2.6/ 9.8	3.7 3.6/ 1.2	3.3 3.2/ 1.0	2.9 2.9/ 1.4	2.7 2.7/ 1.3

Результаты квантово-химических расчетов (табл. 3) свидетельствуют, что в силу сопряжения неподеленной электронной пары эфирного кислорода ( $\delta_5$ ) с  $\pi$ -электронной системой

ароматического (фенольного) кольца частичный отрицательный заряд эфирного кислорода в ароматических ЭО меньше, чем в алифатических.

Таблица 3

Частичные заряды на атомах глицидиловой группы в диглицидиловом эфире дифенилолпропана (модель Epikote 828) и триглицидиловом эфире триоксипропилендиола (модель Лапроксид 703) ЭО по Хюккелю

Частичный заряд	Модель Epikote 828	Модель Лапроксид 703
Формула концевого фрагмента		
$\delta_1$ : –CH <sub>2</sub> эпоксигруппы	+0,22	+0,23
$\delta_2$ : –CH– эпоксигруппы	+0,31	+0,30
$\delta_3$ : –O– эпоксигруппы	–0,60	–0,61
$\delta_4$ : –CH <sub>2</sub> – глицидила	+0,13	+0,13
$\delta_5$ : –O– глицидила (эфир)	<b>–0,21</b>	<b>–0,34</b>

Это не только способствует различию в реакционной способности ароматических и али-

фатических ЭО (чем абсолютное значение –O– ( $\delta_5$ ) меньше, тем легче кислороду эпоксигруппы

с более отрицательным  $\delta_3$  переместиться в его сторону после раскрытия эпоксидного кольца по механизму  $S_N2$ , но и может влиять на прочность водородной связи между кислородом эпоксигруппы (как более отрицательным) и подвижным протоном –ОН группы. Образование водородной связи с –О–( $\delta_3$ ) ароматического ЭО предполагается более термодинамически выгодным, чем с –О–( $\delta_3$ ) алифатического олигомера, поскольку кислороду –ОН группы легче находиться вблизи енольного кислорода с меньшим отрицательным зарядом. Вероятно, это и стимулирует процесс разворачивания ассоциатов алифатического ЭО, сопровождающийся образованием смешанных ароматическо-алифатических ассоциатов.

Полученные представления о межмолекулярном взаимодействии и ассоциатной структуре исследованных ЭО и их смесей будут использованы при анализе отверждения с учетом микрогетерогенного характера процесса.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зайцев, Ю. С. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. – Киев: Наукова Думка, 1990. – 200 с.
2. Кочнова, З. А. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты / З. А. Кочнова, Е. С. Жаворонок, А. Е. Чалых. – М.: ООО «Пэйн-Медиа», 2006. – 200 с.
3. Потапочкина, И. И. Модификаторы эпоксидных смол производства НПШ «Макромер» / И. И. Потапочкина [и др.] // Клеи, герметики, технологии. – 2006. – № 7. – С. 14–17.
4. Хозин, В. Г. Усиление эпоксидных полимеров / В. Г. Хозин. – Казань: ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
5. Хозин, В. Г. Олигомерная предыстория структурообразования эпоксидных полимеров / В. Г. Хозин // Олигомеры-2005: матер. 9-й Международ. конф. – М.–Черногородка–Одесса, 2005. – 29 с.
6. Малкин, А. Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения / А. Я. Малкин, А. Е. Чалых. – М.: Химия, 1979. – 304 с.
7. Чалых, А. Е. Кинетика отверждения смесей дианового и алифатического эпоксидных олигомеров по данным ИК-спектроскопии / А. Е. Чалых [и др.] // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2011. – Т. 53, № 8. – С. 1464–1473.
8. Жаворонок, Е. С. Реокинетика отверждения смесей дианового эпоксидного олигомера и глицидилового эфира олигооксипропилентриола / Е. С. Жаворонок [и др.] // Высокомолек. соед. Сер. А и Б. – 2013. – Т. 55, № 8. – С. 1134–1139.
9. Жаворонок, Е. С. Особенности отверждения смесей дианового и алифатического эпоксидных олигомеров с различной реакционной способностью / Е. С. Жаворонок [и др.] // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 2010. – Т. 52, № 4. – С. 706–714.

#### REFERENCES

1. Jepoksidnye oligomery i Kleve kompozicii/ Ju.S. Zajcev, Ju.S. Kochergin, M.K. Pakter, R.V. Kucher. – Kiev: Naukova Dumka, 1990. – 200 s.
2. Kochnova, Z. A. Jepoksidnye smoly i otverditeli: promyshlennye produkty/ Z.A. Kochnova, E.S. Zhavoronok, A.E. Chalykh. – M.: ООО «Pjeint-Media», 2006. – 200 s.
3. Modifikatory jepoksidnyh smol proizvodstva NPP «Makromer»/ I.I. Potapochkina [i dr.]// Klei, germetiki, tehnologii. – 2006. – №7. – S.14–17.
4. Hozin V. G. Usilenie jepoksidnyh polimerov/ Hozin V.G. – Kazan': PIK «Dom pečati», 2004. – 446 s.
5. Hozin V. G. Oligomernaja predystorija strukturoobrazovaniya jepoksidnyh polimerov/ V.G. Hozin// Oligomery-2005: mater. 9-j Mezhdunarod. konf. – M.–Chernogolovka–Odessa, 2005. – 29 s.
6. Malkin, A. Ja. Diffuzija i vjazkost' polimerov. Metody izmerenija/ A.Ja. Malkin, A.E. Chalykh. – M.: Himija, 1979. – 304 s.
7. Kinetics of curing of diane and aliphatic epoxy oligomer blends: IR-spectroscopy study/ A.E. Chalykh [et al]// Polymer science. Ser.B. – 2011. – V. 53, № 7–8. – P. 466–475.
8. Curing rheokinetics of epoxy diane oligomer mixtures with polyglycidyl ethers of oligooxypropylenetriol/ E.S. Zhavoronok [et al]// Polymer science. Ser.B. – 2013. – V.55, №7–8. – P.484–489.
9. Curing of mixtures of diane and aliphatic epoxy oligomers with different reactivities/ Zhavoronok E.S. [et al]// Polymer science. Ser.B. – 2010. – V.52, №3–4. – P.235–243.

*E. S. Zhavoronok<sup>1</sup>, I. N. Senchikhin<sup>2</sup>, A. E. Chalykh<sup>2</sup>, V. I. Roldughin<sup>2</sup>*

#### STRUCTURAL ORGANIZATION OF DIANE EPOXY OLIGOMERS WITH POLYGLYCIDYL ETHER OF OLIGOOXYPROPYLENEPOLIOLES BINARY MIXTURES

<sup>1</sup>M. V. Lomonosov MITHT, Moscow, Russia

<sup>2</sup>A. N. Frumkin IPCE RAS, Moscow, Russia

**Abstract.** The binary mixtures of diane epoxy oligomer (DGEBA) Epikote 828 and polyglycidyl ether of oligooxypropylenetriole Laproksid 703 were studied by optical interferometry, rheoviscometry, differential scanning calorimetry and IR spectroscopy. It was noted that a mixtures of EO are thermostable and their components do not chemically interact with each other in the investigated temperature range. It was found that the temperature dependences of diffusion and dynamic viscosity coefficients of the individual EO are deviate from the Arrhenius equation in the range of 17–60 °C, and there is no deviation for mixtures. Concentration dependences of the values deviate from the additive curves negatively. The effects are explained in terms of the associate structure of mixtures EO. An idea about the change of the composition of associates based on intra- and intermolecular hydrogen bonds was given.

**Keywords:** diane epoxy oligomer, polyglycidyl ether of oligooxypropylenetriole, associate, hydrogen bond.

УДК 543.63; 543.544.068.7

*О. В. Замуруев, О. М. Петрович, А. И. Вовк*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛЕННАФТАЛИНСУЛЬФОНАТОВ

ООО «Полипласт Новомосковск», г. Новомосковск

E-mail: Zamuruev\_OV@polyplast-nm.ru

Предложена хроматографическая методика оценки молекулярно-массового распределения полиметиленнафталинсульфонатов.

**Ключевые слова:** полиметиленнафталинсульфонаты, высокоэффективная жидкостная хроматография, молекулярно-массовое распределение.

Технический полиметиленнафталинсульфонат (ТПНС), наиболее распространенный суперпластификатор для бетонных и растворных смесей, представляет собой смесь натриевых солей олигомерных фракций полиметиленнафталинсульфокислот (ПНС) с достаточно широким диапазоном молекулярных масс (степень олигомеризации обычно не более 23), нафталинсульфокислот (НСК), нафталиндисульфокислот (НДСК) и сульфата натрия [1, 2]. Установлено, что молекулярно-массовое распределение (ММР) олигомеров в ТПНС значительно влияет на свойства суперпластификатора [1, 2], соответственно знание их группового распределения по олигомерным фракциям должно позволять прогнозировать поведение суперпластификаторов в бетонных и растворных смесях.

К известным методам оценки ММР олигомеров, в том числе и ПНС, относится эксклюзионная хроматография [2]. Однако основным недостатком данного способа хроматографирования является недостаточное разделение полимера на фракции.

Наиболее перспективным методом анализа для оценки ММР олигомеров в ТПНС является обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ).

Цель работы – разработка методики оценки параметров ММР олигомерных фракций в суперпластификаторе на основе метода ВЭЖХ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на хроматографическом комплексе «Кнауер» (Германия) серии «Smartline», состоящем из УФ-детектора («UV-Detector 2550»); термостата колонок («Column Oven 4050»); насоса («Pump 1050»); управляющего блока с модулем дегазатора и модулем формирования градиента на стороне низкого давления («Manager 5050»).

Подвижные фазы для градиентного элюирования формировали с использованием растворителей: А – ацетонитрил (ос.ч., США); В – дистиллированная вода с добавлением 6 ммоль/дм<sup>3</sup> тетрабутиламмония бромидом (ч.д.а., США). Градиент: 0 мин – 30 % об. (А); 0–35 мин – 55 % об. (А); 35–40 мин – 55 % об. (А); 40–80 мин – 75 % об. (А); 80–90 мин – 75 % об. (А). Расход элюента – 1 см<sup>3</sup>/мин.

Разделение осуществляли на хроматографической колонке (250 × 4,6 мм), заполненной сорбентом «Kromasil 100 C18» («Dr. Maisch GmbH», Германия), с размером частиц 5 мкм. Объем хроматографируемой пробы, вводимой через кран-дозатор, – 20 мкл. Концентрация хроматографируемой пробы – 4,5–5,0 мг/дм<sup>3</sup>. Температура термостата колонок – 30 °С. Аналитическая длина волны детектора – 290 нм, близкая ко второму максимуму поглощения ТПНС в УФ-спектре.

Идентификацию пиков олигомерных фракций выполняли по временам удерживания продуктов, полученных в ходе лабораторного синтеза при различном времени конденсации, и дополнительно уточняли по литературным данным [3]; НСК – по временам удерживания имеющихся в наличии веществ (натриевая соль нафталин-2-сульфокислоты (Na-2-НСК) и нафталин-1-сульфокислоты (Na-1-НСК) квалификации чистый); НДСК – по временам удерживания компонентов смеси, полученной при сульфировании нафталина в лабораторных условиях. Время удерживания, мин: Na-1-НСК – 14,33; Na-2-НСК – 14,68; НДСК (элюируются двумя пиками) – 16,88 и 18,97.

В качестве объектов исследования выбрали выпускаемые в промышленных масштабах образцы суперпластификатора «Полипласт СП-1» (ОАО «ГК «Полипласт», Россия) и образцы, синтезированные в лабораторных условиях.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Заметная разница в удерживании сорбатов различной молекулярной массы при использовании изократического режима элюирования не позволила эффективно разделить НСК, НДСК

и смеси олигомеров ПНС. Качественное деление пиков удалось достигнуть при использовании градиентного элюирования с применением ион-парного реагента (рис. 1).

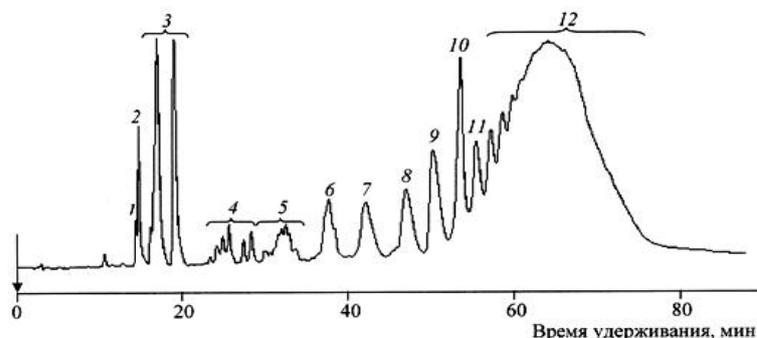


Рис. 1. Хроматограмма промышленного образца суперпластификатора:  
1 – Na-1-НСК; 2 – Na-2-НСК; 3 – НДСК; 4–12 – олигомерные фракции ПНС, соответственно, 4–1 при  $n = 2-9$ , 12 при  $n \geq 10$

В подобранной хроматографической системе протекают следующие основные равновесные процессы: образование ионных пар между сорбатами и адсорбированным ТБА; адсорбция ТБА на поверхности октадецилсиликагеля за счет неспецифических взаимодействий; образование ионных пар в подвижной фазе между компонентами пробы и ТБА; сорбция образо-

ванных ионных пар на поверхности модифицированного адсорбента. Образованные ионные пары представляют собой объемные, сравнительно гидрофобные ассоциаты, удерживание которых преимущественно определяется гидрофобными взаимодействиями ионных пар с поверхностью адсорбента, что удовлетворительно подтверждается проведенными исследованиями.

## Параметры ММР промышленных образцов ПНС

№ образца	Состав образца по данным ВЭЖХ, % масс.					$M_n$	$M_w$	ПД
	НСК	НДСК	олигомеры с $n$					
			2-4	5-8	$\geq 9$			
90-В	3,7	3,9	10,8	11,2	70,4	3214	3643	1,13
543-В	2,5	3,7	7,0	12,9	73,9	3309	3660	1,11
595-В	3,2	5,2	9,6	13,5	68,5	3191	3621	1,13
864-В	2,2	6,7	6,8	7,5	76,8	3436	3725	1,08
1175-В	2,5	7,2	6,2	8,3	75,8	3433	3719	1,08

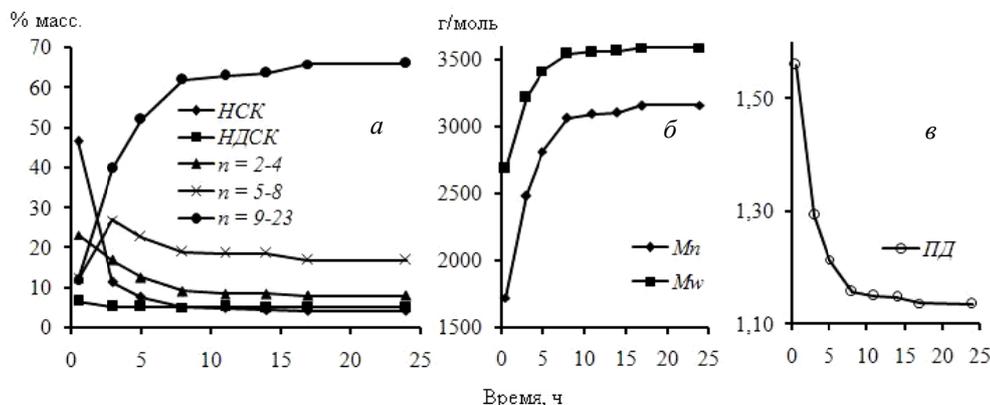


Рис. 2. Динамика изменения параметров ММР ПНС при проведении реакции поликонденсации в лабораторных условиях:  
а – кинетика расходования/образования мономерных и олигомерных фракций; б, в – изменение  $M_n$ ,  $M_w$ , ПД с течением времени реакции. Условия синтеза: мольное соотношение НСК к формальдегиду равно 1,00:0,95; температура 100–105 °С

На основании данных хроматографического разделения промышленных и лабораторных образцов ТПНС (см. таблицу, рис. 2) рассчитали для олигомерных фракций ПНС среднечисловую ( $M_n$ ), среднемассовую ( $M_w$ ) молекулярные массы и показатель полидисперсности (ПД), который характеризует ширину ММР:

$$M_n = \frac{\sum(N_i M_i)}{\sum N_i}; M_w = \frac{\sum(N_i M_i^2)}{\sum N_i M_i}; ПД = \frac{M_w}{M_n},$$

где  $i$  = от 2 до 23.

В результате проведенной работы разработана методика для оценки параметров ММР олигомерных фракций в суперпластификаторе на основе метода ВЭЖХ. Методика успешно применяется при исследовании и оптимизации процесса конденсации НСК с формальдегидом и внедрена в практику корпоративной системы контроля качества продукции ОАО ГК «Полипласт».

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Краснова, Т. А. Изучение молекулярно-массового распределения олигомерных полиметиленафталинсульфоновых кислот методом масс-спектрометрии с МАЛДИ /

Т. А. Краснова, В. Г. Амелин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2013. – Т. 79, № 8. – С. 7–11.

2. Вовк, А. И. Физико-химические закономерности гидратации и твердения пластифицированных цементных систем: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.11, 05.17.06 / Вовк А. И.; Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева. – М., 1994. – 425 с.

3. Ruckstuhl, S. Rapid determination of sulfonated naphthalenes and their formaldehyde condensates in aqueous environmental samples using synchronous excitation fluorimetry / M. J.-F. Suter, W. Giger // Analyst. – 2001. – V. 126. – P. 2072–2077.

#### REFERENCES

1. Krasnova, T. A. Izuchenie molekulyarno-massovogo raspredeleniya oligomernykh polimetilennaftalinsul'fonovykh kislot metodom mass-spektrometrii s MALDI / T. A. Krasnova, V. G. Amelin // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. – 2013. – T. 79, № 8. – P. 7–11.

2. Vovk, A. I. Fiziko-himicheskie zakonomernosti gidratsii i tverdeniya plastificirovannykh cementnykh sistem: dis. ... d-ra tekhn. nauk: 05.17.11, 05.17.06 / Vovk A. I.; Rossijskij himiko-tehnologicheskij universitet im. D.I. Mendeleeva. – Moskva, 1994. – 425 p.

3. Ruckstuhl, S. Rapid determination of sulfonated naphthalenes and their formaldehyde condensates in aqueous environmental samples using synchronous excitation fluorimetry / M. J.-F. Suter, W. Giger // Analyst. – 2001, V. 126. – P. 2072–2077.

*O. V. Zamuruev, O. M. Petrovich, A. I. Vovk*

### THE DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYMETHYLENE NAPHTHALENE SULFONATES

*Polyplast Novomoskovsk Ltd., Novomoskovsk*

**Abstract.** Described the method of the high performance liquid chromatography (HPLC) that allows assess the molecular weight distribution of polymethylene naphthalene sulfonates.

**Keywords:** polymethylene naphthalene sulfonates, high performance liquid chromatography, molecular weight distribution.

УДК539.143.43:5 39.199.

*Т. П. Кулагина<sup>1</sup>, С. В. Курмаз<sup>1</sup>, О. М. Вяселев<sup>2</sup>, Г. Е. Карнаух<sup>1</sup>, А. С. Сармуткина<sup>1</sup>*

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ И КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ В РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТАХ МЕТОДОМ ЯМР

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия,

<sup>2</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия,

E-mail: : tan@icp.ac.ru<sup>1</sup>; vyasel@issp.ac.ru<sup>2</sup>

Развиты методы определения корреляционной функции молекулярной подвижности полимерных цепей непосредственно из ЯМР экспериментов на основе теории сигналов спада свободной индукции (ССИ) и стимулированного эха (СЭ). Проведено моделирование ССИ и стимулированного эха в полимерных сетях, определен вид корреляционной функции при различной средней длине цепи  $N_0$  между узлами. Установлено сильное влияние молекулярно-массового распределения (ММР) на вид корреляционной функции в расплавах полимеров. Из сравнения теории и эксперимента определены топологическая структура и характер молекулярной подвижности в разветвленных полиметилметакрилатах.

**Ключевые слова:** ядерный магнитный резонанс, спад свободной индукции, стимулированное эхо, корреляционная функция молекулярных движений, полимерные сетки, разветвленные полимеры.

Для исследования молекулярных движений полимерных цепей и самодиффузии используется метод спинового эха [1–6], который основан на анализе сигналов ЯМР после воздействия на спиновую систему трехимпульсной последовательности с градиентом внешнего магнитного поля. Для получения количественных данных обычно используется теория для модельных веществ, содержащих двухспиновые и трехспиновые группы [1]. Целью данной работы является разработка теории стимулированного эха в многоспиновых системах и ее применение для получения количественной информации о структуре и динамике в разветвленных полимерах из наблюдаемых сигналов.

## 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 1.1. Теория спада свободной индукции в полимерных сетках

На основе развитой ранее теории спадов свободной индукции в шитых и линейных полимерах [3–6] предложен способ определения корреляционной функции молекулярной подвижности цепей.

Все формулы в работе приведены для безразмерного времени  $t = t^* \omega_{loc}$ , где  $\omega_{loc}$  – локальное поле.

Для анализа влияния молекулярных движений на ССИ в полимерной сетке использовалась корреляционная функция, характеризующая три типа движений отдельной цепи [4]:

$$k_m(\tau, \theta, N) = (1 - \alpha) k_1(\tau) + \alpha k_2(\tau) + k_3(\theta, N), \quad (1)$$

где  $k_1(\tau)$  – корреляционная функция Бломбергена-Парселла-Паунда, характеризующая мелкокомасштабные движения полимерной цепи;  $k_2(\tau)$  – корреляционная функция Каргина-Слонимского-Рауза, характеризующая крупномасштабные движения сегментов полимерной цепи;  $k_3(\theta, N)$  – корреляционная функция, характеризующая движение цепи с закрепленными концами;  $N$  – длина цепи между узлами, выраженная в единицах длины статистического сегмента;  $\theta$  – угол между направлением магнитного поля и радиус-вектором цепи между узлами;  $\alpha$  – доля крупномасштабного движения.

Спад свободной индукции в полимерных сетках представляется в виде произведения:

$$G(t) = G_1(t)G_2(t)G_3(t), \quad (2)$$

где  $G_1(t)$ ,  $G_2(t)$  описываются в модели Андерсо-

на-Вейсса с соответствующей корреляционной функцией.

Ранее было показано, что медленно спадающая компонента ССИ является сигналом от цепей, расположенных под магическим углом относительно направления магнитного поля, а начальный участок зависит от распределения цепей по длинам  $P(N)$ , которая является аналогом молекулярно-массового распределения (ММР).

В предположении, что сигнал ССИ  $G(t)$  можно описать в модели Андерсона-Вейсса:

$$G(t) = \exp\left[-\frac{1}{2}\langle\delta^2\varphi(t)\rangle\right] = \exp\left[-\int_0^t(t-t')k(t')dt'\right] \quad (3)$$

где  $\langle\delta^2\varphi_i\rangle$  – средний квадрат случайного изменения фазы;  $k(t)$  – корреляционная функция. Из формулы (3) получается следующее выражение для  $k(t)$ :

$$k(t) = (-\ln G(t))'. \quad (4)$$

### 1.2. Теория стимулированного эха без градиента магнитного поля

В работе [4] предложен общий подход для вычисления сигналов спиновых эхо, полученных методом стимулированного эха [2] при воздействии на спиновую систему последовательности трех РЧ импульсов. При этом наблюдаются пять сигналов спиновых эхо (эхо 1–5) в моменты времени:

$$2\tau_1, \tau_2 + 2\tau_1, 2\tau_2, 2\tau_2 + \tau_1, 2\tau_2 + 2\tau_1,$$

где  $\tau_1$  – промежуток времени между первым и вторым импульсами;  $\tau_2$  – промежуток времени между вторым и третьим импульсами.

По теории спиновых эхо [2, 4] амплитуда  $i$ -того сигнала эха  $A_{id}$  ( $1 \leq i \leq 5$ ) связана со средним квадратом случайного изменения фазы  $\langle\delta^2\varphi_i\rangle$  вследствие изменения локального магнитного поля на спине ядра соотношением

$$A_{id} = \exp\left[-\frac{1}{2}\langle\delta^2\varphi_i\rangle\right]. \quad (5)$$

Для определения связи  $\langle\delta^2\varphi_i\rangle$  со средним квадратом смещения ядер получены формулы, справедливые для любых случайных процессов [4].

С помощью формулы (5) и теории [4] был получен сигнал стимулированного эха, который наблюдается в момент времени  $\tau_2 + 2\tau_1$ :

$$A_2(\tau_1, \tau_2) = \exp\left[-\frac{1}{2}\left(2\langle\delta^2\varphi(\tau_1)\rangle - \langle\delta^2\varphi(\tau_2 + 2\tau_1)\rangle + 2\langle\delta^2\varphi(\tau_2 + \tau_1)\rangle - \langle\delta^2\varphi(\tau_2)\rangle\right)\right] \quad (6)$$

В случае, когда  $\tau_1 \ll \tau_2$ , разлагая в ряд показатель экспоненты в формуле (6) в окрестности  $\tau_2 + \tau_1$  по степеням  $\tau_1$ , получается:

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2} \left( 2 \langle \delta^2 \varphi(\tau_1) \rangle - \langle \delta^2 \varphi(\tau_2 + 2\tau_1) \rangle + 2 \langle \delta^2 \varphi(\tau_2 + \tau_1) \rangle - \langle \delta^2 \varphi(\tau_2) \rangle \right) = \\
 & = -\frac{1}{2} \left( 2 \langle \delta^2 \varphi(\tau_1) \rangle - \langle \delta^2 \varphi(\tau_2 + \tau_1) \rangle - \langle \delta^2 \varphi(\tau_2 + \tau_1) \rangle' \tau_1 - \frac{1}{2} \langle \delta^2 \varphi(\tau_2 + \tau_1) \rangle'' \tau_1^2 + \right. \\
 & \left. + 2 \langle \delta^2 \varphi(\tau_2 + \tau_1) \rangle - \langle \delta^2 \varphi(\tau_2 + \tau_1) \rangle + \langle \delta^2 \varphi(\tau_2 + \tau_1) \rangle' \tau_1 - \frac{1}{2} \langle \delta^2 \varphi(\tau_2 + \tau_1) \rangle'' \tau_1^2 \right) = \\
 & = -\langle \delta^2 \varphi(\tau_1) \rangle + k(\tau_2 + \tau_1) \tau_1^2
 \end{aligned} \tag{7}$$

Следовательно, в рассматриваемом случае

$$A_2(\tau_1, \tau_2) = G^2(\tau_1) \exp \left[ k(\tau_2 + \tau_1) \tau_1^2 \right]. \tag{8}$$

Из формулы (8) следует, что корреляционная функция имеет вид:

$$k(\tau_2 + \tau_1) = \frac{1}{\tau_1^2} \ln \frac{A_2(\tau_1, \tau_2)}{G^2(\tau_1)}; \tag{9}$$

в дальнейших расчетах значения  $\tau_1$  являются неизменными, поэтому функции  $A_2$  и  $k$  являются функциями одной переменной.

## 2. КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ В ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ И РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ

В работе проведены расчеты ССИ и СЭ и определен вид корреляционной функции при различной средней длине цепи  $N_0$  между узлами полимерной сетки и различной функции распределения цепей по длинам. Проведено сравнение функций, полученных двумя способами, показано хорошее совпадение функций  $k(t)$ . Расчеты показали, что при гауссовском распределении цепей по длинам функция  $k(t)$  широкая, а при экспоненциальном распределении функция  $k(t)$  имеет ярко выраженный узкий пик в отрицательной области.

Метод применен для изучения процессов структурообразования (формирование узлов разветвления и концевых цепей) в разветвленных полиметилметакрилатах (ПММА) с различной молекулярной массой, синтезированных с помощью радикальной сополимеризации ММА с диметакрилатом этиленгликоля (ДМЭГ) в толуоле в присутствии 1-декантиола (ДТ), полученные из реакционных смесей ММА/ДМЭГ/ДТ мольного состава 100:15:15 (В6), 100:8:8 (В4), 100:8:7 (В13), 100:8:6 (В14), 100:8:5 (В15).

Из сравнения теории с экспериментами определена топологическая структура сополимеров. Как и в работе [5], найдены значения сред-

ней длины полимерной цепи между узлами, характерное время корреляции, корреляционная функция молекулярной подвижности цепей. Показано, что в исследованных сополимерах молекулярно-массовое распределение цепей между узлами ветвления является экспоненциальным (рис. 1), и концевые цепи слабо влияют на сигналы ЯМР.

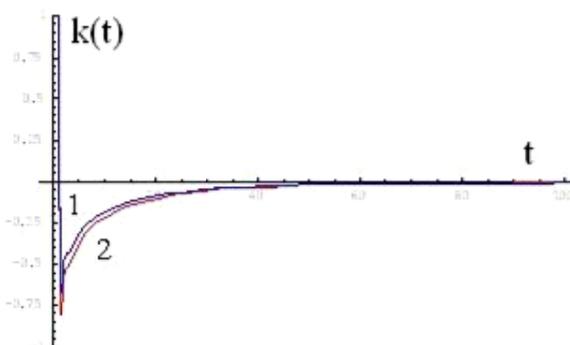


Рис. 1. Сравнение корреляционных функций из экспериментальных спадов в образце В6, вычисленных через ССИ (1) и  $A_2$  (2)

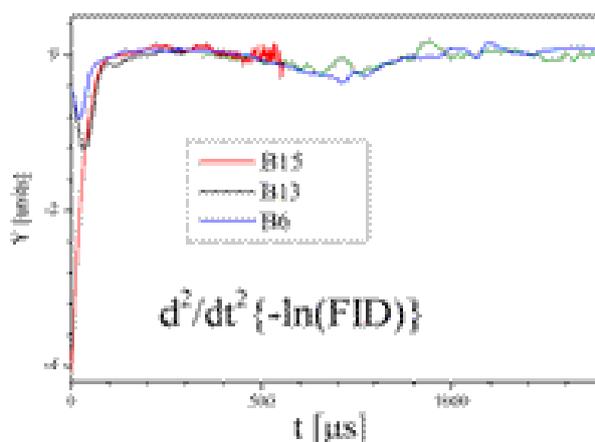


Рис. 2. Корреляционная функция, вычисленная из экспериментальных ССИ для образцов В6, В13, В15

На рис. 2 приведена корреляционная функция, полученная из экспериментального ССИ для образцов В6, В13, В15 по формуле (4). Из

рис. 2 видно, что полученная функция соответствует экспоненциальному ММР, при этом узлы ветвления распределены в образцах неравномерно.

Таким образом, предложенная в работе теория позволяет интерпретировать молекулярную подвижность и топологическую структуру разветвленных полимеров при различной средней молекулярной массе и температуре.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Molecular Motion in Crosslinked Polymers as Studied by Stimulated spin Echo / Т. П. Кулагина, Г. Е. Карнаух, Г. Т. Аванесян, Ф. Гринберг // NATO Science Series-2002. – V. 76. – P. 571–576.
2. Маклаков, А. И. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров / А. И. Маклаков, В. Д. Скирда, Н. Ф. Фаткуллин. – Казань: КГУ, 1987. – 224 с.
3. Кулагина, Т. П. Исследование влияния молекулярной массы на топологическую структуру и молекулярную подвижность линейных гибкоцепных полимеров методом ЯМР-релаксации / Т. П. Кулагина, В. А. Варакина, А. Н. Кузина // Доклады Академии Наук. – 2012. – Т. 444. – № 3. – С. 270–274.
4. Кулагина, Т. П. ЯМР-исследование связи самодиффузии с топологической структурой гибкоцепных полимеров / Т. П. Кулагина, Г. Е. Карнаух, А. Н. Кузина, Л. П. Смирнов // Химическая физика. – 2013. – Т. 32. – № 3. – С. 62–68.
5. Кулагина, Т. П. Исследование топологической структуры и молекулярной подвижности линейных и разветвленных поли(мет)акрилатов методом ЯМР-релаксации /

Т. П. Кулагина, С. В. Курмаз, В. П. Грачев, В. П. Тарасов // Известия АН, Сер. Хим., 2011. – № 7. – С. 1475–1479.

6. Кулагина, Т. П. Определение топологической структуры и самодиффузии в линейных полимерах методом ЯМР / Т. П. Кулагина, Г. Е. Карнаух, Л. П. Смирнов, А. Н. Кузина // Химическая физика. – 2014. – Т. 33. – № 8. – С. 59–64.

#### REFERENZES

1. Molecular Motion in Crosslinked Polymers as Studied by Stimulated spin Echo / Т.П. Kulagina, G.E. Karnaukh, G.T. Avanesyan, F. Grinberg // NATO Science Series- 2002.- V. 76.- P. 571-576.
2. Maklakov, A.I. Self-Diffusion in Solutions and Melts of the Polymers/ A.I. Maklakov, V.D. Skirda, N.F. Fatkullin//Kazan Government Uni., Kazan.-1987. – P.224 (In Russian)
3. Kulagina, T.P. NMR study of the effect of molecular weight on the topological structure and molecular mobility of linear polymers/ Т.П. Kulagina, V.A. Varakina, A.N. Kuzina// Doklady Physical Chemistry: Springer Link. – 2012. – V. 444. – № 1. – P. 79–82.
4. Relation of self diffusion and the topological structure of flexible polymers as studied by NMR/ Т.П. Kulagina, G.E. Karnaukh, A.N. Kuzina, L.P. Smirnov// Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2013. – V. 7. – № 2. – P. 170–176.
5. Topological Structure and Molecular Mobility of Linear and Branched Poly(meth)acrylates studied by NMR Relaxation/ Т.П. Kulagina, S.V. Kurmaz, V.P. Grachev, V.P. Tarasov//Russian Chemical Bulletin. 2011. – V. 60. – № 7. – С. 1500–1504.
6. NMR Determination of Topological Structure and Self-Diffusion of Linear Polymers/ Т.П. Kulagina, G.E. Karnaukh, L.P. Smirnov, A.N. Kuzina// Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – V. 4. – P. 569–573.

*T. P. Kulagina<sup>1</sup>, S. V. Kurmaz<sup>1</sup>, O. M. Vyaselev<sup>2</sup>, G. E. Karnaukh<sup>1</sup>, A. S. Sarmutkina<sup>1</sup>*

#### DETERMINATION OF STRUCTURE AND CORRELATION FUNCTION OF MOLECULAR MOBILITY IN BRANCHED POLYMETHYL METHACRYLATES STUDIED BY NMR

<sup>1</sup>Institute of Problems of Chemical Physics RAS

<sup>2</sup>Institute of Solid State Physics RAS

**Abstract.** The methods of determination of correlation function of molecular motion of polymer chains from NMR experiments directly on the base of the theory free induction decay (FID) and stimulated echo (SE) are developed. The modeling of FID and stimulated echo in polymer networks is carried out, the type of correlation function at different average length of a polymeric chain  $N_0$  between knots is defined. Strong influence of the molecular-weight distribution (MWD) on the type of correlation function in polymer melts is established. From comparison of the theory and experiments the topological structure and nature of molecular mobility in branched polymethyl methacrylates are defined.

**Keywords:** nuclear magnetic resonance, free induction decay, stimulated echo, stimulated echo, correlation function of molecular mobility, polymer networks, branched polymers.

УДК 532.135-039.6

*Ю. Г. Целищев, В. Ю. Сеничев, В. А. Вальцифер, Д. М. Кисельков*

#### ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ\*

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

E-mail: tselishch@yandex.ru

Исследовано влияние дисперсности частиц порошкового наполнителя на реологические свойства олигомерной композиции. Установлены количественные и качественные изменения кривых течения и вязкости.

**Ключевые слова:** дисперсность частиц, олигомерная композиция, реологические свойства.

© Целищев Ю. Г., Сеничев В. Ю., Вальцифер В. А., Кисельков Д. М., 2015

\*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты №14-03-00957-а, №13-03-00101-а.

Для достижения необходимых функциональных свойств наполненных олигомерных композиций содержание дисперсных компонентов в них может достигать значительных величин [1, 2]. Соответственно, свойства композиций в процессе их получения и переработки зависят от свойств дисперсных наполнителей, в том числе от их дисперсности, и от реологии наполненного олигомера [1–5].

Целью работы являлось исследование влияния дисперсности частиц наполнителя на реологические свойства олигомерной композиции.

Были проведены исследования реологических свойств олигомерных наполненных композиций с микро- и наноразмерными дисперсными компонентами на ротационном вискозиметре «Rheotest RN4.1» с системой коаксиальных измерительных цилиндров. Исследовалось влияние режимов течения (скорости и напря-

жения сдвига, изменения скорости сдвига), температуры, дисперсности порошковых наполнителей на реологические свойства и процессы структурообразования олигомерных композиций, разрушение микроструктур и их регенерацию.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве наполнителей использовались нанодисперсный диоксид кремния – аэросил марки А-175 и микродисперсный полиметилметакрилат (ПММА). По данным электронной и атомно-силовой микроскопии, А-175 характеризуется частицами овальной формы с размером 10–60 нм, а ПММА сферическими частицами и средним размером 300 нм (рис. 1). Площадь поверхности наполнителей, по результатам низкотемпературной адсорбции азота, составляла:  $\text{SiO}_2$  – 173 м<sup>2</sup>/г, ПММА – 15 м<sup>2</sup>/г.

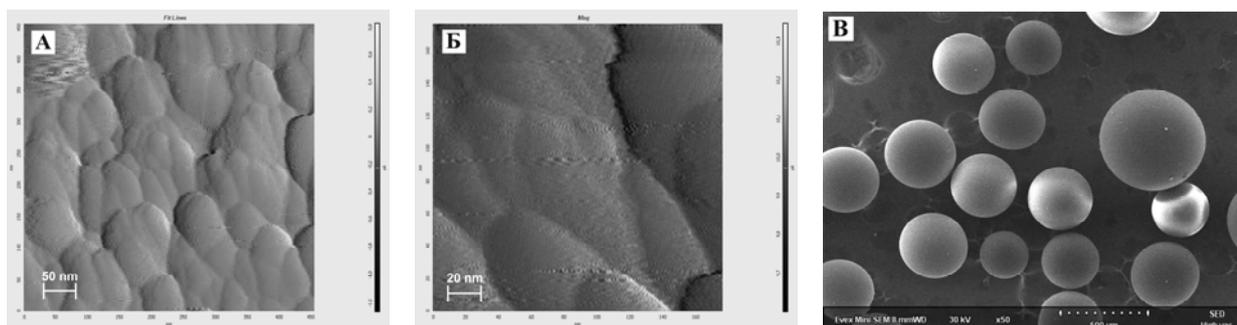


Рис. 1. Морфология частиц А-175 (А, Б) и ПММА (В)

Основу олигомерной матрицы составлял полидиуретанэпоксид, пластифицированный диоктилсебацонатом. Микродисперсный наполнитель выбирался на основании химической инертности к олигомеру, сферической формы частиц с целью уменьшения ее влияния на характер течения композиции и близкой к олигомерной матрице плотности для уменьшения седиментации или всплывания частиц.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые вязкости олигомерной композиции, содержащей 12 % мас. А-175, от нарастающей и убывающей скорости сдвига приведены на рис. 2. Изменение скорости сдвига  $D/t$  (скорости нагружения,  $t$  – время) регулировалось с помощью ПЭВМ в диапазоне 0,01 с<sup>-1</sup>/с – 0,5 с<sup>-1</sup>/с.

Видно, что дисперсные композиции обладают хорошо выраженными пределом текучести и гистерезисом, что характерно для тиксотропных материалов. Высокое наполнение олигомера нанодисперсным компонентом, характер-

ризующееся состоянием перехода «жидкость – паста», приводило к значительным величинам напряжения сдвига, предела текучести и вязкости. Заметно, что кривые вязкости с ростом скорости сдвига (рис. 2, а) характеризуются существенными различиями, а с уменьшением скорости сдвига (рис. 2, б) качественно и количественно близки в значительном диапазоне изменения скорости сдвига.

Из полученных данных следует, что уменьшение скорости нагружения сопровождается ростом предела текучести композиции, чему может служить следующее объяснение. При невысоких скоростях структурные образования дисперсного компонента, пронизывающие весь объем композиции, проявляют себя как некоторый упругий, с определенной степенью жесткости, объемный каркас, противодействующий сдвиговым напряжениям. С ростом скорости сдвига и достижения ею некоторой предельной величины структурные образования начинают разрушаться. При этом на процесс течения композиции накладывается об-

разование новых неравновесных структур, что отражается на представленных графиках умень-

шением предела текучести и его смещением в сторону больших значений скорости сдвига.

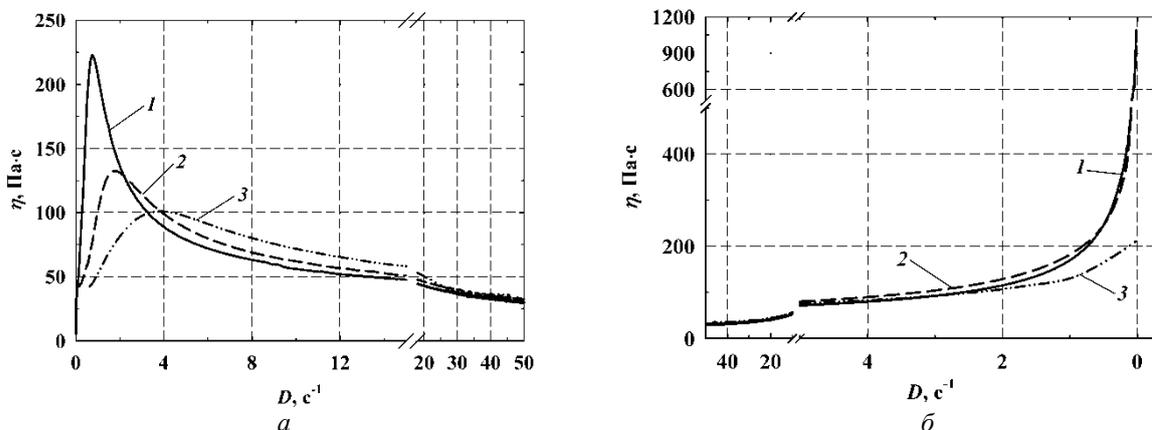


Рис. 2. Влияние  $D/t$  на кривые вязкости олигомерной композиции с нанодисперсным компонентом А-175 при увеличении (а) и уменьшении (б) скорости сдвига. Отношение  $D/t$  ( $\text{с}^{-1}/\text{с}$ ): 1 – 0,01; 2 – 0,05; 3 – 0,5

Кривые вязкости, характеризующие процессы восстановления структурных образований (рис. 2, б), в определенном диапазоне изменения скорости сдвига имеют схожий вид, при этом процессы образования структур преобладают над их разрушением. Изменение  $D/t$  от 0,01 до 0,05  $\text{с}^{-1}/\text{с}$  и изменение времени реге-

нерации от  $5 \cdot 10^3$  с до  $1 \cdot 10^3$  с соответственно (кривые 1, 2) почти не сказывается на изменениях в процессах структурообразования. Увеличение  $D/t$  на порядок, до 0,5  $\text{с}^{-1}/\text{с}$ , и изменение времени регенерации до 100 с (кривая 3) сопровождается незавершенностью структурообразования.

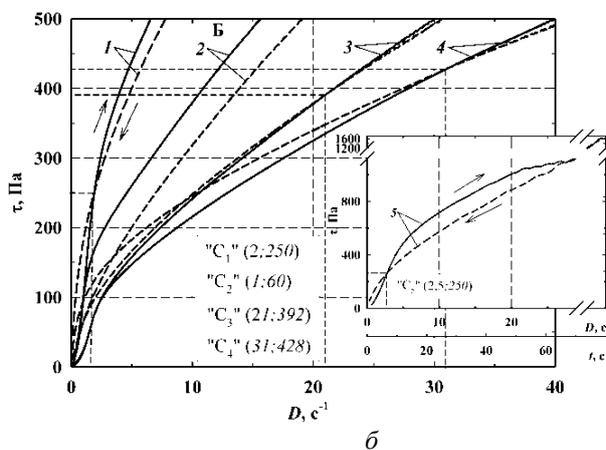
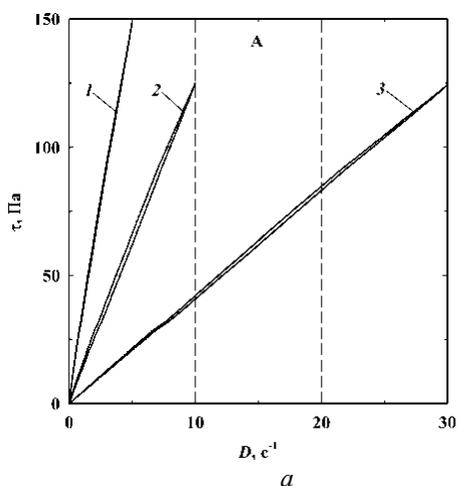


Рис. 3. Гистерезис кривых течения композиций с наполнителями А-175 (а) и ПММА (б) с содержанием (% мас.): (а): 1 – 50, 2 – 40, 3 – 30; (б) – 12.  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ): (б): 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50; (а) – 40

На рис. 3 приведены кривые течения олигомерных композиций с микро- и нанодисперсным компонентами при изменении их количества и температуры среды ( $T$ ). Отношение  $D/t=0,03$   $\text{с}^{-1}/\text{с}$  (0,6  $\text{с}^{-1}/\text{с}$  для кривой 5 рис. 3, б). Видно, что все кривые имеют существенные различия в количественных показателях. Кроме того, сравнивая зависимости на рис. 3, а и 3, б видно, что последние характеризуются качественным отличием, на них присутствует точка

пересечения кривых течения при увеличении и при уменьшении скорости сдвига (точка «С»), образующая две области на гистерезисной кривой. Появление отмеченных областей связано с процессами разрушения и образования микро- и наноструктур или с преобладанием одного из этих процессов.

Видно, что изменение температуры сопровождается изменением кривой гистерезиса и эволюцией микроструктурных образований в оли-

гомерных дисперсных композициях. При увеличении температуры, например, точка «С» композиции смещается в сторону больших скоростей сдвига. Изменение температуры от 20 до 50 °С приводит к смещению ее значения от 2 до 31 с<sup>-1</sup>, что сопровождается изменением площадей специфических областей на гистерезисных кривых.

Гистерезисные кривые характеризуются энергией, затрачиваемой на изменение структурных образований ( $E_{стр}$ ). Ее значения (Вт/м<sup>3</sup>) при отношении  $D/t=0,03\text{с}^{-1}/\text{с}$ , полученные с помощью реометра «Rheotest RN4.1», приведены в таблице.

**Величина энергии, характеризующей изменение структурных образований**

Содержание наполнителя, % мас.	Изменение скорости сдвига, с <sup>-1</sup>	Температура, °С				
		20	30	40	50	
ПММА	30	0-30	2150	587	33,1	23,2
	40	0-10	868	152	28,6	3,2
	50	0-5	246	29,3	7,6	2,5
A-175	12	0-60	3570	2990	189	–

Видно, что с увеличением температуры величина энергии  $E_{стр}$  существенно уменьшается, что, всего скорее, связано со значительным снижением вязкости олигомерной матрицы. Из полученных данных (рис. 3, табл.) также следует, что структуры, образованные нанодисперсным наполнителем в олигомерной матрице, при его меньшем количественном содержании более устойчивы к сдвигающим напряжениям, чем структуры, образованные микродисперсным наполнителем.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Бибик, Е. Е.* Реология дисперсных систем / Е. Е. Бибик. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1981. – 172 с.
2. *Бувевич, Ю. А.* Структурирование умеренно концентрированных высокодисперсных систем. Квазиравновесное агрегирование в условиях стационарного течения / Ю. А. Бувевич, А. А. Рывкин // Коллоидный журнал. – 1980. – Т. XLII, № 1. – С. 19–25.
3. *Макаров, А. С.* Реологические исследования дисперсий гидратированного аэросила в спиртах и особенности их микроструктуры / А. С. Макаров, А. В. Гамера // Физико-химическая механика дисперсных структур: сб. ст. – К.: Наукова думка, 1986. – С. 129–135.
4. *Dixit, S.G.* Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles in suspension / S.G. Dixit, A.R Mahadeshwar., M. Sequeira // World Congress on Particle Technology 3. – Brighton, UK, CD-ROM published, 1998. – 195, 8 p.
5. *Reich, I.* Flocculation-deflocculation in agitated suspensions. I. Carbon and ferric oxide in water / I. Reich, R.D. Vold // J. of Physical Chemistry. – 1959. – V. 63. – P. 1497–1501.

REFERENCES

1. *Bibik, E. E.* Rheology of dispersive systems / E. E. Bibik. – L.: Leningrad University Publishers, 1981. – 172 p.
2. *Buevich Yu.A.* Structurization of moderately concentrated high-dispersive systems. Quasi-equilibrium aggregation under conditions of stationary flow / Yu.A. Buevich, A.A Ryvkin // Colloid Journal of the USSR. – 1980. – Vol. 42, № 1. – P. 14–20.
3. *Makarov, A. S.* Rheological investigations in dispersions of hydrated aerosil in alcohols and peculiarities of their microstructure. / A.S. Makarov, A.V. Gamera // Physico-chemical mechanics of dispersive structures. Collected articles - Kiev: Naukova Dumka Publishers, 1986. – P. 129–135.
4. *Dixit S.G.* Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles in suspension / S.G. Dixit, A.R Mahadeshwar., M. Sequeira // World Congress on Particle Technology 3. – Brighton, UK, CD-ROM published, 1998. – 195, 8p.
5. *Reich, I.* Flocculation-deflocculation in agitated suspensions. I. Carbon and ferric oxide in water / I. Reich, R.D. Vold // J. of Physical Chemistry. – 1959. – Vol. 63. – P. 1497–1501.

*Y G. Tselishchev, V. Y. Senichev, V. A. Valtsifer, D. M. Kiselkov*

**RHEOLOGICAL PROPERTIES OF OLIGOMER COMPOSITION AS INFLUENCED UPON BY DISPERSIVITY OF FILLER PARTICLES**

**Institute of Technical Chemistry of UB RAS, Perm**

**Abstract:** Rheological properties of an oligomer composition as influenced upon by dispersivity of a powder filler’s particles were investigated. Quantitative and qualitative variations in the flow- and viscosity curves were ascertained.

**Keywords:** dispersivity of particles, oligomer composition, rheological properties.

УДК 541.64:547.458.81

*С. З. Роговина, К. В. Алексанян, А. Я. Горенберг, Э. В. Прут***ВЛИЯНИЕ ОЛИГОМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ  
НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОРАЗЛАГАЕМОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИСАХАРИДОВ****Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук**

E-mail: s.rogovina@mail.ru

В условиях высокотемпературных сдвиговых деформаций в смесителе Брабендер при различных соотношениях компонентов получены смеси полилактида с этилцеллюлозой, хитозаном и целлюлозой. Исследования физико-механических свойств композиций показали, что системы обладают высокой жесткостью. Для повышения эластичности в композиции добавляли полиэтиленгликоль (ПЭГ). Оказалось, что в композициях на основе этилцеллюлозы и хитозана, в отличие от композиций на основе целлюлозы, при 20 мас.% содержании ПЭГ наблюдается резкое увеличение  $\varepsilon_p$ . Биоразлагаемость пленок, полученных из исследуемых композиций, оценивали по потере массы и изменению морфологии образцов методом СЭМ после экспонирования в грунте. Установлено, что введение третьего компонента (ПЭГ) приводит к увеличению биоразлагаемости композиций.

**Ключевые слова:** биоразлагаемость, композиции, этилцеллюлоза, хитозан, целлюлоза, полилактид, полиэтиленгликоль.

Получение биоразлагаемых полимеров из возобновляемых сырьевых источников в настоящее время привлекает внимание все большего числа исследователей, что связано как с наличием экологических проблем, так и с неизбежностью исчерпания нефтяных запасов [1, 2]. Получение и исследование композиций полилактида с различными полисахаридами представляет интерес, поскольку они являются биоразлагаемыми полимерами [3, 4]. Потенциальное преимущество таких систем заключается в их способности к разложению микроорганизмами и биологической совместимости. Однако плохие механические характеристики и низкая водостойкость природных полисахаридов, а также трудности при переработке ограничивают их широкое использование. Создание композиций на основе полисахаридов и полилактида позволяет устранить эти недостатки и, таким образом, получить материалы с новыми свойствами.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В работе использовали хитозан (степень дезацетилирования – 0,87, ММ –  $4,4 \times 10^5$ ), (фирма «Биопрогресс», Россия), этилцеллюлозу (содержание этоксильных групп 46,6 %, динамическая вязкость 57), полилактид марки «Нусайл® NM 1011» (плотность  $1,24 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{\text{пл}} = 150\text{--}175 \text{ }^\circ\text{C}$ ), (НУСАИЛ, Нидерланды), микрокристаллическую порошковую целлюлозу марки «MP Biomedicals» (Франция) ( $\text{pH} = 5\text{--}7,5$  при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{возгор}} = 340 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и полиэтиленгликоль фирмы «SIGMA» (Германия) (растворимость в воде

50 мг/мл при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 5,5\text{--}7$ ; прозрачный, бесцветный) различной молекулярной массы (600; 1000 и 4000). Смешение хитозана, этилцеллюлозы и целлюлозы с полилактидом проводили в смесителе Брабендер при  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 мин. На этом типе оборудования давление и сдвиговые деформации создаются в закрытой камере в результате вращения двух лопастей. Для механических испытаний и испытаний на биоразлагаемость образцы получали прессованием в виде пленок. Механические испытания пленок проводили на разрывной машине «Инстрон-1122» в режиме растяжения при скорости перемещения верхнего траверса  $5 \text{ мм/мин}$  и комнатной температуре.

Биоразложение полимерных композиций изучали несколькими способами:

а) для исследования биоразложения полимерных композиций, происходящих в природных условиях, образцы помещали в контейнеры с влажной почвой, предназначенной для выращивания растений с  $\text{pH} 6\text{--}7$ . Контейнеры выдерживали в термостате при  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение нескольких месяцев. Скорость биодеградации контролировали по потере массы образцов, проводя измерения через определенные промежутки времени.

б) морфологию образцов до и после экспонирования в почве в течение нескольких месяцев исследовали методом электронной сканирующей микроскопии (СЭМ). Исследования проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа «SEM JEOL JSM-70001F» (Япония).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью придания новых свойств и расширения возможных областей применения био-разлагаемых материалов на основе полилактида твердофазным смешением компонентов в условиях сдвиговых деформаций в смесителе Браббендер при 160 °С были получены двойные композиции полилактида с этилцеллюлозой, хитозаном и целлюлозой.

Результаты проведенных механических испытаний пленок представлены в таблице. Как видно из приведенных данных, добавление полисахаридов к полилактиду значительно сни-

жает величины предела прочности  $\sigma_p$  и удлинения при разрыве  $\varepsilon_p$ . Величина модуля упругости  $E$  увеличивается в композициях, содержащих жесткие полисахариды хитозан и целлюлозу, и практически не изменяется в композициях на основе термопластичной этилцеллюлозы.

Для улучшения эластичности пленок, полученных из композиций, в качестве третьего компонента в них был добавлен пластификатор – олигомер полиэтиленгликоля (ПЭГ). ПЭГ широко используется как пластификатор для полилактида [5, 6].

Влияние состава композиций на основе полилактида и полисахаридов на механические характеристики

Состав композиций	Соотношение компонентов (мас.%)	$E$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %
Полилактид	–	2625 ± 65	52 ± 1,0	4,70 ± 0,05
ПЛА-этилцеллюлоза	70 : 30	2620 ± 89,4	32,7 ± 1,0	1,9 ± 0,13
ПЛА-хитозан		3110 ± 90	45,5 ± 2,2	2,5 ± 0,21
ПЛА-целлюлоза		3640 ± 111	40,6 ± 1,73	1,9 ± 0,03
ПЛА-этилцеллюлоза-ПЭГ <sub>600</sub>	60 : 30 : 10	1500 ± 74	12,9 ± 0,4	1,8 ± 0,13
	60 : 20 : 20	252 ± 17	4,9 ± 0,2	20,1 ± 1,60
ПЛА-хитозан-ПЭГ <sub>600</sub>	60 : 30 : 10	1370 ± 61	17,6 ± 0,3	3,2 ± 0,23
	60 : 20 : 20	106 ± 11	8,9 ± 0,1	57,5 ± 2,00
	52 : 21 : 27	181 ± 28	3,6 ± 0,05	29,5 ± 2,20
ПЛА-целлюлоза-ПЭГ <sub>600</sub>	60 : 30 : 10	2040 ± 42,1	19,4 ± 0,57	1,7 ± 0,05

Оказалось, что добавление ПЭГ приводит к заметному увеличению  $\varepsilon_p$ . Так, для тройных композиций, содержащих хитозан и 20 мас.% ПЭГ, величина удлинения возрастает до 57,5 %, а для композиций, содержащих этилцеллюлозу, до 20,1 %. Дальнейшее увеличение содержания ПЭГ приводит к снижению величины удлинения, что может быть связано с кристаллизацией полилактида. Необходимо отметить, что подобный эффект не наблюдается для композиций полилактида с целлюлозой. По-видимому, наличие жесткой системы водородных связей, образованных гидроксильными группами целлюлозы, препятствует проникновению молекул ПЭГ между молекулами полимера, вследствие чего пластификации не наблюдается.

Биоразлагаемость пленок, полученных из исследуемых композиций, оценивали по потере массы и изменению морфологии образцов методом СЭМ после экспонирования в грунте.

На рис. 1 приведены кривые потери массы исходного полилактида, его двойных композиций с полисахаридами и их тройных композиций с ПЭГ после экспонирования в грунте в те-

чение нескольких месяцев. Как видно из рисунка, как у полилактида, так и у его композиций с целлюлозой и этилцеллюлозой практически не происходит потери массы. В то же время добавление ПЭГ приводит к росту биоразлагаемости, причем наибольшая потеря массы наблюдается для композиций на основе целлюлозы (24 %). При этом характер кривых для всех исследуемых систем практически неизменен, а основная потеря массы происходит в течение первых трех месяцев.

На рис. 2 приведены фотографии поверхностей пленок после их экспонирования в грунте в течение нескольких месяцев, полученные методом СЭМ. Отчетливо видно появление на поверхности пленок в присутствии ПЭГ микро-трещин и дырок, приводящих к последующему растрескиванию и фрагментации материала, что указывает на тот факт, что процесс биодеструкции затрагивает также матрицу полилактида. Таким образом, присутствие пластификатора интенсифицирует биоразложение, в котором участвуют оба компонента полимерной системы.

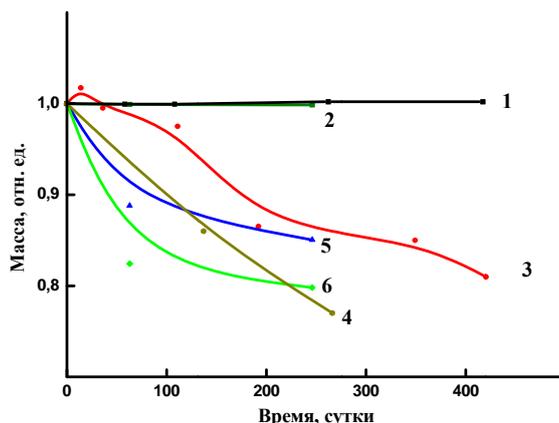


Рис. 1. Кривые потери массы образцов после экспонирования в почве: полилактид (1); полилактид-этилцеллюлоза (70 : 30 мас.%) (2); полилактид-хитозан (70 : 30 мас.%) (3); полилактид-целлюлоза (70 : 30 мас.%) (4); полилактид-хитозан-ПЭГ (60 : 20 : 20 мас.%) (5); полилактид-этилцеллюлоза-ПЭГ (60 : 20 : 20 мас.%) (6)

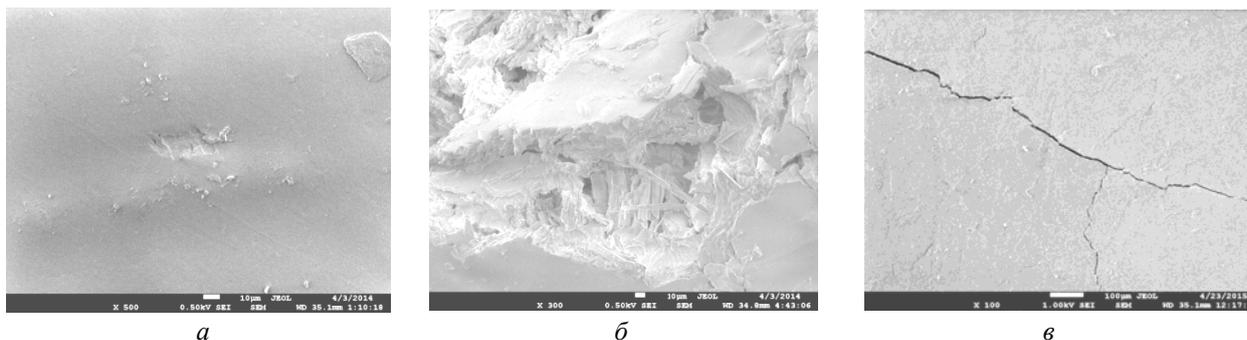


Рис. 2. Микрофотографии поверхности пленок из композиций ПЛА-этилцеллюлоза (70 : 30 мас.%) (а), ПЛА-хитозан-ПЭГ<sub>600</sub> (б) и ПЛА-целлюлоза-ПЭГ<sub>4000</sub> (в) (60 : 20 : 20 мас. %) после экспонирования в грунте в течение нескольких месяцев, полученные методом СЭМ при x500 (а), x300 (б) и x100 (в) увеличениях

### В ы в о д ы

В условиях сдвиговых деформаций твердофазным смешением в смесителе Брабендер получены композиции полилактида с этилцеллюлозой, хитозаном и целлюлозой. Показано, что добавление пластификатора ПЭГ приводит к увеличению значений удлинения при разрыве для композиций, содержащих хитозан и этилцеллюлозу. Исследование биоразлагаемости по потере массы и СЭМ убедительно показывают, что исследуемые композиции обладают способностью к биодеструкции, причем присутствие ПЭГ способствует ускорению процесса.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Arvanitoyanni, I. S. Totally and partially biodegradable polymer blends based on natural and synthetic macromolecules: preparation, physical properties, and potential as food packaging materials // Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics C. – V. 39. – № 2. – 1999. – P. 205–271.

2. Rinaudo, M. Main Properties and Current Application of some Polysaccharides as Biomaterials // Polymer International. – V. 57. – 2008. – P. 397–430.

3. Biopolymers from Renewable Resources / D. L. Kaplan. – Berlin: Springer-Verlag, 1998.

4. Martin O., Averous L. Poly(lactic acid): Plasticization and Properties of Biodegradable Multiphase Systems // Polymer. – V. 42. – 2001. – P. 6209–6219.

5. Chieng B. W., Ibrahim N. A., Yunus W. M. Z. W., Hussein M. Z. Plasticized Poly(lactic acid) with Low Molecular Weight poly(ethylene glycol): Mechanical, Thermal, and Morphology Properties // Journal of Applied Polymer Science. – V. 130. – 2013. – P. 4576–4580.

6. Li F. -J., Zhang S. -D., Liang J. -Z., Wang J. -Z. Effect of Polyethylene Glycol on the Crystallization and Impact Properties of Polylactide-Based Blends // Polymers for Advanced Technologies. – V. 26. – 2015. – P. 465–475.

### REFERENCES

1. Arvanitoyannis, I. S. Totally and partially biodegradable polymer blends based on natural and synthetic macromolecules: preparation, physical properties, and potential as food packaging materials // Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics C. – V. 39. – № 2. – 1999. – P. 205–271.

2. *Rinaudo, M.* Main Properties and Current Application of some Polysaccharides as Biomaterials // *Polymer International*. – V. 57. – 2008. – P. 397–430.

3. *Biopolymers from Renewable Resources / D. L. Kaplan.* – Berlin: Springer-Verlag, 1998.

4. *Martin O., Averous L.* Poly(lactic acid): Plasticization and Properties of Biodegradable Multiphase Systems // *Polymer*. – V. 42. – 2001. – P. 6209–6219.

5. *Chieng B. W., Ibrahim N. A., Yunus W. M. Z. W., Hussein M. Z.* Plasticized Poly(lactic acid) with Low Molecular Weight poly(ethylene glycol): Mechanical, Thermal, and Morphology Properties // *Journal of Applied Polymer Science*. – V. 130. – 2013. – P. 4576–4580.

6. *Li F. -J., Zhang S. -D., Liang J. -Z., Wang J. -Z.* Effect of Polyethylene Glycol on the Crystallization and Impact Properties of Polylactide-Based Blends // *Polymers for Advanced Technologies*. – V. 26. – 2015. – P. 465–475.

*S. Z. Rogovina, K. V. Aleksanyan, A. Ya. Gorenberg, E. V. Prut*

### INFLUENCE OF POLY(ETHYLENE GLYCOL) OLIGOMERS ON MECHANICAL PROPERTIES AND BIODEGRADABILITY OF COMPOSITIONS BASED ON PLA AND POLYSACCHARIDES

*Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences*

**Abstract.** The compositions of polylactide (PLA) with ethylcellulose, chitosan and cellulose are obtained in a mixer of Brabender type at different component ratios under conditions of high-temperature shear deformations. The investigations of physicomechanical properties of the compositions have shown that the systems have high rigidity. In order to increase the elasticity poly(ethylene glycol) (PEG) is added into the compositions. It turned out that in the compositions based on ethylcellulose and chitosan in contrast to the compositions based on cellulose the sharp increase of  $\varepsilon_b$  is observed at 20 wt% of PEG. The biodegradability of the films obtained from these compositions is estimated by the weight loss and morphology change via SEM method after exposure in soil. It is found that the introduction of the third component (PEG) leads to increase of the composition biodegradability.

**Keywords:** biodegradability, compositions, ethylcellulose, chitosan, cellulose, PLA, poly(ethylene glycol).

УДК 666.939.57

*В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, Д. А. Провоторова, А. Е. Митченко*

### ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРБОРАЗОТСОДЕРЖАЩЕГО МОДИФИКАТОРА В КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ КАУЧУКОВ С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ

*Волжский политехнический институт (филиал)*

*ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет»,*

*E-mail: anastasia.mitchenko@yandex.ru*

В работе изучена возможность применения разработанных фосфорборазотсодержащих модифицирующих добавок в составах на основе хлорированного натурального каучука марок CR-10, CR-20 и S-20 с целью улучшения их адгезионных свойств при склеивании вулканизированных резин друг с другом и с металлической поверхностью. Установлено, что введение в состав клеев на основе хлорированного натурального каучука модификатора ФЭДА в количестве 0,5–1,0 % способствует улучшению адгезионных показателей в среднем в 1,5–4 раза.

**Ключевые слова:** клеевые составы, прочность склеивания, адгезия, модифицирующая добавка, вулканизированные резины.

На сегодняшний день проблема создания новых клеевых композиций, которые дают возможность получить более прочные и долговечные соединения, является весьма актуальной. Предпочтительным способом решения данной проблемы является модификация существующих клеевых составов. Именно этот процесс позволяет улучшить эксплуатационные характеристики каучуковых клеев без изменения базового комплекса их свойств [1].

Известно, что производство клеевых композиций с новыми свойствами связано с большими затратами, поэтому важным направлением ста-

новится модификация уже выпускаемых клеев.

Существенную роль в расширении ассортимента клеевых составов играет и экономическая целесообразность процесса модификации, применение которого заметно снижает затраты на производство.

Наиболее перспективной задачей является введение в клеевые композиции модифицирующих добавок, в которых присутствуют адгезионно-активные группы – аминогруппы, галогенсодержащие, гидроксильные и т. п., способные давать более прочные и долговечные соединения.

Исходя из вышеизложенного, целью данной работы было применение фосфорборазотсодержащих модификаторов в клеевых составах на основе хлорированного натурального каучука с целью повышения адгезионных свойств.

В качестве объектов исследования был выбран фосфорборазотсодержащий модификатор (ФЭДА), который является продуктом взаимодействия фосфорборсодержащего олигомера (ФБО), эпоксидной диановой смолы ЭД-20 и анилина при различных массовых соотношениях [2], а также 20 %-ные растворы хлорирован-

ных натуральных каучуков трех марок: CR-10, CR-20, Pergut S-20. В качестве подложек использовали резины на основе изопренового (СКИ-3), этиленпропиленового (СКЭПТ-40), бутадиен-нитрильного (СКН-18) и хлоропренового (Байпрен) каучуков.

При изучении свойств полученного модификатора был выбран состав 3', имеющий невысокую температуру плавления, в котором содержание летучих веществ не превышает 1 %. Свойства разработанного модификатора приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства полученной модифицирующей добавки ФЭДА

Свойства	Показатель для композиции									
	1	2	3	4	5	1'	2'	3'	4'	5'
Водопоглощение, %	9,83	9,29	6,03	4,87	1,13	13,64	8,38	4,25	2,73	0,66
Содержание летучих веществ, %	1,87	1,09	0,94	0,75	0,40	0,51	0,65	0,67	1,15	1,67
Температура плавления, °С	88	89	84	88	85	103	98	94	97	93

Примечание. 1, 2, 3, 4, 5 – образцы, приготовленные при комнатной температуре.  
1', 2', 3', 4', 5' – образцы, приготовленные при 100 °С.

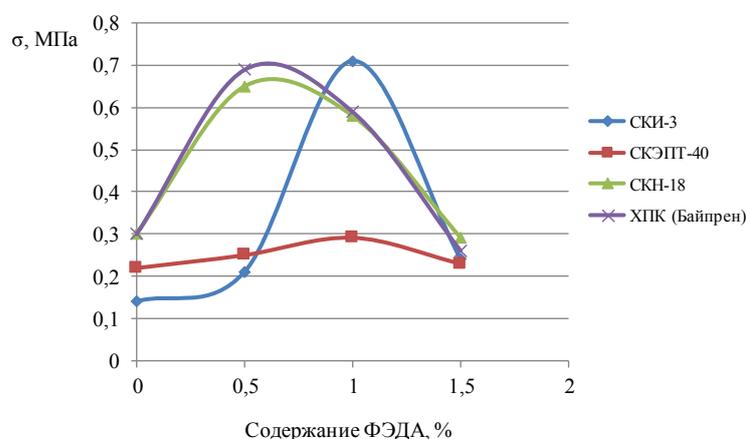


Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности от содержания модифицирующей добавки ФЭДА при склеивании вулканизатов клеевыми составами на основе ХНК марки CR-10

Изучение влияния содержания разработанного модификатора на адгезионные свойства клеев на основе хлорированного натурального каучука представлены на рис. 1.

Из рисунка видно, что для склеивания вулканизированных резин на основе хлоропренового (ХПК) и бутадиен-нитрильного каучука (СКН-18) целесообразно введение в клеевые составы модификатора ФЭДА в количестве 0,5 %, что способствует повышению показателей адгезионной прочности в среднем в 2,5 раза. Дальнейшее увеличение содержания модификатора

в композиции приводит к снижению адгезионной прочности для данных вулканизатов, что, по-видимому, связано с насыщением цепи пленкообразующего полимера функциональными группами.

Максимальные значения адгезионной прочности при склеивании вулканизированных резин на основе изопренового (СКИ-3) и этиленпропиленового каучука (СКЭПТ-40) достигаются при добавлении ФЭДА в количестве 1 %. Прочность при сдвиге возрастает при этом в среднем в 1,5–4 раза.

В результате введения в состав композиций модифицирующих добавок происходит увеличение концентрации полярных групп и образование дополнительных химических связей, что способствует повышению прочности связи клеевого состава с подложкой.

Ранее проведенными исследованиями установлено, что наличие в продуктах групп первичных и вторичных аминов, являющихся адге-

зионно-активными, позволяет прогнозировать усиление адгезионного взаимодействия модифицируемых клеевых составов с материалом подложки при склеивании резин друг с другом и с металлом [2].

Экспериментальные данные по склеиванию вулканизатов на основе вышеуказанных каучуков клеевыми композициями на основе ХНК марки CR-20 приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Влияние содержания модифицирующей добавки ФЭДА на показатели адгезионной прочности при склеивании вулканизатов клеевыми составами на основе ХНК марки CR-20**

Содержание ФЭДА, %	Прочность при сдвиге, МПа			
	СКИ-3	СКЭПТ-40	СКН-18	ХПК (Байпрен)
0	0,15	0,24	0,27	0,39
0,5	0,32	0,23	0,32	0,25
1,0	0,21	0,23	0,30	0,35
1,5	0,21	0,27	0,30	0,27

Данные таблицы показывают, что при склеивании вулканизатов на основе изопренового (СКИ-3) и бутадиен-нитрильного (СКН-18) каучуков клеевыми составами, содержащими 0,5 % ФЭДА, наблюдаются максимальные значения показателей прочности при сдвиге по сравнению

с исходными значениями. Показатели адгезионной прочности увеличиваются на 20 %.

Результаты проверки прочностных показателей при склеивании вулканизованных резин клеями ХНК марки S-20, модифицированными ФЭДА, представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Влияние содержания модифицирующей добавки ФЭДА на показатели адгезионной прочности при склеивании вулканизатов клеевыми составами на основе ХНК марки S-20**

Содержание ФЭДА, %	Прочность при сдвиге, МПа			
	СКИ-3	СКЭПТ-40	СКН-18	ХПК (Байпрен)
0	0,16	0,26	0,33	0,51
0,5	0,19	0,21	0,54	0,50
1,0	0,11	0,12	0,23	0,24
1,5	0,20	0,23	0,59	0,54

На основании данных таблицы можно сделать вывод об увеличении показателей прочности при сдвиге с введением модифицирующей добавки в количестве 0,5 и 1,5 % при склеивании вулканизатов на основе СКН-18. Прочность крепления возрастает на 60–80 %.

Известно, что в большинстве случаев отсутствует прямо пропорциональная зависимость между величиной адгезионной прочности и количеством модификатора, а, следовательно, и содержанием в нем функциональных групп.

Эффективность разработанного модификатора как промотора адгезии подтверждена не толь-

ко при склеивании вулканизованных резин на основе различных каучуков, но и при креплении вулканизованной резины на основе СКИ-3 к металлической подложке Ст.3, на примере клеевых составов на основе ХНК марок CR-20 и S-20 (рис. 2).

Наибольшие показатели адгезионной прочности наблюдаются при склеивании вулканизатов на основе СКИ-3 клеевыми составами CR-20 и S-20 при добавлении фосфорбозотсодержащей добавки в количестве 0,5 %. Так, при использовании клеевых составов на основе S-20, содержащих ФЭДА, прочность при сдвиге возрастает в среднем в 1,5–2 раза.

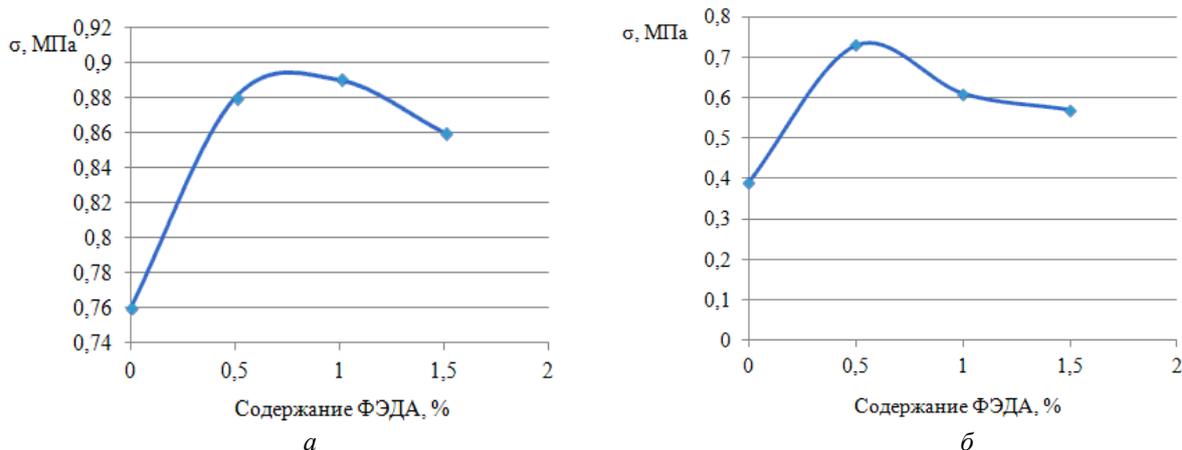


Рис. 2. Влияние содержания модифицирующей добавки ФЭДА в клеевых составах на основе ХНК на прочность при склеивании вулканизатов СКИ-3 с металлом:  
а – CR-20; б – S-20

Таким образом, выявлено, что фосфорборазотсодержащие модификаторы являются эффективными промоторами адгезии при склеивании вулканизированных резин на основе СКИ-3, СКЭПТ-40, СКН-18 и ХПК между собой, а также при креплении вулканизированной резины на основе СКИ-3 к металлической поверхности.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Митченко, А. Е. Разработка клеевых составов на основе хлорсодержащих каучуков, модифицированных аминофосфорборсодержащими добавками с улучшенными адгезионными свойствами / А. Е. Митченко, Д. А. Провоторова, Н. А. Кейбал, В. Ф. Каблов // Современные проблемы науки о полимерах : тез. докл. 10-й Санкт-Петербургской конференции молодых ученых, г. Санкт-Петербург, 10–13 нояб. 2014 г. – СПб., 2014. – С. 107.

2. Лобанова, М. С. Разработка огнетеплозащитных покрытий для стеклопластика на основе перхлорвиниловой смолы, модифицированной фосфорборсодержащими соединениями: дис. ... канд. техн. наук / М. С. Лобанова. – Волгоград, 2013. – 132 с.

#### REFERENCES

1. Mitchenko, A. E. Development of Gluing Compositions Based on Chlorine Containing Rubbers Modified with Amine, Phosphorus and Boron Containing Additives with Improved Adhesion Properties / A.E. Mitchenko, D.A. Provotorova, N.A. Keibal, V.F. Kablov // Modern Problems of Polymer Science: Proceedings of X Saint-Petersburg Conference of Young Scientists (10–13 November 2014). – Saint-Petersburg, 2014. – P. 107.

2. Lobanova, M. S. Development of Fire and Heat Protective Coatings for Fiberglass Based on Perchlorovinyl Resin Modified with Phosphorus and Boron Containing Compounds: abstract of PhD thesis / M.S. Lobanova. – Volgograd, 2013. – 132 p.

*V. F. Kablov, N. A. Keibal, D. A. Provotorova, A. E. Mitchenko*

#### APPLICATION OF PHOSPHORUS, BORON AND NITROGEN CONTAINING MODIFIER IN GLUING COMPOSITIONS BASED ON CHLORINE CONTAINING RUBBERS FOR IMPROVEMENT OF ADHESION CHARACTERISTICS

**Volzhsky Polytechnical Institute (branch) VSTU**

**Abstract.** The paper studies the possibility of applying the developed phosphorus, boron and nitrogen containing additives in formulations based on chlorinated natural rubbers CR-10, CR-20 and S-20 for improvement of adhesion properties at gluing of vulcanized rubbers to each other and metal surfaces. It has been established that introduction of PEDA modifier in amount of 0,5–1,0 % to the gluing compositions based on chlorinated natural rubber promotes the improvement of adhesion characteristics by 1,5–4 times on average.

**Keywords:** gluing compositions, adhesion strength, adhesion, a modifier, vulcanized rubbers.

УДК 03-320

Д. Э. Якушева<sup>1</sup>, С. Н. Лысенко<sup>1</sup>, И. А. Борисова<sup>1</sup>, Т. И. Карпунина<sup>2</sup>,  
Д. М. Кисельков<sup>1</sup>, Р. М. Якушев<sup>1</sup>

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ  
МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА\*

<sup>1</sup>Институт технической химии УрО РАН, Пермь

<sup>2</sup>Пермский государственный медицинский университет им. Е.А. Вагнера

E-mail: dinayakusheva@yandex.ru

На основе акриламида и бис(2-аминопропилового эфира) полипропилен-гликоля получены полимерные покрытия на медицинских изделиях из полидиметилсилоксана. С помощью метода спектроскопии ИК НПВО определены оптимальные экспериментальные условия синтеза полимерных покрытий. Разработанные методики планируется применять при антибактериальной обработке изделий медицинского назначения.

**Ключевые слова:** полидиметилсилоксан, полиакриламид, бис(2-аминопропиловый эфир) полипропиленгликоля, антибактериальные покрытия.

В то время как достижения науки и техники привели к появлению медицинских устройств с большим сроком эксплуатации, потребность в медицинских устройствах и приспособлениях продолжает возрастать. Полидиметилсилоксан (ПМДС), или силиконовый каучук, нашел широкое применение в медицине благодаря таким свойствам, как инертность по отношению к биологическим средам, хорошая кровесовместимость, низкая токсичность, хорошая термическая и окислительная стабильность, низкий модуль упругости и антиадгезионные свойства [1]. Медицинские изделия на основе силикона включают насосы для крови, детали кардиостимулятора, грудные протезы, катетеры, искусственная кожа и контактные линзы [2, 3]. Известно, что причиной многочисленных хронических заболеваний и повреждений имплантов является образование бактериальной биопленки, образующей полисахаридный матрикс, защищающий бактерии от антибиотиков и антител организма человека [4–6]. Перспективной стратегией сокращения заболеваний, провоцируемых биопленкой, является предотвращение адгезии бактерий к импланту или устройству. Внимание многих исследователей сосредоточено на решении этой проблемы путем создания на поверхности медицинских материалов антибактериальных покрытий, причем метод получения или модифицирования поверхностного слоя не должен влиять на свойства полимера в массе [7].

При всем многообразии работ, направленных на предотвращение формирования биопленки, образованной патогенными бактериями на поверхности медицинских изделий из полидиметилсилоксана (катетеров, имплантов и дру-

гих), до сих пор не существует универсального способа модификации, который бы удовлетворял требованиям по антимикробной активности и безопасности для человеческого организма и при этом был бы достаточно технологичен, не связан с большими материальными затратами, прост в технологическом воплощении. Поэтому поиск оптимальных путей решения проблемы инфицирования организма посредством контакта с изделиями из силиконового каучука по-прежнему является актуальным как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении экспериментов использовались следующие реагенты: трет-бутилпероксид («Luperox DI», «Aldrich», США), трет-бутилпероксибензоат («Alfa Aesar», Великобритания), трет-бутилперокси-2-этилгексилкарбонат («Luperox ТВЕС», «Aldrich», США), акриламид («Reanal», Венгрия), N,N'-метилен-бисакриламид («Alfa Aesar», Великобритания), толуилндиизоцианат («Bayer», Германия), бис(2-аминопропиловый эфир)полипропиленгликоля («Aldrich», США). В качестве субстрата для синтеза полимерных покрытий использовались образцы уретрального катетера Нелатона Ch 14 размером примерно 1x1 см. Образцы катетера до и после набухания взвешивались на аналитических весах HR-20 (Япония). ИК-спектры поглощения в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup> регистрировались на ИК-Фурье спектрометре «Vertex 80 V» («Bruker») с НПВО модулем A225/Q. Изображения срезов и поверхности образцов получены на оптическом микроскопе «OLIMPUS X501» (Япония).

Синтез покрытия из полиакриламида на поверхности ПДМС проводили по следующей методике. Готовили реакционную смесь: 2,5 г акриламида и 0,039 г N,N -метилен-бис-акриламида растворяли в 25 мл фосфатного буфера. Полученный раствор кипятили в течение 5 минут для удаления растворенного кислорода. Образец силиконового катетера помещали для набухания в пероксидный инициатор на 2–120 мин. Образец промывали в ацетоне, сушили, взвешивали и кипятили в реакционной смеси в течение 1,5–300 мин. После кипячения образец тщательно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Синтез покрытия на основе бис-2-аминопропилового эфира полипропиленгликоля (олигомерного ППГ) на поверхности ПДМС проводили по следующей методике. Образец ПДМС в исходном виде или после предварительной

обработки поверхности (кипячением в 1N KOH в течение 2 час или выдерживанием в хромовой смеси в течение 0,5–1 мин) промывали водой, сушили и помещали в 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ) на 10–40 мин. После набухания образец тщательно промывали ацетоном, помещали в олигомер ППГ и выдерживали 20–40 мин при комнатной температуре или при нагревании. Полученный образец тщательно промывали ацетоном и высушивали.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для осуществления функционализации поверхности изделия из ПДМС один из реагентов (ТДИ) вводили в поверхностный слой полимера путем набухания. Сшивающий агент (ТДИ) взаимодействовал с олигомерным ППГ с образованием полимерного слоя.

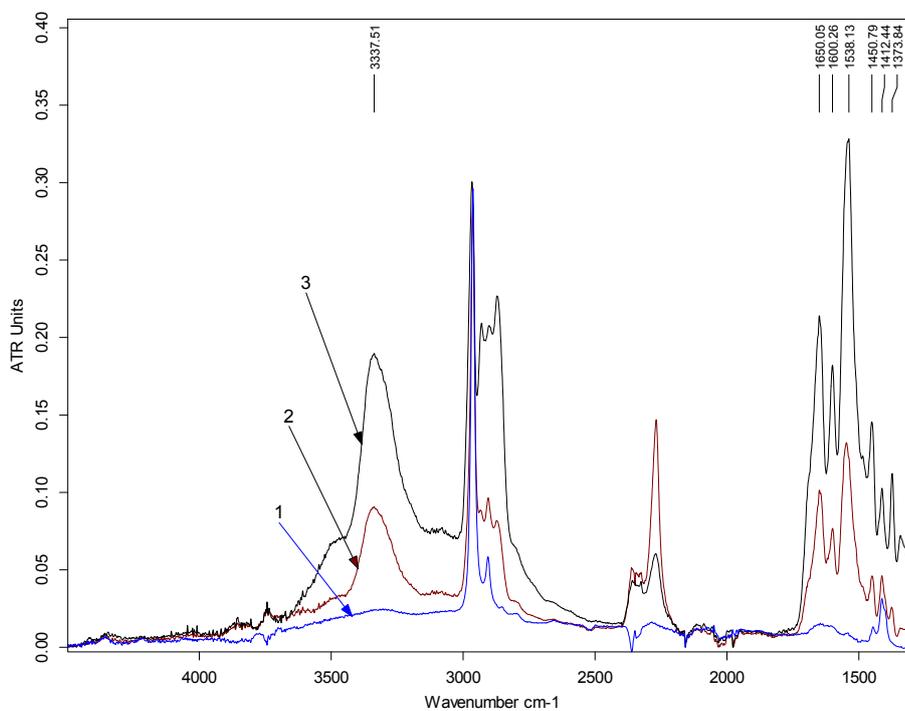


Рис. 1. Спектры ИК-НПВО образцов ПДМС: исходный (1); после набухания в ТДИ в течение 10 мин и взаимодействия с ППГ в течение 40 мин при 25 °С (2) и 100 °С (3)

Оптимальные экспериментальные условия образования полимерных покрытий определялись по результатам анализа спектральных данных. В ИК НПВО-спектрах модифицированных олигомером образцов наблюдаются полосы поглощения, отнесенные к колебаниям связей в мочевиновых структурах, образованных в результате взаимодействия amino-группы олигомера и изоцианатной группы ТДИ: карбонильной группы (1637  $\text{cm}^{-1}$ ), деформационным (1559  $\text{cm}^{-1}$ ) и валентным колебаниям N-H (3335  $\text{cm}^{-1}$ ) (рис. 1).

Присутствие малоинтенсивной полосы поглощения при 2268  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям изоцианатной группы, связано с трудностью полного отмывания избытка ТДИ после взаимодействия с олигомерным ППГ. Было показано, что увеличение времени набухания ПДМС в ТДИ не приводит к большей толщине поверхностного слоя. Amino-группы олигомера взаимодействуют с изоцианатными группами на поверхности, при этом образуется слой полимера, затрудняющий дальнейший выход

молекул ТДИ из полимерной сетки ПДМС на поверхность материала. Кроме того, функционализация поверхностного слоя осуществляется уже при минимальной толщине привитого слоя. Поэтому было выбрано оптимальное время набухания – 10–15 мин. При повышении температуры реакции с 25 до 100 °С выход реакции заметно повышается (рис. 1). Проведено также исследование влияния времени взаимодействия при 100 °С на толщину привитого слоя. Уменьшение продолжительности реакции с 40 до 20 мин приводит к значительному падению интенсивности характеристических полос поглощения ППГ.

Поверхностная иммобилизация слоя полиакриламида (ПАА) осуществлялась методом радикальной полимеризации акриламида, катализируемой введенным в поверхностный слой путем набухания пероксидным инициатором (трет-бутилпероксид, трет-бутилпероксибензоат, трет-бутилперокси-2-этилгексилкарбонат – инициаторы 1, 2 и 3 соответственно) в водной среде. На первой стадии изучения прививки слоя акриламида оценили возможность использования трех пероксидных инициаторов, выбор которых был обусловлен температурой их разложения с учетом максимальной температуры, достижимой в водном растворе. Набухание ПДМС в данных пероксидных соединениях существенно отличается. Быстрее всего происходит набухание ПДМС в трет-бутилпероксиде. Степень набухания силиконового каучука в инициаторе 1 уже через 3 минуты составляет 0,198, то есть ту величину, которая достигается за 60 минут набухания в инициаторе 3. Кроме того, третбутилпероксид чрезвычайно летуч, и в условиях эксперимента контролировать реальную степень набухания образца достаточно сложно. Полученный с данным инициатором слой полиакриламида отличался неравномерной толщиной и хрупкостью. Набухание ПДМС в инициаторе 2 происходит очень медленно, и степень набухания через 2 часа составляет всего 0,063. Продолжительное взаимодействие с реакционной смесью приводит к незначительной толщине привитого слоя, в то время как реакционная смесь гелирует из-за частичного попадания инициатора из набухшего образца в реакционную смесь. То есть был сделан вывод, что по возможности следует сокращать длительность кипячения образца. Эксперименты

с использованием трет-бутил-перокси-2-этилгексилкарбоната показали, что этот инициатор является в данном случае наиболее подходящим при соблюдении определенных условий проведения взаимодействия – непродолжительного набухания и нагревания. Исследование полимеризации при больших степенях набухания в инициаторе 3 показали, что образующееся покрытие неравномерно по толщине и массивно. В этом случае продолжительность набухания не должна превышать 10 минут. Временная зависимость степени набухания ПДМС в инициаторе 3 приведена на рис. 2.

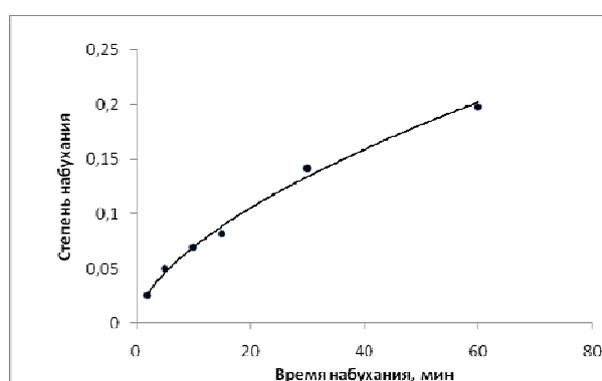


Рис. 2. Кинетика набухания ПДМС в трет-бутилперокси-2-этилгексилкарбонате

Толщина привитого слоя контролировалась методом спектроскопии ИК НПВО по интенсивным характеристическим полосам поглощения амида при 1615 и 1656  $\text{см}^{-1}$ , отвечающего валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{N}-\text{H}$  в амидах (рис. 3), а также деформационным ( $1559 \text{ см}^{-1}$ ) и валентным колебаниям  $\text{N}-\text{H}$  ( $3335 \text{ см}^{-1}$ ). По интенсивности полос поглощения ИК-спектров, приведенных на рисунке, можно проанализировать качественную зависимость толщины привитого слоя полиакриламида от времени кипячения реакционной смеси. Показано, что для формирования слоя полиакриламида достаточно даже 3 минут взаимодействия с реакционной смесью образцов ПДМС после 10 минут набухания в инициаторе 3 (рис. 3). Дальнейшее увеличение времени взаимодействия (до 7 минут) приводит к существенному возрастанию интенсивности характеристических полос амидной группы, что свидетельствует об увеличении толщины привитого слоя.

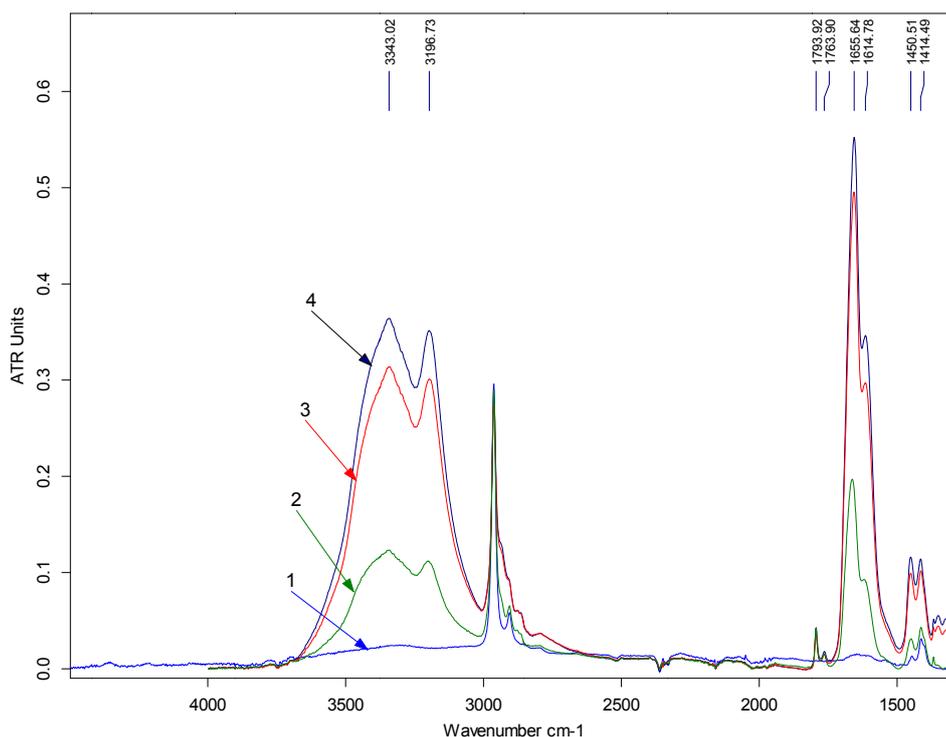


Рис. 3. Спектры ИК-НПВО образцов ПДМС с привитым слоем акриламида: исходный (1) и после 10 мин набухания в инициаторе 3 и кипячения в реакционной смеси в течение 3, 5 и 7 мин (2, 3 и 4 соответственно)

Аналогичная картина наблюдается при сокращении времени набухания в инициаторе 3 до 2 минут и варьировании продолжительности реакции от 5 до 15 минут. Следует отметить, что дальнейшее увеличение длительности кипячения образцов приводит к образованию более массивного слоя полиакриламида, который при высушивании становится твердым и хрупким, что приводит к снижению контакта с кристаллов приставки ИК-спектрометра. Кроме того, в этом случае при изгибе образца катетера возможно образование тре-

щин, поэтому увеличение времени обработки нецелесообразно.

Изучение срезов образцов ПДМС методом оптической микроскопии показало влияние экспериментальных условий на реальную толщину покрытия. Например, в результате полимеризации после 15 мин набухания в пероксикарбонате и 10 мин кипячения в реакционной смеси образуется иммобилизованный слой толщиной около 170 мкм (рис. 4, а), а после 5 мин набухания и 15 мин кипячения – толщиной 85–115 мкм (рис. 4, б).

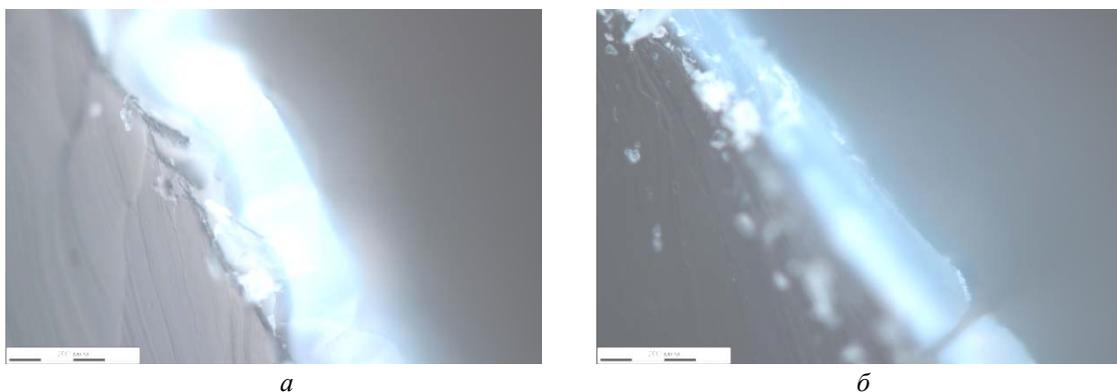


Рис. 4. Микрофотографии среза образцов силиконового катетера, покрытых слоем полиакриламида

Качественная оценка бактериальной пленки на образцах с привитым слоем методом опти-

ческой и электронной сканирующей микроскопии не позволила сделать однозначные выводы

об антибактериальном эффекте. Тем не менее наличие в поверхностном слое реакционноспособных функциональных групп открывает возможность дальнейшей модификации. Также ведутся работы по синтезу полимерных покрытий, наполненных наночастицами оксида цинка.

#### Выводы

Предложен простой и эффективный способ получения полимерных покрытий. На основе акриламида и бис(2-аминопропилового эфира) полипропиленгликоля получены полимерные покрытия на медицинских изделиях из полидиметилсилоксана. С помощью метода спектроскопии ИК НПВО определены оптимальные экспериментальные условия синтеза полимерных покрытий. Показано, что для получения слоя акриламида на ПДМС в качестве инициатора полимеризации целесообразно использовать трет-бутил-перокси-2-этилгексилкарбонат. Оптимальная продолжительность набухания в инициаторе составляет 2–10 минут, а кипячение в растворе мономера – от 3 до 15 минут. Для получения полимерного покрытия на основе олигомерного ППГ необходимо проводить набухание в сшивающем агенте ТДИ в течение 10–15 минут с последующим нагреванием в олигомере при 100 °С в течение 40 минут. Возможно дальнейшее модифицирование покрытий с целью придания им антибактериальных свойств.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Abbasi, F.* Modification of polysiloxane polymers for biomedical applications: a review / F. Abbasi, H. Mirzadeh, A.A. Katbab // *Polym. Int.* – 2001. - V.50. – P. 1279-1287.

2. *Leeper, M.H.* Elastomers in Medicine / M.H. Leeper, M.R. Wright // *Rubber Chem. Technol.* – 1983. – V.56. – P. 523-557.

3. *McMillin, C.R.* Elastomers for Biomedical Applications / C.R. McMillin // *Rubber Chem. Technol.* – 1994. – V.67. – P. 417-446.

4. *Costerton, J.W.* Bacterial biofilms: a common cause of persistent infections / J.W. Costerton, P.S. Stewart, E.P. Greenberg // *Science.* – 1999 – V. 284. – P.1318-1322.

5. *Hall-Stoodley, L.* Evolving concepts in biofilm infections / L. Hall-Stoodley, P. Stoodley // *Cell. Microbiol.* – 2009.- V.11. - № 7. – P. 1034-1043.

6. *Darouiche, R.O.* Treatment of infections associated with surgical implants / R.O. Darouiche // *N. Engl. J. Med.* – 2004. - V. 350. – P. 1422-1429.

7. *Vasilev, K.* Antibacterial Surfaces and Coatings Produced by Plasma Techniques / K. Vasilev, S.S. Griesser, H.J. Griesser // *Plasma Process. Polym.* – 2011. – V.8. – P. 1010-1023.

#### REFERENCES

1. *Abbasi, F.* Modification of polysiloxane polymers for biomedical applications: a review / F. Abbasi, H. Mirzadeh, A.A. Katbab // *Polym. Int.* – 2001. - V.50. – P. 1279-1287.

2. *Leeper, M.H.* Elastomers in Medicine / M.H. Leeper, M.R. Wright // *Rubber Chem. Technol.* – 1983. – V.56. – P. 523-557.

3. *McMillin, C.R.* Elastomers for Biomedical Applications / C.R. McMillin // *Rubber Chem. Technol.* – 1994. – V.67. – P. 417-446.

4. *Costerton, J.W.* Bacterial biofilms: a common cause of persistent infections / J.W. Costerton, P.S. Stewart, E.P. Greenberg // *Science.* – 1999 – V. 284. – P.1318-1322.

5. *Hall-Stoodley, L.* Evolving concepts in biofilm infections / L. Hall-Stoodley, P. Stoodley // *Cell. Microbiol.* – 2009.- V.11. - № 7. – P. 1034-1043.

6. *Darouiche, R.O.* Treatment of infections associated with surgical implants / R.O. Darouiche // *N. Engl. J. Med.* – 2004. - V. 350. – P. 1422-1429.

7. *Vasilev, K.* Antibacterial Surfaces and Coatings Produced by Plasma Techniques / K. Vasilev, S.S. Griesser, H.J. Griesser // *Plasma Process. Polym.* – 2011. – V.8. – P. 1010-1023.

*D. E. Yakusheva<sup>1</sup>, S. N. Lysenko<sup>1</sup>, I. A. Borisova<sup>1</sup>, T. I. Karpunina<sup>2</sup>,  
D. M. Kiselkov<sup>1</sup>, R. M. Yakushev<sup>1</sup>*

#### POLYMER COATINGS ON MEDICAL POLYDIMETHYLSILOXANE DEVICES

<sup>1</sup> Institute of Technical Chemistry, UB RAS, Perm

<sup>2</sup> Perm State Medical University after E. V. Vagner

**Abstract.** Polymer coatings based on acrylamide and poly(propylene glycol)bis(2-aminopropyl ether) have been synthesized on the surface of polydimethylsiloxane medical devices. Optimal experimental conditions have been determined by IR ATR spectroscopy. The developed techniques can be used at antibacterial treatment of medical devices.

**Keywords:** polydimethylsiloxane, polyacrylamide, poly(propylene glycol)bis(2-aminopropyl ether), antibacterial coatings.

УДК 667.64

Д. С. Котова<sup>1,2</sup>, Н. А. Захарова<sup>1</sup>, Е. А. Индейкин<sup>1</sup>ВЛИЯНИЕ МАТИРОВАНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПОРОШКОВЫХ ЭПОКСИ-ПОЛИЭФИРНЫХ ПОКРЫТИЙ<sup>1</sup>Ярославский государственный технический университет<sup>2</sup>Ярославский завод порошковых красок

E-mail: kotova@yazpk.ru

Установлено влияние матирования на оптические свойства порошковых эпоксидно-полиэфирных покрытий. Определено количество матирующего агента для достижения необходимого матирующего эффекта.

**Ключевые слова:** матирование, порошковое покрытие, матирующий агент, оптическая плотность, спектр поглощения.

Матирование порошковых эпоксидно-полиэфирных композиций, связанное с рассеянием света поверхностью, вызывается ее рельефом (рис. 1), формирующимся в результате образования частиц эпоксидного полимера – продукта взаимодействия эпоксидного олигомера с матирующим агентом [1].

Для смеси эпоксидного и полиэфирного пленкообразователей матирующий агент выполняет функцию кислотного отвердителя по

отношению к эпоксидному олигомеру. Так как количество образующегося при матировании эпоксидного полимера, несовместимого с эпоксидно-полиэфирным полимером, зависит прежде всего от количества сшивающего агента, было проведено исследование по влиянию матирующего агента на оптическую плотность непигментированных композиций. Оптическая плотность в этом случае определяется рассеянием света [2].

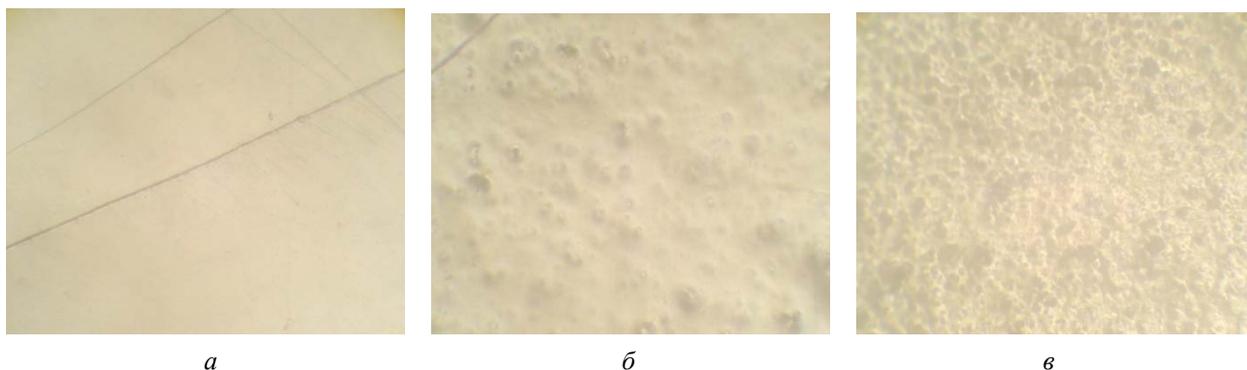


Рис. 1. Микрофотографии:

*a* – глянцевого эпоксидно-полиэфирного покрытия на поверхности стали; *б* – эпоксидно-полиэфирного покрытия с содержанием матирующего агента 1,5 % на поверхности стали; *в* – эпоксидно-полиэфирного покрытия с содержанием матирующего агента 7 % на поверхности стали

Скорость взаимодействия карбоксильных групп сшивающего агента с эпоксидными выше, чем этих же групп полиэфира, ввиду каталитического действия имидазольного цикла, имеющего основной характер и связанного в виде соли с пиромеллитовой кислотой. Кроме этого, взаимодействие низкомолекулярной кислоты с олигомером выше из-за большей подвижности, чем звенья высокомолекулярного соединения, характеризующегося определенным кислотным числом. Матирование реализуется за счет опережающего образования сшитого матирующим агентом эпоксидного полимера,

несовместимого с эпоксидно-полиэфирным, образование которого происходит позднее.

Для исключения влияния неоднородности порошкового покрытия на оптические свойства, связанной с недостаточно хорошим розливом в отсутствие специальных добавок, модельные композиции с различными содержанием матирующего агента и соотношением между эпоксидным олигомером и полиэфирной смолой наносили из раствора в смеси растворителей (объемные доли, %): метоксипропилацетат – 0,29 %, бутилацетат – 0,29 %, толуол – 0,13 %, Solvesso 150–0,29 %.

На рис. 2 приведены спектры поглощения эпоксидно-полиэфирных пленок с различным содержанием эпоксидного олигомера.

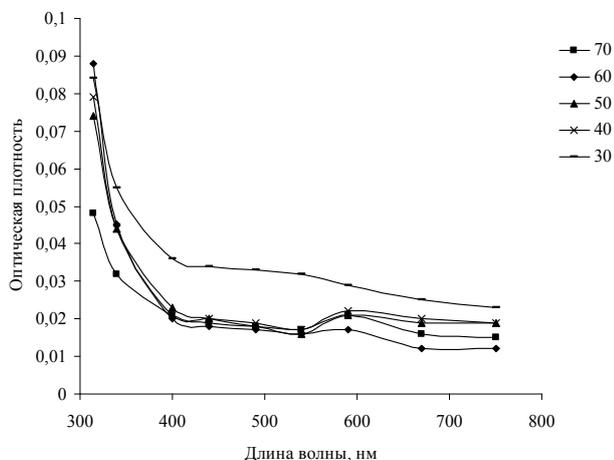


Рис. 2. Влияние содержания эпоксидного олигомера в композиции на спектры поглощения эпоксидно-полиэфирных пленок

Из приведенных данных следует, что оптическая плотность эпоксидно-полиэфирных пленок в желто-красной области спектра увеличивается с уменьшением содержания эпоксидного олигомера в композиции. Максимальная оптическая прозрачность наблюдается для композиции, содержащей 60 % эпоксидного олигомера.

На рис. 3 показаны спектры поглощения эпоксидно-полиэфирных пленок на основе композиций, состоящих из эпоксидного олигомера и полиэфирной смолы, с различным содержанием матирующего агента.

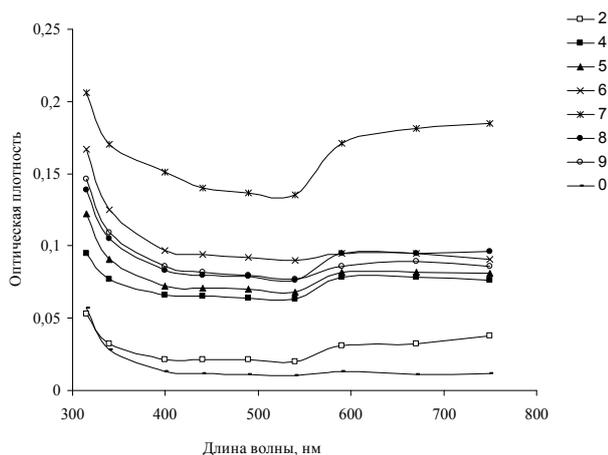


Рис. 3. Спектры поглощения эпоксидно-полиэфирных пленок с различным содержанием матирующего агента

На рис. 4 приведены зависимости оптической плотности эпоксидно-полиэфирных пленок от содержания матирующего агента для трех длин волн видимого диапазона спектра.

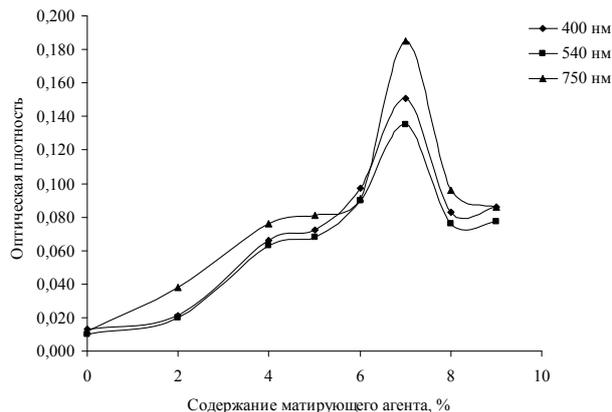


Рис. 4. Влияние матирующего агента на оптическую плотность эпоксидно-полиэфирных пленок

Исходя из данных, приведенных на рис. 4, установлено необходимое количество матирующего агента (4,5-дигидро-2-фенил-1Н-имидазол-1,2,4,5-бензентетракарбоксилата) для достижения оптимального эффекта матирования эпоксидно-полиэфирных покрытий. Однако, как и для покрытий, формирующихся из растворов или дисперсий, изменение блеска порошковых покрытий связано со значительным изменением цвета. Изменяется цветовой тон, восприятие которого наиболее заметно для человека, изменяется чистота цвета и светлота [3]. Следует ожидать, что эти изменения будут различны для различных положений цвета в цветовом пространстве. В отличие от материалов на основе органо- или водорастворимых пленкообразователей или дисперсионных материалов, корректировка цвета должна производиться на стадии составления основной рецептуры ввиду сложности дальнейшей корректировки. Для этого необходимы комплексные исследования цвета для широкого круга материалов с учетом допустимой метамерии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Daria S. Kotova, Eugene A. Indeikin. Influence of matting on the colour of powder epoxy-polyester coatings // Russian coatings journal ECS special edition. – P. 28–31.
2. Звонкина, И. Ю. Влияние рельефа поверхности на оптические характеристики наполненных композиционных покрытий / И. Ю. Звонкина, Е. А. Индейкин // Лакокрас. материалы и их применение. – 1999. – № 2–3. – С. 25–26.
3. Zvonkina I.J., Indeikin E.A. Matting on colour // European Coatings J. – 2001, – № 5. – P. 71–75.

REFERENCES

1. Daria S. Kotova, Eugene A. Indeikin. Influence of matting on the colour of powder epoxy-polyester coatings// Russian coatings journal ECS special edition. – P. 28–31.
2. Zvonkina I.J., Indeikin E.A., Vliyanie rel'efa poverhnosti na opticheskie harakteristiki napolnennykh kompozitsionnykh pokrytiy // I. Yu. Zvonkina, E. A. Indeikin // Lacokras. materialy i ikh primeneniye. – 1999. – № 2–3. – S. 25–26.

cionnyh pokrytij. Lakokras. materialy i ih primenenie. – 1999. – № 2–3. – S. 25–26.

3. Zvonkina I.J., Indeikin E.A. Matting on colour., European Coatings J. – 2001. – № 5. – P. 71–75.

D. S. Kotova<sup>1,2</sup>, N. A. Zaharova<sup>1</sup>, E. A. Indeikin<sup>1</sup>

### INFLUENC OF MATTING ON THE OPTICAL PROPERTIES OF POWDER EPOXY-POLYESTER COATINGS

<sup>1</sup> Yaroslavl State Technical University

<sup>2</sup> Yaroslavl Powder Coatings Plant

**Abstract.** The influence of matting on the optical properties of epoxy-polyester powder coatings was determined. The quantity of matting agent required to achieve a necessary matting effect was found.

**Keywords:** matting, powder coating, matting agent, optical density, absorption spectrum.

УДК 544.032.65:533.015

Д. И. Деревянко<sup>1</sup>, В. В. Шелковников<sup>1</sup>, В. Н. Бережная<sup>1</sup>, В. А. Лоскутов<sup>1</sup>,  
Н. А. Орлова<sup>1</sup>, Л. Н. Огнева<sup>1</sup>, Н. Г. Миронников<sup>2</sup>, В. П. Корольков<sup>2</sup>

### ГИБРИДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНСОДЕРЖАЩИХ ТИОЛЬНЫХ И АКРИЛАТНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ ЗАПИСИ ДИФРАКЦИОННЫХ СТРУКТУР И ЕГО ТЕРМООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

<sup>1</sup>Новосибирский институт органической химии СО РАН, г. Новосибирск, Россия,

<sup>2</sup>Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

E-mail: dmitryderevianko@gmail.com<sup>1</sup>; mironnikov.nikolay@gmail.com<sup>2</sup>

В работе проведено исследование гибридного фотополимерного материала, содержащего силоксан-тиольные звенья и акрилатные звенья, с различным соотношением силоксановой и акрилатной частей. Путем свободно радикальной фотополимеризации под действием лазерного излучения в данном материале были получены тонкие голограммы с пятью порядками дифракции. Был измерен термооптический коэффициент и коэффициент линейного расширения гибридного фотополимерного материала в зависимости от его состава.

**Ключевые слова:** гибридные олигомеры, фотополимеризация, термооптический коэффициент, тонкие голограммы, дифракция, угловая селективность.

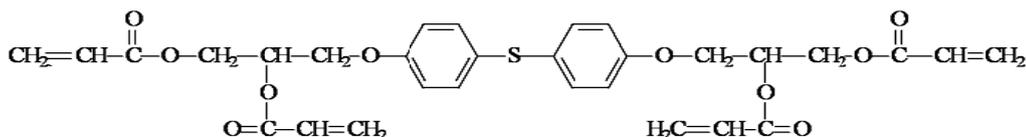
Сочетание в гибридных фотополимерных композициях (ГФК) свойств неорганической и органической составляющих дает возможность формировать микроструктуры из гибридных фотополимерных материалов (ГФМ) на их основе с широким диапазоном физико-химических характеристик. В НИОХ СО РАН на основе акрилатных и тиол-силоксановых олигомеров была синтезирована ГФК [1]. Использование данной композиции перспективно для получения тонких голограмм и создания различных оптических элементов, включая голографический прицел. Кроме того, за счет варьирования соотношения акрилатного и тиол-силоксанового олигомеров можно ожидать изменение термооптических свойств ГФМ, что

может быть использовано при конструировании термочувствительных оптических датчиков или термостабильных дифракционных оптических элементов [2, 3].

Целью данной работы было получение фотополимеризующихся тиол-акрилатных композиций, содержащих силоксановые звенья, проведение записи в них тонких голограмм, формирование фотополимерных сшитых пленок и исследование их термооптических свойств в зависимости от качественного и количественного состава исходных ГФК.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

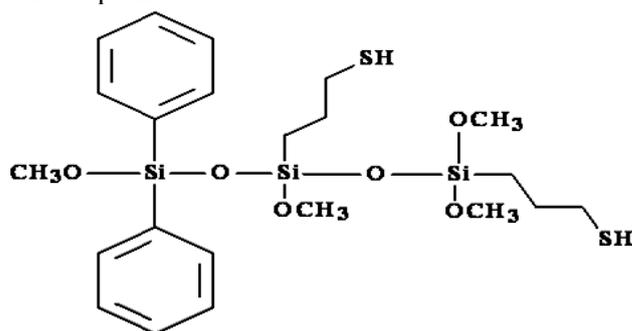
**Объект исследования.** ГФК представляет собой смесь тетраакрилатного мономера I



I

1-[4-(4-[2,3-бис(проп-2-еноилокси)пропокси]фенил)-ульфанил)фенокси]-3-(проп-2-еноилокси)-пропан-2-илпроп-2-еноат

и тиол-силоксанового олигомера II



II

4,4,8,8-тетра-метокси-6,6-дифенил-5,7-диокса-4,6,8-трисилаундекан-1,11-дитиол в различных соотношениях.

*Приготовление пленок Гибримера-42 (ГФК с соотношением I:II 2:1) для записи тонких голограмм.* 200 мкл 20 %-ного раствора ГФК в хлороформе смешивалось с 75 мкл раствора фотоинициатора на основе триэтиламмониевой соли эритрозина и иодоневой соли, описанного в [4]. Композиция наносилась на стеклянную подложку размером 2,5×2,5 см<sup>2</sup> путем центрифугирования при 2000 об/сек. Высушенные экспериментальные образцы представляли собой слои Гибримера-42 толщиной 3 мкм на стеклянной подложке.

Запись дифракционных решеток осуществляли излучением с длиной волны 540 нм. После записи голограммы было проведено вымывание необлученной части Гибримера-42 в хлороформе. Кривые угловой селективности полученных голограмм были измерены на экспериментальной установке, описанной в работе [5].

*Приготовление пленок для измерения термооптических характеристик материала.* Для получения фотополимеризованных пленок раствор ГФК с различным соотношением I:II сенсибилизировался фотоинициатором – дигексафторфосфатом 2-(N,N,N-триэтиламмонио)метил-9-оксо-10-(4-гептилоксифенил)-9H-тиоксантения [6]. Полученный раствор наносили на

стеклянную подложку с помощью микропипетки. Слой сушили на горизонтальном юстировочном столике в течение 30 минут при 23–26 °С и влажности 50 %. Экспонирование слоя проводили на УФ-облучателе «Electro-cure-500» («Electro-light corporation») в течение 10 минут. В итоге экспериментальные образцы представляли собой пленки фотополимерного материала толщиной 40–60 мкм на стеклянной подложке. Измерения термооптических коэффициентов и коэффициентов линейного расширения полимеризованных пленок ГФМ были проведены по методу, изложенному в работах [7] в интервале температур от 24 до 80 °С.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты записи тонких голограмм на Гибримере-42 приведены в табл. 1. Значения дифракционной эффективности (ДЭ) и угловой селективности (УС) промытой голограммы получены для каждого порядка дифракции. Характерным признаком тонкой голограммы является широкое значение ее угловой селективности. УС определяется интервалом углов падения плоской монохроматической восстанавливающей волны в пределах ширины на полувысоте (FWHM) интенсивности дифрагированной волны.

Таблица 1

**Дифракционная эффективность и значения FWHM угловой селективности промытой голограммы для каждого порядка дифракции**

Характеристика	Порядки дифракции					
	(L <sub>2</sub> )	(L <sub>1</sub> )	(L <sub>0</sub> )	(L <sub>1</sub> )	(L <sub>2</sub> )	(L <sub>3</sub> )
FWHM угловой селективности, град	10	22	-	27	20	10
Дифракционная эффективность <sub>max</sub> , %	3	21	19	29	4	0,5

Согласно теории [8], предельная эффективность для тонкой фазовой голограммы состав-

ляет 33,9 %. Максимальное значение ДЭ для первого порядка дифракции протравленной голо-

граммы составило 29 %, что является близким к теоретическому значению. Из табл. 1 видно, что с увеличением порядка дифракции происходит уменьшение значения ДЭ и уменьшение УС. Стоит отметить, что значения FWHH УС для первых двух порядков дифракции больше 20 градусов, что характерно для тонкой голограммы.

Результаты эксперимента по измерению термооптических свойств ГФМ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Термооптический коэффициент и коэффициент линейного расширения полимеров

ГФМ I:II	Термооптический коэффициент, $\beta = dn/dT \cdot 10^{-4} K^{-1}$	Коэффициент линейного расширения, $\alpha \cdot 10^{-4} K^{-1}$
1:4	0.66	2.10
1:2	0.43	2.13
1:1	-0.06	1.82
2:1	-0.43	1.7
14:1	-0.7	1.5

Из табл. 2 видно, что увеличение количества тетраакрилатного мономера I в ГФМ приводит как к уменьшению коэффициента линейного расширения, так и к появлению отрицательного термооптического коэффициента. На основании тенденций изменения  $\beta$  и  $\alpha$  в зависимости от состава ГФМ можно предсказать возможность создания температуроустойчивого дифракционного оптического элемента на основе материала с оптической толщиной независимой от температуры. Изменение оптической толщины  $\Delta L$  связано как с температурным изменением геометрической толщины материала, так и с температурным изменением показателя преломления. Согласно [9], изменение оптической толщины материала с дифракционной решеткой задается формулой

$$\Delta L = l_0 \Delta T \left[ \alpha + \frac{\beta}{n_0 - 1} \right] (n_0 - 1).$$

Соответственно при  $V = \alpha + \frac{\beta}{n_0 - 1}$ , равном

нулю, оптическая толщина дифракционного элемента от температуры не зависит. Показатель преломления ГФМ в зависимости от состава меняется в третьем знаке после запятой и в среднем равен 1,52. При полученном составе ГФК I:II=14:1 параметр  $V$  составляет  $1,6 \cdot 10^{-5}$ ,

что минимизирует изменение оптической толщины от температуры на порядок величины по сравнению с составом 1:1.

Таким образом, тонко варьируя количественный состав олигомеров в исходной ГФК, можно добиться необходимых термооптических свойств ГФМ в широком диапазоне. На основе исследованных ГФК можно создать оптические структуры как для термочувствительных оптических датчиков, так и для термостабильных микроструктурированных оптических элементов.

### Заключение

В работе продемонстрирована возможность записи на основе синтезированной ГФК голограмм со следующими характеристиками: период решетки – 1 мкм, пять порядков дифракции, дифракционная эффективность дифрагированного луча в первом порядке составила 29 %, что близко к теоретическому пределу, значения FWHH угловой селективности первых порядков дифракции превышают 20 градусов.

Выявлено, что изменение соотношения акрилатного мономера и тиол-силоксанового олигомера в составе ГФК позволяет существенно варьировать термооптический коэффициент и коэффициент линейного расширения материала.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Shelkovnikov V.V., Ektova L.V., Orlova N.A., Ogneva L.N., Derevyanko D.I., Shundrina I.K., Salmikov G.E., Yan-shole L.V.* Synthesis and thermomechanical properties of hybrid photopolymer films based on the thiol-siloxane and acrylate oligomers // *Journal of Materials Science.* – V. 50. – № 23. – 2015. – P. 7544–7556.
2. *Корольков, В. П.* Лазерные литографические системы и технологии синтеза рельефно-фазовых оптических элементов: дис. ... д-ра техн. наук : 01.04.05 / В. П. Корольков. – Новосибирск, 2014. – 351 с. Защищена 29.05.2014.
3. *X. Zhang, M. Qian, and D. K. Y.* Low Waveguide devices derived from hybrid sol-gel materials // *SIMTech technical reports.* – Vol. 7. – № 3. – 2006. – P. 149–154.
4. *Pat.2014/0127611 A1 US, CPC G 03 H 1/02.* Photopolymer composition for recording hologram, and photopolymer layer and hologram recording media including the same / Samsung electronics co.,LTD- Filed 8.11.2013, Pub. 08.05.2015.
5. *Шелковников, В. В.* Методы исследования голографических фотополимерных материалов / В. В. Шелковников [и др.] // *Журнал структурной химии.* – 2010. – Т. 51, прилож. – С. 96–103.
6. *Лоскутов, В. А.* Синтез гексафторфосфатов 2-оксо-10-(гептилфенил)тиоксантения / В. А. Лоскутов, В. В. Шелковников // *Журн. орган. химии.* – 2006. – Т. 42, № 2. – С. 313.
7. *Jewell J. M., Askins C., Aggarwal I. D.* Interferometric method for concurrent measurement of thermo-optic and thermal expansion coefficients // *Applied optics.* – Vol. 30. – № 25. – 1991. – P. 3656–3660.

8. H. Kogelnik. A Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings // J. Bell Syst. Tech. – Vol. 48. – 1969. – P. 2909–2945.

9. Белоусов, А. П. Интерференционные измерения динамики температуры в твердотельных акустооптических модуляторах / А. П. Белоусов, П. Я. Белоусов, Л. А. Борьяняк // Известия Томского политехнического университета. Математика и механика. Физика. – 2014. – Т. 325. – № 26. – С. 137–142.

## REFERENCES

1. Shelkovnikov V.V., Ektova L.V., Orlova N.A., Ogneva L.N., Derevyanko D.I., Shundrina I.K., Salnikov G.E., Yan-shole L.V. Synthesis and thermomechanical properties of hybrid photopolymer films based on the thiol-siloxane and acrylate oligomers // Journal of Materials Science. – V. 50. – № 23. – 2015. – P. 7544–7556.

2. Korol'kov, V. P. Lazernye litograficheskie sistemy i tehnologii sinteza rel'efno-fazovykh opticheskikh jelementov : dis. dok. tehn. nauk : 01.04.05 : zashhishhena 29.05.14 / V.P. Korol'kov. – Novosibirsk, 2014. – 351s.

3. Zhang, X. Low Waveguide devices derived from hybrid sol-gel materials / X. Zhang, M. Qian, K. Y. Low // SIMTech technical reports. – 2006. – V. 7, № 3. – P. 149–154.

4. Pat. 0127611 A1 US, CPC G 03 H 1/02. Photopolymer composition for recording hologram, and photopolymer layer and hologram recording media including the same /Samsung electronics co. LTD. – Filed 8.11.2013; Pub. 08.05.2015.

5. Metody issledovaniya golograficheskikh fotopolimernykh materialov / V.V. Shelkovnikov, E.F. Pen, E.V. Vasil'ev, I.S. Shtejnberg, P.E. Tverdohle, J.A. Shhepetkin // Zhurnal strukturnoj himii. – 2010. – Т. 51, № S7. – С. 96–103.

6. Loskutov, V. A. Synthesis of 2-ammonio(phosphonio)-methyl-9-oxo-10-(4-heptyl-oxyphenyl)thioxanthanium bis[hexafluorophosphates(V)] / V.A. Loskutov, V.V. Shelkovnikov // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2006. – V. 42, № 7. – P. 1097–1100.

7. Jewell, J. Interferometric method for concurrent measurement of thermo-optic and thermal expansion coefficients / J. M. Jewell, C. Askins, I. D. Aggarwal // Applied optics. – 1991. – № 25. – P. 3656–3660.

8. Kogelnik, H. A Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings / H. Kogelnik // The Bell System Technical Journal. – 1969. – V. 48, № 9. – P. 2909–2945.

9. Belousov, A. P. Interferenционnye izmereniya dinamiki temperatury v tverdotel'nykh akustoopticheskikh moduljatorah / A. P. Belousov, P. J. Belousov, L. A. Borjanjak // Izvestiya Tosmkogo Politehnicheskogo Universiteta. Matematika i mehanika. Fizika. – 2014. – № 2. – С. 137–142.

*D. I. Derevyanko<sup>1</sup>, V. V. Shelkovnikov<sup>1</sup>, V. N. Berezhnaya<sup>1</sup>, V. A. Loskutov<sup>1</sup>, N. A. Orlova<sup>1</sup>, L. N. Ogneva<sup>1</sup>, N. G. Mironnikov<sup>2</sup>, V. P. Korolkov<sup>2</sup>*

**THERMOOPTICAL PROPERTIES OF HYBRID PHOTOPOLYMERIC MATERIAL BASED ON THIOL AND ACRYLATE OLIGOMERS. RECORDING OF DIFFRACTION MICROSTRUCTURE ON ITS BASE**

<sup>1</sup>Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup>Institute of Automation and Electrometry of SB RAS, Novosibirsk, Russia

**Abstract.** The photopolymeric composition based on acrylate and thiol-siloxane oligomers was synthesized in Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS. The thermo-optical characteristics of crosslinked hybrid material have been studied.

The holographic transmissive phase grating was recorded by laser irradiation with wavelength 540 nm in the sample of hybrid photopolymer material. The values of diffraction efficiency and angular selectivity for every diffraction order have been measured.

**Keywords:** hybrid oligomers, photopolymerization, thermo-optic coefficient, thin holograms, diffraction, angular selectivity.

УДК 577.112.083 + 54.061

*О. А. Таранкова, Е. В. Гераськина, Ю. Л. Кузнецова, Н. Б. Валетова, Л. Л. Семеньчева*

**ОТХОДЫ РЫБНОГО ПРОИЗВОДСТВА КАК ИСТОЧНИК ГИДРОЛИЗАТА МОРСКОГО КОЛЛАГЕНА\***

**Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского**

E-mail: olyatarankova@mail.ru

Проведен сравнительный анализ ряда способов получения низкомолекулярного коллагена на примере кожи форели, исследованы его молекулярно-массовые характеристики и стабильность получаемых растворов биоолигомера с применением метода гель-проникающей хроматографии.

**Ключевые слова:** низкомолекулярный коллаген, гидролиз, биоолигомеры, гель-проникающая хроматография.

© Таранкова О. А., Гераськина Е. В., Кузнецова Ю. Л., Валетова Н. Б., Семеньчева Л. Л., 2015

\*Работа выполнена в Нижегородском государственном университете им. Н. И. Лобачевского при поддержке Министерства образования и науки РФ (задание № 2014/134, соглашение от 27 августа 20113 г. № 02.В.49.21.0003) с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (проект RFMEFI59414X0005).

Рациональное использование белоксодержащих отходов переработки рыбной продукции – актуальная экологическая задача. В настоящее время наиболее распространенная технология для переработки данного вида отходов – производство кормовой рыбной муки и рыбьего жира [1], что не позволяет в полной степени использовать потенциал биоресурса как источника коллагена, востребованного при получении пищевых, медицинских, косметических продуктов. При этом в целом низкая степень переработки отходов приводит к загрязнению окружающей среды, нарушению Международной конвенции по предотвращению загрязнения морей сбросами отходов и других материалов [2]. Это обуславливает необходимость проведения исследований по выделению рыбного коллагена, получения коллагенового гидролизата, технологии переработки которого имеют высокий коммерческий потенциал. Наиболее применимы для выделения низкомолекулярного коллагена, чаще всего животного происхождения, в настоящее время являются методы щелочного, щелочно-солевого, ферментативного гидролиза. В качестве гидролизующих агентов используются гидроксид натрия [3], последний с хлоридом или сульфатом натрия [4, 5], ферменты (или ферментные препараты): пепсин [6], папаин [7], коллагеназа [8], панкреатин [9], как индивидуально, так и в виде различных комбинаций [10, 11].

Целью данной работы является выделение гидролизата коллагена из отходов переработки рыбы, анализ свойств выделенного в сравнимых условиях продукта распространенными способами получения коллагенового гидролизата. Основные контролируемые показатели процесса –

молекулярная масса (ММ), коэффициент полидисперсности и стабильность получаемых растворов низкомолекулярного коллагена.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выделения низкомолекулярного коллагена использовали кожу норвежской форели. Хранение, подготовка сырья для анализа проводились в соответствии с рекомендациями патента [12]. Гидролиз в сравнимых условиях проводили в присутствии раствора гидроксида натрия (ГОСТ 4328-77), последнего совместно с сульфатом натрия (ГОСТ 5644-75), препаратом панкреатин (ОАО «Фармстандарт-Лексредства»). Для нейтрализации растворов гидролизата коллагена применялись растворы аскорбиновой «ч.д.а.» (ГОСТ 4815-84) и уксусной «ч.д.а.» (ГОСТ 61-75) кислот. Анализируемые растворы хранили при температуре от +2 до +4 °С. Растворы для экстракции готовили из дистиллята, для проведения хроматографических исследований использовали бидистиллят.

Хроматографический анализ проводили по методике [13].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с поставленной целью выделение гидролизата коллагена из коллагенсодержащего сырья – кожи норвежской форели – проводили путем щелочного, щелочно-солевого, ферментативного гидролиза в сравнимых условиях. Полученные в присутствии щелочи растворы нейтрализовали уксусной или аскорбиновой кислотой, определяли их параметры: ММ, коэффициент полидисперсности, стабильность молекулярно-массовых характеристик (ММХ) (табл. 1, 2).

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики продуктов гидролиза коллагена

Вид гидролиза	Стабилизирующий реагент	Характеристики продуктов гидролиза	
		Молекулярная масса, кДа	Коэффициент полидисперсности
Щелочной	Уксусная кислота	5.1	1.34
Щелочно-солевой	Уксусная кислота	4.9	1.48
	Аскорбиновая кислота	5.1	1.34
Ферментативный		0.6	1.09

Как следует из данных табл. 1, использование для гидролиза щелочного (NaOH) или щелочно-солевого (NaOH + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) растворов позволило получить продукты с близкими ММХ.

Следует отметить, что объем аскорбиновой кислоты, необходимой для нейтрализации, несколько больший, чем уксусной кислоты. Кроме того, при использовании раствора аскорби-

новой кислоты при хранении растворы приобретают желтоватый оттенок. Известно [14], что в водных растворах аскорбиновая кислота неустойчива, особенно на свету и в присутствии

воздуха. Это делает предпочтительным использование уксусной кислоты для нейтрализации и стабилизации щелочных растворов гидролизата коллагена.

Таблица 2

**Молекулярно-массовые характеристики продуктов гидролиза коллагена через месяц после выделения**

Вид гидролиза	Стабилизирующий реагент	Характеристики продуктов гидролиза	
		Молекулярная масса, кДа	Коэффициент полидисперсности
Щелочной	Уксусная кислота	4.7	1.80
Щелочно-солевой	Уксусная кислота	4.7	2.01
	Аскорбиновая кислота	4.8	1.62
Ферментативный		~0.3*	1.03

\* – значение лежит в области предела обнаружения колонки.

Результаты анализа низкомолекулярного коллагена через месяц после выделения свидетельствуют о том, что значения ММХ практически не изменились: ММ продуктов щелочного и щелочно-солевого гидролиза коллагена незначительно снизились, а показатели полидисперсности увеличились. Эти данные свидетельствуют о хорошей стабильности ММХ при хранении в течение одного месяца. Кроме того, как видно из данных табл. 1 и 2, на качественные параметры образцов практически не оказывает влияние природа кислоты, используемой для нейтрализации и стабилизации щелочных растворов.

При использовании панкреатина для выделения низкомолекулярного коллагена получен продукт со значительно меньшей ММ (табл. 1), чем при использовании щелочных растворов, а через месяц в растворе обнаружены только фрагменты, состоящие преимущественно из 2–3 молекул аминокислот (ди- и трипептиды).

#### Выводы

1. Выделен низкомолекулярный коллаген в сравнимых условиях из шкуры рыбы методами щелочного, щелочно-солевого и ферментативного гидролиза.

2. Показано, что молекулярно-массовые характеристики гидролизата коллагена, полученного щелочным и щелочно-солевым способом, близки и имеют значения: молекулярная масса ~ 5 кДа, коэффициент полидисперсности 1.3–1.5.

3. Установлена высокая стабильность растворов гидролизата коллагена, полученного щелочным и щелочно-солевым способом, в течение месяца хранения.

4. Выявлены низкая молекулярная масса гидролизата коллагена, выделенного ферментативным гидролизом, в сравнении с таковым, экстрагированным в присутствии щелочей, и значительная деструкция его при хранении в течение месяца.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Максимова, Е. М. Разработка технологии утилизации белковых отходов методом ферментативного гидролиза / Е. М. Максимова // Вестник МГТУ. – 2006. – Т. 9, № 5. – С. 875–879.
2. Воробьев, В. И. Использование рыбного коллагена и продуктов его гидролиза / В. И. Воробьев // Известия КГТУ. – 2008. – № 13. – С. 55–58.
3. Пат. 2065444 РФ, МПК С 07 К 1/12. Способ получения белкового гидролизата / В. А. Кручинин, Н. А. Бунина, Г. П. Нечеснюк, Н. И. Кобешева, О. Л. Слапыгина, Т. Н. Труфанова, Н. В. Калинина, Б. С. Коломиец. – Заявл. 30.04.1993; опублик. 20.08.1996.
4. Зимон, А. Д. Коллоидная химия / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. – М.: АГАР, 2007. – 320 с.
5. Райх, Г. Коллаген: монография / Г. Райх. – М.: Легкая индустрия, 1969. – 326 с.
6. Characterization of acid- and pepsin-soluble collagens from spines and skulls of skipjack tuna (*Katsuwonus pelamis*) / Di Y. et al. // Chinese Journal of Natural Medicines. – 2014. – V. 12, № 9. – P. 712–720.
7. Пат. 2161976 РФ, МПК А 61 К 35/32. Способ получения коллагена из костной ткани / А. Ф. Панасюк, С. Ю. Иванов, Е. В. Ларионов, В. О. Левин, Д. А. Саващук. – Заявл. 21.04.2000; опублик. 20.01.2001.
8. Пащенко, В. Л. Разработка технологии функционального продукта с применением коллагенового гидролизата / В. Л. Пащенко, С. А. Сторублевцев // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 4 – С. 127–135.
9. Курбанова, М. Г. Биотехнология гидролизатов молочных белков для кормовой добавки / М. Г. Курбанова, Н. А. Генералова // Достижения науки и техники АПК. – 2011. – № 2. – С. 76–77.

10. Hashim, P. Isolation and Characterization of Collagen from Chicken Feet / P. Hashim, M. S. MohdRidzwan, J. Bakar // International Journal of Biological, Veterinary, Agricultural and Food Engineering. – 2014. – V. 8, № 3. – P. 238–242.

11. Evaluation of the antioxidant activity of collagen peptide additive extracted from cod skin / F. Liu et al. // Journal of Environmental Protection and Ecology. – 2012. – V. 13. – P. 1836–1841.

12. Заявка на пат. № 2014140300 РФ. Способ получения уксусной дисперсии высокомолекулярного рыбного коллагена / Л. Л. Семеньева, М. В. Астанина, Ю. Л. Кузнецова, Н. Б. Валетова, Е. В. Гераскина, О. А. Таранкова. – Заявл. 06.10.2014.

13. Гераскина, Е. В. Разработка подходов к экспресс-анализу коллагеновых белков с применением метода гель-проникающей хроматографии / Е. В. Гераскина [и др.] // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2014. – № 4. – С. 164–168.

14. Шнайдман, Л. О. Производство витаминов / Л. О. Шнайдман. – М.: Пищевая промышленность, 1973. – 439 с.

#### REFERENCES

1. Maksimova, E. M. Razrabotka tehnologii utilizacii belkovyh othodov metodom fermentativnogo gidroliza / E. M. Maksimova // Vestnik MGTU. – 2006. – Т. 9, № 5. – С. 875–879.

2. Vorobyev, V. I. Usage of fish collagen and products of its hydrolysis / V. I. Vorobyev // KSTU News. – 2008. – № 13. – С. 55–58.

3. Pat. 2065444 RF, MPK C 07 K 1/12. Sposob polucheniya belkovogo gidrolizata / V. A. Kruchinin, N. A. Bunina, G. P. Nechesnjuk, N. I. Kobesheva, O. L. Slapygina, T. N. Trufanova, N. V. Kalinina, B. S. Kolomic. – Zajavl. 30.04.1993; opubl. 20.08.1996.

4. Zimon, A. D. Kolloidnaja himija / A. D. Zimon, N. F. Leshhenko. – М.: AGAR, 2007. – 320 s.

5. Rajh, G. Kollagen: monografija / G. Rajh. – М.: Legkaja industrija, 1969. – 326 s.

6. Characterization of acid- and pepsin-soluble collagens from spines and skulls of skipjack tuna (*Katsuwonuspelamis*) / Di Y. et al. // Chinese Journal of Natural Medicines. – 2014. – V. 12, № 9. – P. 712–720.

7. Pat. 2161976 RF, MPK A 61 K 35/32. Sposob polucheniya kollagena iz kostnoj tkani / A. F. Panasjuk, S. Ju. Ivanov, E. V. Larionov, V. O. Levin, D. A. Savashhuk. – Zajavl. 21.04.2000; opubl. 20.01.2001.

8. Pashchenko, V. L. Working out of the functional product technology with the collagen hydrolyzate application / V. L. Pashchenko, S. A. Storublevtsev // Fundamental research. – 2011. – № 4 – S. 127–135.

9. Kurbanova, M. G. Biotechnology of milk protein hydrolyzates for feed additive / M. G. Kurbanova, N.A. Generalova // Achievements of Science and Technology of AIC. – 2011. – № 2. – S. 76–77.

10. Hashim, P. Isolation and Characterization of Collagen from Chicken Feet / P. Hashim, M. S. MohdRidzwan, J. Bakar // International Journal of Biological, Veterinary, Agricultural and Food Engineering. – 2014. – V. 8, № 3. – P. 238–242.

11. Evaluation of the antioxidant activity of collagen peptide additive extracted from cod skin / F. Liu et al. // Journal of Environmental Protection and Ecology. – 2012. – V. 13. – P. 1836–1841.

12. Заявка на пат. № 2014140300 РФ. Sposob polucheniya uksusnoj dispersii vysokomolekuljarnogo rybnogo kollagena / Semenycheva L. L., Astanina M. V., Kuznecova Ju. L., Valetova N. B., Geras'kina E. V., Tarankova O. A.. – Zajavl. 06.10.2014.

13. Development of approaches to express analysis of the collagen proteins using the methods of size exclusion chromatography / E. V. Geraskina et al. // Vestnik Nizhegorodskogo Universiteta im. N. I. Lobachevskogo. – 2014. – № 4 (1). – S. 164–168.

14. Shnajdman, L. O. Proizvodstvo vitaminov / L. O. Shnajdman. – М.: Pishhevaja promyshlennost', 1973. – 439 s.

*O. A. Tarankova, E. V. Geraskina, Yu. L. Kuznetsova, N. B. Valetova, L. L. Semenycheva*

#### WASTE OF FISH PRODUCTION AS A SOURCE OF MARINE COLLAGEN HYDROLYZATE

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod

**Abstract.** A comparative analysis of a number of ways to obtain low molecular collagen was held. The trout skin was used as an example. Its molecular weight characteristics and stability of obtained bio-oligomer solutions were investigated by size-exclusion chromatography.

**Keywords:** low molecular collagen, hydrolysis, bio-oligomers, size-exclusion chromatography.

УДК 667.6:541.8

*Н. П. Власова<sup>1</sup>, А. В. Костицын<sup>1</sup>, Е. А. Индейкин<sup>2</sup>*

#### ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СШИВАЮЩЕГО ОЛИГОМЕРА НА ОТВЕРЖДЕНИЕ ВОДОРАЗБАВЛЯЕМЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

<sup>1</sup>ЗАО «Научно-производственная компания ЯрЛИ»

<sup>2</sup>Ярославский государственный технический университет

E-mail: lab60\_3@yarli.ru

В результате реологических исследований установлен состав смеси соразтворителей для водоразбавляемой системы «полиэфир – сшивающий агент», установлены температурные режимы начала реакции отверждения, а также оценено влияние времени отверждения на глубину сшивки полиэфирных композиций.

**Ключевые слова:** полиэфирная композиция, сшивающие агенты, соразтворители, отверждение, физико-механические свойства.

В связи с ужесточением экологических требований все больше возрастает спрос на водоразбавляемые материалы. Насыщенные полиэфирные, благодаря большому разнообразию исходных мономеров с различной функциональностью и реакционной способностью, широко используются в качестве связующих в лакокрасочных материалах. Самостоятельно полиэфирные не способны давать твердые адгезированные пленки, однако применение их в комплексе со сшивающим олигомером позволяет получать покрытия с требуемым набором физико-механических свойств. В результате реакции поликонденсации насыщенного полиэфира с меламинаформальдегидным олигомером формируется трехмерная пространственная структура, придающая образующемуся полимерному слою свойства, зависящие от химической природы полиэфира и олигомера, их количества, функциональности, наличия или отсутствия катализатора, его природы. В композиции с аминаформальдегидными олигомерами насыщенные полиэфирные широко используются в составе лакокрасочных материалов для валковой окраски металла. Расширение ассортимента таких материалов, различающихся комплексом эксплуатационных свойств, возможно за счет варьирования типа сшивающего агента. Чаще всего в настоящее время в качестве сшивающего агента используется гексаметоксиметилмеламин, однако возможно применение бензогуанаминовых и гликолурилформальдегидных смол.

В работе рассматривается выбор состава смеси сорастворителей для водоразбавляемой системы «полиэфир – сшивающий агент», установлены температурные режимы начала реакции отверждения, а также оценено влияние времени отверждения на глубину сшивки полиэфирных композиций.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на основе полиэфира (КЧ=26,5 мгКОН/г, ГЧ=50 мгКОН/г) и меламинаформальдегидных смол: гексаметоксиметилмеламин (ГМММ), бензогуанаминовый олигомер (БГО) и гликолурилформальдегидная смола (ГУФО). В качестве катализатора использовали блокированный кислотный катализатор – п-толуолсульфокислота (п-ТСК). В качестве сорастворителей использовали: бутилдигликольацетат (БДГА), бутилцеллозольв (БЦ), бутилдигликоль (БДГ) и изопропиловый спирт.

По графикам зависимости вязкости от содержания воды оценивали эффективность сора-

створителей. Методом осцилляционной реологии с малой амплитудой определяли температуру отверждения полиэфирных композиций. Глубину сшивки свободных пленок изучали методом экстракции отвержденных пленок в аппарате Сокслета [1].

Полиэфирные композиции с различными сшивающими агентами наносились на алюминиевые пластины с помощью валкового аппликатора и отверждались при температурах, соответствующих температуре начала реакции в течение различного времени. Время отверждения фиксировали как разницу между общим временем нахождения алюминиевой пластины с покрытием в печи и временем, затраченным на разогрев металлической пластины до температуры начала реакции. Толщина всех покрытий находилась в диапазоне 17–22 мкм.

Полученные адгезированные пленки использовались для проведения гель-золь анализа, стойкости покрытий к истиранию в присутствии растворителя (МЭК-тест) [2]. С целью получения свободных пленок, композиции наносили на алюминиевые пластины со слоем поливинилиденфторида (ПВДФ) (толщина 30 мкм) для уменьшения адгезии.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью оценки эффективности сорастворителя были изучены кривые зависимости вязкости от содержания воды (рис. 1–3).

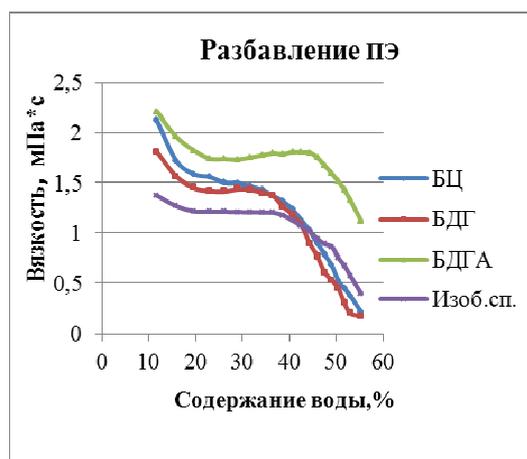


Рис. 1. Влияние разбавления водой на вязкость ПЭ

Из графиков видно, что для системы «полиэфир – сшивающий агент» эффективное снижение вязкости с увеличением воды происходит при использовании таких сорастворителей, как изобутиловый спирт, бутилцеллозольв, бутилдигликоль. Эти растворители отличаются по

степени летучести. Известно, что для формирования однородной пленки без дефектов в процессе быстрого термического отверждения необходимо наличие в системе смеси растворителей с разной степенью летучести [3]. Таким образом, для композиций «полиэфир – сшивающий агент» была выбрана смесь соразтворителей: изобутиловый спирт, БЦ, БДГ.

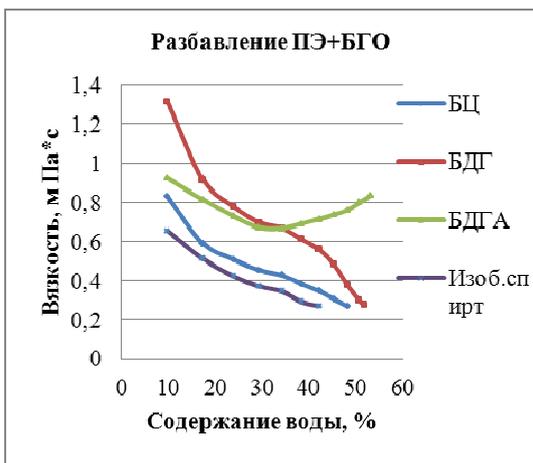


Рис. 2. Влияние разбавления водой на вязкость композиции ПЭ+ГММ

Реакция поликонденсации полиэфиров с меламиноформальдегидными олигомерами возмо-

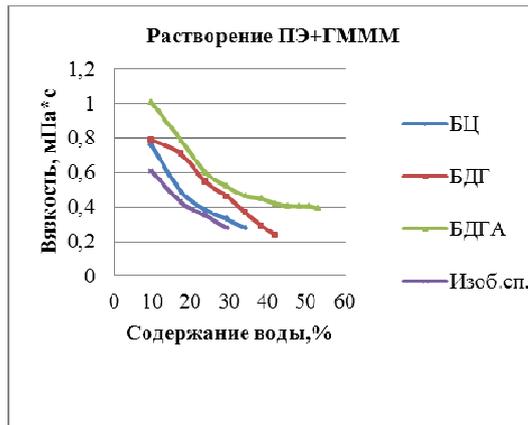


Рис. 3. Влияние разбавления водой на вязкость композиции ПЭ+БГО

жна только при температуре выше 100 °С, ускорить ее возможно путем добавления катализатора. Сшивающие агенты, в зависимости от их химической природы, функциональности обладают разной реакционной способностью. Оценить их реакционную способность позволяет метод осцилляционной реологии с малой амплитудой. По резкому нарастанию комплексной вязкости при увеличении температуры определяли температуру начала реакции отверждения. Результаты эксперимента представлены на рис. 4.

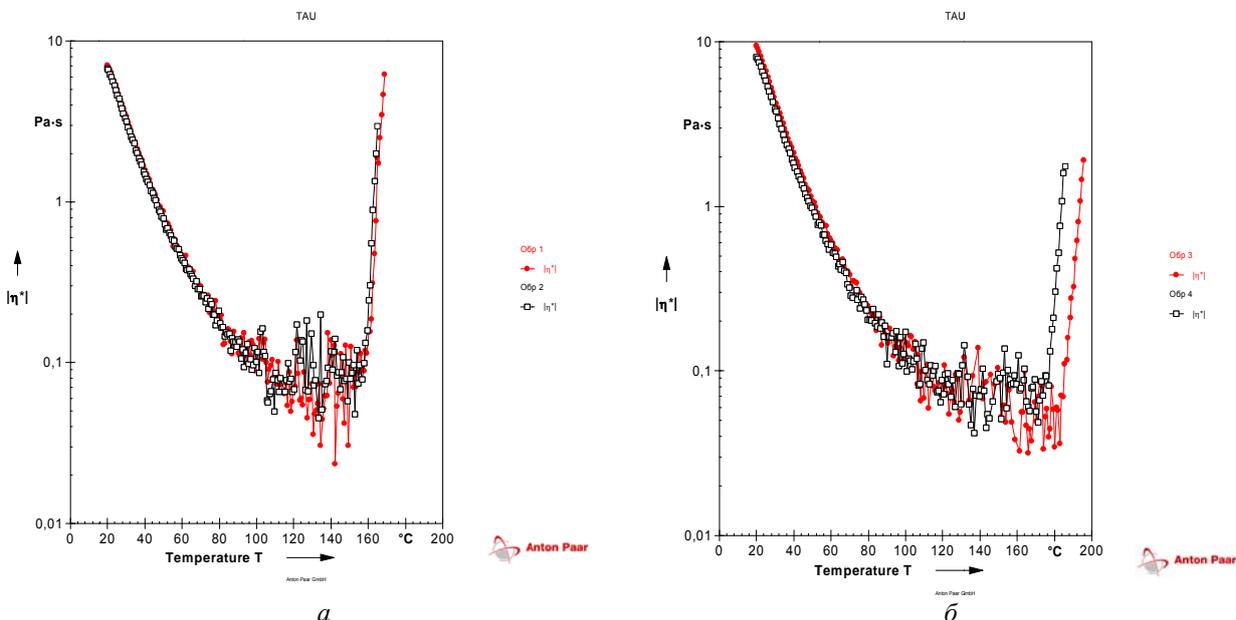


Рис. 4. Определение температуры начала реакции сшивки полиэфира с ГМММ (а) и с БГО (б). Образец 1,3 – без катализатора; образец 2,4 – с катализатором

При повышении температуры вязкость системы снижается, затем при определенной тем-

пературе начинается реакция между полиэфирной смолой и отвердителем. При этом начина-

ется образование трехмерной сетки, что сказывается на увеличении комплексной вязкости. Применение данного метода позволяет зарегистрировать самое начало реакции и остановить эксперимент до момента гелеобразования. Как видно из рис. 4, ГМММ (начало реакции отверждения происходит при температуре 160 °С) является более реакционноспособным олигомером по сравнению с БГО (начало реакции при 185 °С) и ГУФО (реакция начинается при температуре выше 200 °С). п-ТСК не влияет (рис. 4, а) на скорость протекания реакции или влияет незначительно (рис. 4, б). Это связано, главным образом, с наличием в полиэфире карбоксильных групп, которые катализируют протекание реакции поликонденсации. Учитывая, что меламиноформальдегидные олигомеры склонны к реакции соконденсации, использование катализаторов в исследуемых системах не является целесообразным.

Данные гель-золь анализа свободных полимерных пленок, полученных при использовании различных сшивающих агентов, представлены в таблице.

Содержание гель-фракции композиций «полиэфир – сшивающий агент»

Состав композиции	Содержание сшивающего агента	Время отверждения			
		5мин	10мин	15мин	
ПЭ+ГМММ	10	85,59	86,97	87,15	
	20	89,12	90,04	90,38	
	30	87,1	88,94	89,33	
		5мин	7мин	10мин	14мин
ПЭ+БГО	10	81,35	83,86	85,95	87,27
	20	87,74	88,93	90,17	92,33
	30	83,03	86,48	88,88	90,51

Из представленных данных следует, что даже при отсутствии катализатора в полиэфирных композициях достигается высокая глубина сшивки. Оптимального отверждения можно достичь при 20 %-ном содержании сшивающего агента. Композиция с ГМММ уже после 5 мин отверждения имеет высокую степень сшивки, дальнейшее увеличение времени сушки увели-

чивает содержание гель-фракции незначительно. В лаковом покрытии, отвержденном БГО после 5 мин отверждения, также достигается высокая степень сшивки, однако дальнейшее отверждение повышает содержание гель-фракции на 4–6 %. Данные содержания гель-фракции хорошо коррелировались со стойкостью покрытия к истиранию метилэтилкетонами температурой стеклования.

Выводы

В результате реологических исследований определены температуры начала реакции отверждения комплекса «полиэфир – сшивающий агент» и подобрана смесь соразработителей для водоразбавляемых материалов. Установлено, что полиэфирным композициям с гексаметоксиметилмеламином для начала процесса отверждения требуется температура на 15 °С ниже, чем для композиций с бензогуанаминовым олигомером, а для комплекса с гликолурилформальдегидным олигомером отверждение затруднительно и требует более высоких температур. По содержанию гель-фракции, которое хорошо коррелирует с температурой стеклования отвержденных композиций, оценено влияние времени отверждения на глубину сшивки полиэфирных композиций и рекомендовано оптимальное соотношение «полиэфир – сшивающий олигомер» композиций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Карякина, М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
2. EN 13523-11:2004 European Standards for Coil Coated Metals Test Methods. – Part 11: Resistance to solvents (rubbing test).
3. Дринберг, С. А. Растворители для лакокрасочных материалов / С. А. Дринберг, Э. Ф. Ицко. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2003. – 216 с.

REFERENCES

1. Karyakina, M. I. Ispytanie lakokrasochnykh materialov i pokrytity. M.: Himiya, 1988. – 272 s.
2. EN 13523-11:2004 European Standards for Coil Coated Metals Test Methods. – Part 11: Resistance to solvents (rubbing test).
3. Drinberg, S. A. Rastvoriteli dlya lakokrasochnykh materialov / S. A. Drinberg, E. F. Itsko. – SPb: HIMIZDAT, 2003. – 216 s.

*N. P. Vlasova<sup>1</sup>, A. V. Kostitsyn<sup>1</sup>, E. A. Indeykin<sup>2</sup>*

## INFLUENCE OF THE NATURE OF THE CROSS-LINKING OLIGOMER ON HARDENING OF WATER DELUTED POLYESTER COMPOSITIONS

<sup>1</sup>YarLI, Russia

<sup>2</sup>Yaroslavl State Technical University, Russia

**Abstract.** As a result of rheological researches the composition of co-solvents mix for water deluting system polyester /cross-linking agent is established. Temperature of beginning of reaction of hardening is determined, and also influence of time of the hardening on depth of the cross-linking of polyester compositions is estimated.

**Keywords:** polyester composition, cross-linking agents, co-solvents, hardening, physicomachanical properties.

УДК: 665:678.7-13

*Ю. О. Маткивская, Е. П. Чухманов, Т. И. Лиогоньякая,  
А. А. Мойкин, Л. Л. Семенычева*

## СОПОЛИМЕРЫ БУТИЛАКРИЛАТА И СТИРОЛА КАК МОДИФИКАТОРЫ ВЯЗКОСТИ ДИОКТИЛСЕБАЦИНАТА\*

ННГУ им. Н. И. Лобачевского

E-mail: yulia-univer@mail.ru

Получены сополимеры стирола и бутилакрилата в условиях радикального инициирования по оригинальным методикам. В растворе диоктилсебацината – синтетической основе смазочных масел – при концентрации 5 % сополимеры бутилакрилата и стирола позволяют повысить кинематическую вязкость раствора и проявляют высокую устойчивость к механической деструкции в сравнении с импортным аналогом «Viscorlex<sup>®</sup> 12-310». Приведены условия синтеза сополимеров и их молекулярно-массовые характеристики. Представлены данные о составе сополимеров, полученные с использованием методов ИК- и ЯМР-спектроскопии.

**Ключевые слова:** бутилакрилат, стирол, сополимеры, диоктилсебацинат, модификаторы вязкости, механическая деструкция.

Низкомолекулярные и олигомерные полимеры алкил(мет)акрилатов являются известными модификаторами вязкости (МВ) смазочных минеральных и синтетических масел [1]. Ранее было показано [2, 3], что их сополимеры с винилалкиловыми эфирами, полученные с использованием метода компенсационной сополимеризации (КП), также являются хорошими загустителями смазочных масел, при этом обладают высокой устойчивостью к механической деструкции. Авторы связывают эту особенность сополимеров с преимущественно чередующимся их строением, которое свойственно при КП сополимерам паралкил(мет)акрилат – винилбутиловый эфир. В отличие от указанных мономерных пар, в случае бутилакрилата (БА) со стиролом (Ст) происходит образование чередующегося сополимера при полимеризации из мономерной смеси [4], что связано с близкими значениями относительных активностей этих мономеров.

Целью данной работы явилось получение сополимеров БА и Ст, растворимых в диоктилсебацинате (ДОС) – синтетической основе для смазочных масел, а также устойчивых к механической деструкции в растворе. Основными задачами стали: подбор условий синтеза однородных по составу сополимеров, установление состава и строения макромолекул с применением методов ИК- и ЯМР-спектроскопии, определение молекулярно-массовых характеристик, а также исследование растворимости сополимеров в ДОС, их загущающей способности и стабильности растворов к механической деструкции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие БА (SigmaAldrich, CASN: 141-32-2), Ст (SigmaAldrich, CASN: 100-42-5) и 2,2'-диметил-2,2'-азодипропанонитрил (ДАК) (SigmaAldrich, CASN: 100-42-5).

© Маткивская Ю. О., Чухманов Е. П., Лиогоньякая Т. И., Мойкин А. А., Семенычева Л. Л., 2015

\*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (задание № 2014/134, соглашение от 27 августа 2013 г. № 02.В.49.21.0003 между МОН РФ и ННГУ) с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (проект RFMEFI59414X0005).

Полимеризацию проводили по методике [3]. Синтез сополимеров: БА-Ст при количественном соотношении сомономеров 1:1, 8:1, 1:8, соответственно, в среде гептана и толуола (1:3 по объему). Дозирование одного из мономеров осуществляли в течение 30 мин, затем смесь перемешивали еще 2 часа. Толуол использован в качестве растворителя образующегося сополимера, а гептан для поддержания температуры синтеза. Сополимеры из мономерной смеси получали в тех же условиях, перемешивая смесь в течение 2,5 часа.

Полученные образцы сополимеров сушили до постоянного веса при давлении  $10^{-2}$  МПа и определяли их состав и строение:

- методом гравиметрического контроля;
- методом ИК-спектроскопии, исследования проводили по методике, описанной в работе [6]. Состав сополимера определяли с применением градуировочного графика по площади характеристического пика при  $1727\text{ см}^{-1}$  для карбонильной группы (доля БА);

- методом ЯМР-спектроскопии на оборудовании и в условиях, аналогичных [3]. Состав сополимера определяли на основании площадей пиков, соответствующих сигналам от протонов фенильной и  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  группы, по методике, предложенной в работе [5].

Определение молекулярно-массовых характеристик (ММХ) проводили методом гельпроникающей хроматографии (ГПХ) по методике, описанной в работе [3].

Испытания загущающих свойств синтезированных полимеров проводили в ДОС (Sigma-

Aldrich CAS N:122-62-3) в соответствии с ГОСТ 33-2000 при концентрации полимера в масле 5,0 % масс., механическую стабильность полимера оценивали по методу ГОСТ 6794-75.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения сополимеров БА со Ст использовали классический способ полимеризации из мономерной смеси в сравнении с КП при дозировании БА к Ст и Ст к БА на начальных конверсиях с целью подавления высокой скорости процесса за счет гель-эффекта. Процессы проводили в сравнимых условиях до конверсии  $\sim 40\%$ . Для полученных образцов определяли ММХ и состав методами ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Оказалось, что сополимеры, полученные с применением КП при эквивалентном соотношении мономеров как при дозировании БА к Ст, так и Ст к БА, на любой конверсии имеют близкий состав, совпадающий с составом сополимера, полученного из мономерной смеси. В табл. 1 представлены результаты анализа на конверсии  $\sim 40\%$ . Анализ ММХ полученных КП сополимеров показал, что кривые молекулярно-массового распределения (ММР) унимодальны и мало различаются для всех приведенных примеров, сополимеры характеризуются невысокими значениями молекулярных масс (ММ) и относительно узким ММР. Именно такие ММХ наиболее приемлемы для полимеров – МВ. Как и предполагалось, ММ сополимера, синтезированного из мономерной смеси выше, что, вероятнее всего, связано с гель-эффектом, особенно характерным для БА.

Таблица 1

Данные о составе сополимеров БА-Ст при эквивалентном соотношении мономеров

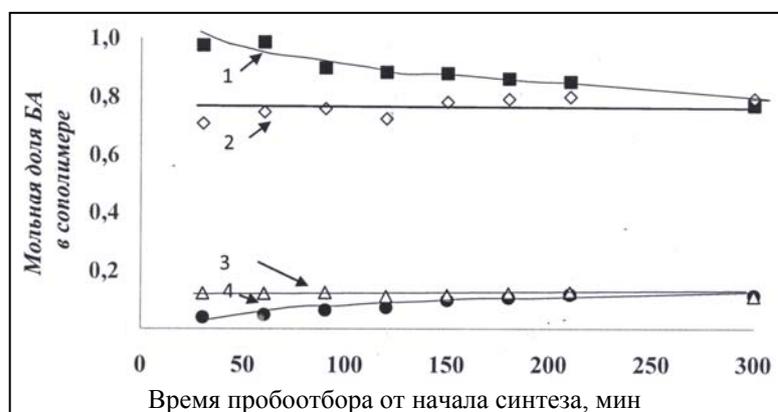
№ п/п	В колбе	В дозаторе	Содержание БА (мол. %) по данным		Mw, кДа	Mn, кДа	Mw/Mn
			ИК	ЯМР			
1	БА	Ст	47–49	47	28,3	15,0	1,9
2	Ст	БА	52–54	54	27,9	13,0	1,8
3	Из мономерной смеси		47-49	51	30,2	16,3	1,9

Представляло интерес провести исследования характера изменения состава сополимеров БА-Ст при КП и из мономерной смеси при значительном избытке одного из мономеров. На рисунке представлена зависимость изменения состава сополимера от времени процесса по мере протекания процесса сополимеризации. Видно, что в случае большого избытка Ст при дозировании

БА при КП состав сополимера не меняется во времени, то есть образуется композиционно-однородный сополимер. При таком же соотношении стирола к БА из мономерной смеси наблюдается нарастание содержания БА в сополимере, что соответствует представлениям радикальной полимеризации для пары БА-Ст [4]. Иная зависимость состава сополимера от времени

процесса наблюдается при избытке БА: при дозировании Ст к избытку БА полимер заметно обогащен БА в начале процесса в сравнении с моно-

мерной смесью, а при сополимеризации из мономерной смеси происходит образование сополимера практически неизменного состава.



Данные о составе сополимеров БА-Ст в избытке одного из мономеров:

1 – дозирование Ст к БА в мольном соотношении 1:8; 2 – синтез из мономерной смеси Ст-БА при мольном соотношении 1:8; 3 – дозирование БА к Ст в мольном соотношении 1:8; 4 – синтез из мономерной смеси БА-Ст при мольном соотношении 1:8

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров, полученных в избытке одного из мономеров пары БА-Ст, приведены в табл. 2. Представленные данные свидетельствуют о том, что более однородный по ММ сополимер БА-Ст получается при компенсационной сополи-

меризации:  $M_w/M_n = 2,2-2,5$ , величины значительно меньше, чем для процесса из мономерной смеси: 2,8–3,5. Кроме того, во всех примерах в избытке Ст образуется сополимер с несколько большей ММ.

Таблица 2

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров БА-Ст в избытке одного из мономеров

№ п/п	В колбе	В дозаторе	Время дозирования, мин	Мольное соотношение БА:Ст	Mw, кДа	Mn, кДа	Mw/Mn
1	БА	Ст	120	8:1	31,8	14,2	2,2
2	Ст	БА	120	1:8	53,2	21,1	2,5
3	Мономерная смесь		–	8:1	25,8	9,1	2,8
4	Мономерная смесь		–	1:8	68,4	19,4	3,5

Сополимеры БА-Ст хорошо растворимы в ДОС и были испытаны как МВ. С этой целью исследовали кинематическую вязкость растворов сополимеров в ДОС при 50 °С, а также подвергали растворы ультразвуковой обработке по специальной методике, моделируя условия механической деструкции [6]. Результаты испыта-

ний представлены в табл. 3 в сравнении с промышленной присадкой «Viscoplex® 12-310», имеющей близкую ММ. Из представленных данных видно, что по загущающей способности новые сополимеры близки к промышленной присадке, однако по устойчивости к механической деструкции превосходят ее.

Таблица 3

Результаты испытаний растворов сополимеров в ДОС (5 масс. %) по устойчивости к механической деструкции

№ п/п	Образец	Вязкость при 50 °С, сСт		Степень деструкции, %
		до УЗ	после УЗ	
1	–	3,230	–	–
2	БА-Ст (из мономерной смеси 1:1)	13,571	13,167	3,0
3	БА-Ст (дозирование БА 1:1)	13,569	13,214	2,6
4	БА-Ст (дозирование Ст 1:1)	13,596	13,092	3,7
5	БА-Ст (дозирование Ст 1:8)	17,727	16,643	3,6
6	БА-Ст (дозирование БА 1:8)	12,041	11,607	6,1
7	Viscoplex® 12-310	13,034	12,142	6,8

## Выводы

1. Подобраны условия для синтеза композиционно-однородных сополимеров бутилакрилат-стирол.

2. Сополимеры бутилакрилата со стиролом испытаны в качестве модификаторов вязкости диоктилсебацата. Установлено, что они имеют высокую устойчивость к механической деформации.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бадыштова, К. М. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение / К. М. Бадыштова, Я. А. Берштадт, Ш. К. Богданов ; под ред. В. М. Школьников. – М.: Техинформ, 1999. – 596 с.
2. Семенычева, Л. Л. Особенности синтеза сополимера бутилакрилата с винил-н-бутиловым эфиром для получения эффективной загущающей присадки к маслам / Л. Л. Семенычева [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 9. – С. 1542–1545.
3. Гераскина, Е. В. Модификаторы вязкости на основе сополимеров винилизобутилового эфира для смазочных масел / Е. В. Гераскина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, № 11. – С. 1609–1614.
4. Оудиан, Дж. Основы химии полимеров / Дж. Оудиан. – М.: Мир, 1974. – 614 с.
5. Ziaee, F. Kinetic Investigation and Characterization of

Styrene-Butyl Acrylate Solution Copolymerization / F. Ziaee, M. Nekoomanesh // Iranian Polymer Journal. – 1999. – V. 8, № 2. – P. 83–90.

6. Daraboina, N. Kinetics of the ultrasonic degradation of poly (alkyl methacrylates) / N. Daraboina, G. Madras // Ultrasonics Sonochemistry. – 2009. – V. 16. – P. 273–279.

## REFERENCES

1. Badyshtova, K. M. Topлива, smazochnye materialy, technicheskie zhidkosti. Assortiment i primeneniye / K. M. Badyshtova, Ya. A. Bershtadt, Sh.K. Bogdanov ; pod red. V.M. Shkolnikova. – M.: Texinform, 1999. – 596 s.
2. Properties synthesis butylacrylate copolymer with vinyl n-butyl ether to obtain an effective gelling additive for oils / L.L. Semenycheva [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – V. 82, № 9. – P. 1644–1647.
3. Modifikatory vyazkosti na osnove sopolimerov vinilizobutilovogo efira dlya smazochnyx masel / E.V. Geraskina [i dr.] // Zhurnal prikladnoj khimii. – 2014. – T. 87, № 11. – S. 1609–1614.
4. Oudian, Dzh. Osnovy khimii polimerov / Dzh. Oudian. – M.: MIR, 1974. – 614 s.
5. Ziaee, F. Kinetic Investigation and Characterization of Styrene-Butyl Acrylate Solution Copolymerization / F. Ziaee, M. Nekoomanesh// Iranian Polymer Journal. – 1999. – V. 8, № 2. – P. 83–90.
6. Daraboina, N. Kinetics of the ultrasonic degradation of poly (alkyl methacrylates) / N. Daraboina, G. Madras // Ultrasonics Sonochemistry. – 2009. – V. 16. – P. 273–279.

*Yu. O. Matkivskaya, E. P. Chuhmanov, T. I. Liogon'kaya,  
A. A. Moikin, L. L. Semenycheva*

**COPOLYMERS OF BUTYL ACRYLATE AND STYRENE  
AS VISCOSITY MODIFIERS OF DIOCTYL SEBACATE**

**N. I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod**

**Abstract.** The copolymers of styrene and butyl acrylate were obtained in the radical initiation conditions by original methods. In a solution of dioctylsebacate - synthetic based lubricants – at a concentration of 5 % the copolymers of butyl acrylate and styrene can improve the kinematic viscosity of solutions and show a high resistance to mechanical degradation as compared to similar imported Viscoplex® 12–310. The conditions of synthesis of the copolymers and their molecular weight characteristics were shown. The data of the composition of the copolymers obtained using the methods of IR and NMR spectroscopy.

**Keywords:** Butyl acrylate, styrene copolymers, dioctylsebacate, viscosity modifiers, mechanical destruction.

УДК 678: 68.017 + 621.319.2

*Е. Н. Мочалова, Н. А. Лимаренко, М. Ф. Галиханов, Р. Я. Дебердеев*

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОТВЕРДИТЕЛЯ И ПОЛЯРИЗАЦИИ  
НА ТВЕРДОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИОЛИГОМЕРА DER-331**

**ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»**

E-mail: tppkml@kstu.ru

В работе исследовано влияние соотношения «олигомер – отвердитель» и процесса поляризации на твердость по Шору композитов на основе олигомера DER-331.

**Ключевые слова:** композиты, эпоксидный олигомер DER-331, твердость по Шору, поляризация.

Традиционными и достаточно изученными способами модификации структуры и свойств полимерных композитов на основе промышленно-выпускаемых олигомеров являются как введение модификаторов, так и использование в составе эпоксидных композиций отвердителей различного строения. Модификация структуры трехмерной полимерной матрицы введением эластифицирующих компонентов (модификаторов и отвердителей различного строения) и изменением их соотношения в составе композиции исследованы достаточно хорошо [1–3]. Поляризацию в постоянном электрическом поле можно отнести к одному из новых путей модификации традиционно используемых материалов (в частности, эпоксидных) [4–9], причем в последнее время ее совмещают с процессом синтеза (отверждения) терморезактивных полимеров [7–9]. При этом получают материалы с высокими и стабильными электретыными характеристиками, которые являются очень перспективными. Актуальность их получения обусловлена широким спектром их применения в различных областях техники и технологии [10–12]. На данный момент электретыный эффект и физико-механические свойства поляризованных сетчатых композитов исследованы недостаточно.

Целью настоящей работы было изучение физико-механических характеристик (твердости по Шору) эпоксидных композитов, полученных при совмещении модификации структуры трехмерной полимерной матрицы (изменением соотношения основного олигомера и отвердителя) с физической модификацией (обработкой в постоянном электрическом поле) в процессе отверждения.

В качестве объектов исследования были выбраны материалы на основе эпоксидианового олигомера DER-331 (The Dow Chemical Company) и отвердителя – алифатического амина диэтилентриамин (ДЭТА). Основные характеристики объектов исследования приведены в работе [9].

Для проведения исследований были получены неполяризованные и поляризованные (термоэлектреты) композиты на основе эпоксидного олигомера DER-331. Термоэлектреты получали в процессе совмещения синтеза полимера с поляризацией в постоянном электрическом поле в течение 2 часов с последующим охлаждением в поле в течение 30 минут; напряжение поляризации во всех опытах состав-

ляло 5 кВ, температуру поляризации и отверждения варьировали от 90 до 120 °С. Принципиальная схема установки для приготовления термоэлектретов изображена на рис. 1. Неполяризованные образцы получали в аналогичных условиях без подключения к источнику напряжения.

Параметры электростатического поля композитов (потенциала поверхности  $V_э$ , эффективной поверхностной плотности заряда  $\sigma_{эф}$  и напряженности электростатического поля  $E$ ) измеряли методом периодического экранирования приемного электрода при помощи измерителя параметров электростатического поля марки ИПЭП-1.

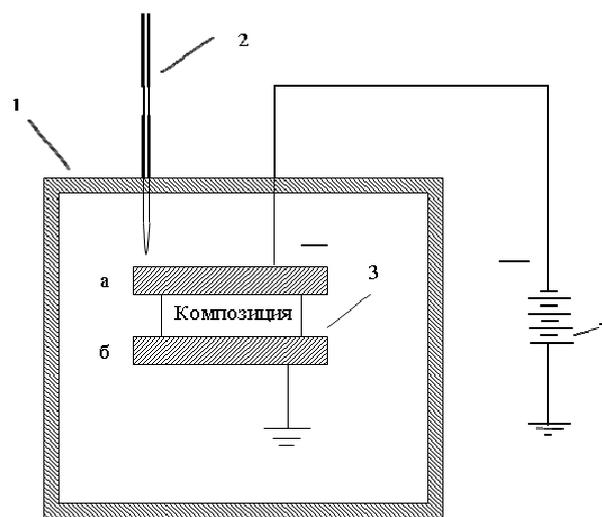


Рис. 1. Установка для изготовления термоэлектретов: 1 – термошкаф; 2 – термометр; 3 – металлическая форма, состоящая из двух плоских электродов (а – верхний электрод, б – нижний электрод); 4 – источник высокого напряжения

Твердость по Шору D поляризованных и неполяризованных композитов на основе эпоксидолигомера DER-331 с различным содержанием аминного отвердителя ДЭТА определяли в соответствии с ГОСТ 24621-91 [13]. За результат испытания (твердость по Шору) принимали среднее значение пяти измерений твердости в разных местах поверхности образца на расстоянии не менее 6 мм от точки предыдущего измерения.

Известно [10–12], что электретыные свойства полимерных материалов изменяются в процессе хранения – в первые сутки идет значительный спад  $V_э$ ,  $\sigma_{эф}$ ,  $E$  и других характеристик, и на 10–15 сутки значения стабилизируются на определенном уровне. Для исследуемых композитов значения электретыных свойств в фазе стабилизации заряда приведены в таблице.

Используя различные соотношения отвердителя в составе композиции, можно предположить, что с увеличением содержания отвердителя возрастает количество функциональных групп, способных участвовать в процессах поляризации с участием дипольно-сегментальных фрагментов под действием поляризующего поля. Для проведения этих исследований содержание отвердителя ДЭТА в составе композиции варьировали от 7 до 15 массовых %, что соответствует недостатку отвердителя, стехиометрическому соотношению и избытку отвердителя по отношению к эпоксидному олигомеру.

**Электретные характеристики полимерных композитов на основе олигомера DER-331 при отверждении различным количеством ДЭТА на 60-е сутки хранения**

Содержание отвердителя ДЭТА в составе эпоксидного композита, % массовые	$V_s$ , кВ	$\sigma_{эф}$ , мкКл/м <sup>2</sup>	$E$ , кВ/м
7	0,1	0,11	6,7
10	0,13	0,14	8,5
12	0,075	0,056	4,3
15	0,056	0,325	3,7

Как видно из таблицы, максимальные значения электретных характеристик (потенциала поверхности  $V_s$  (0,13 кВ), эффективной поверхностной плотности заряда  $\sigma_{эф}$  (0,14 мкКл/м<sup>2</sup>) и напряженности электростатического поля  $E$  (8,5 кВ/м)) соответствуют стехиометрическому содержанию отвердителя (10 массовых %), при недостатке и избытке отвердителя электретные характеристики снижаются. Недостаток и избыток отвердителя ДЭТА при получении композита на основе эпоксиолигомера DER-331 соответствует снижению эффективной плотности сшивки пространственной сетки по сравнению со стехиометрическим соотношением отвердителя.

При изменении соотношения «олигомер – отвердитель» происходит и изменение механических свойств композитов. Так, при увеличении содержания отвердителя ДЭТА в составе композита происходит увеличение твердости по Шору D с 68 до 80 усл. ед. (рис. 2). Это вполне логично и объясняется увеличением частоты пространственной сетки.

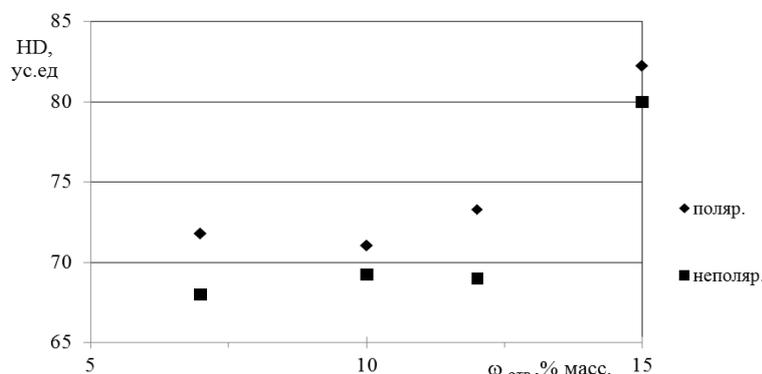


Рис. 2. Твердость по Шору D для поляризованных и неполяризованных композитов на основе эпоксиолигомера DER-331 в зависимости от содержания отвердителя ДЭТА

Поляризация композитов приводит к увеличению их значений твердости по Шору D. Более высокие значения твердости по Шору для поляризованных композитов могут быть объяснены дополнительной ориентацией полярных групп, происходящей при поляризации образцов, и в связи с этим более плотной сеткой физических связей, приводящей к увеличению твердости поляризованных образцов по сравнению с неполяризованными. Увеличение прочностных свойств полимерных материалов при переводе их в электретное состояние наблюдали и ранее [14, 15].

Видно, что прямая зависимость твердости от содержания отвердителя наблюдается и для по-

ляризованных образцов – при увеличении количества ДЭТА в составе композита значения твердости возрастают с 72 до 82 усл. ед. (рис. 2).

Эпоксидные полимеры относятся к полярным материалам, поэтому дипольная поляризация играет важную роль в релаксационном диэлектрическом спектре. В таких полимерах постоянное электрическое поле оказывает ориентирующее влияние на полярные группы, содержащиеся в молекулах олигомеров и отвердителей. В структуре узла полимерной матрицы (рис. 3) носителями положительных зарядов, вероятнее всего, являются атомы водорода, соседствующие с аминогруппами; а носителями отрицательных зарядов – ОН-группы.

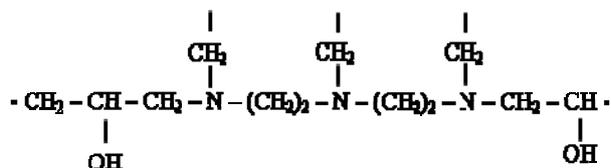


Рис. 3. Схематическое изображение узла полимерной матрицы композита на основе олигомера DER-331, отвержденного отвердителем ДЭТА

Структура полимерной матрицы, формирующейся в процессе отверждения, фиксируется трехмерной сеткой химических связей, в результате носители зарядов оказываются замороженными в структуре сетчатого продукта отверждения.

Было показано [8, 9], что свойства электретьных эпоксидных композитов определяются также и технологическими параметрами одновременных отверждения и поляризации – временем, температурой, напряжением постоянного поля и т. д. На рис. 4 приведено изменение твердости по Шору D для поляризованных и неполяризованных

ных композитов на основе эпоксидного олигомера DER-331, отвержденных стехиометрическим количеством ДЭТА, в зависимости от температуры одновременных поляризации и отверждения.

Как видно из рисунка, с ростом температуры одновременных поляризации и отверждения происходит увеличение твердости по Шору D как для поляризованных (с 71 до 84 усл. ед.), так и для неполяризованных (с 70 до 81 усл. ед.) композитов. При увеличении температуры отверждения и поляризации с 90 до 120 °C происходит увеличение частоты пространственной сетки трехмерной полимерной матрицы, чем и можно объяснить увеличение твердости по Шору. Более высокие значения твердости, соответствующие поляризованным композитам, связаны, вероятнее всего, с ориентацией полярных групп, имеющих достаточную подвижность при высоких температурах, что приводит к образованию большого количества физических связей, возникающих в процессе поляризации.

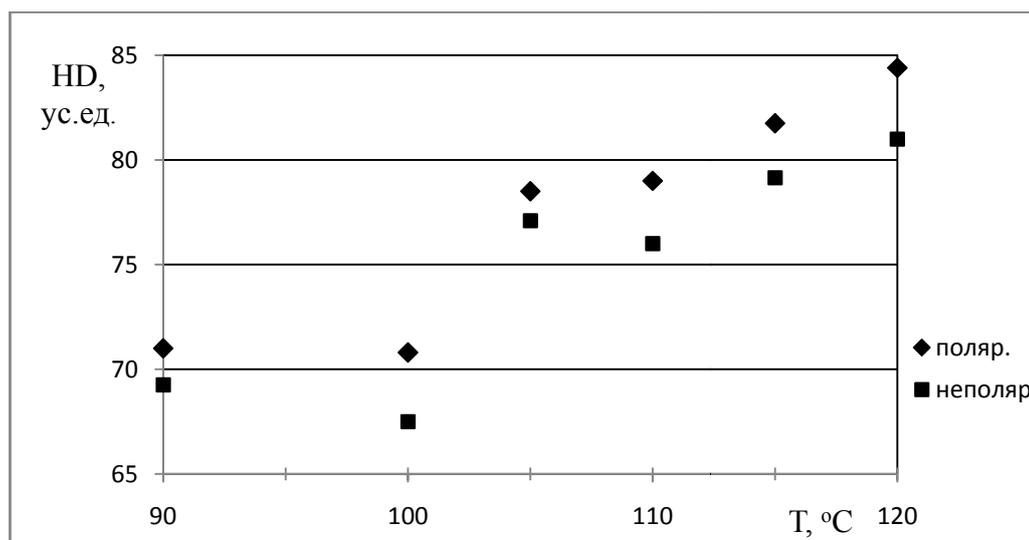


Рис. 4. Твердость по Шору D для поляризованных и неполяризованных композитов на основе эпоксидного олигомера DER-331, отвержденных стехиометрическим количеством ДЭТА, в зависимости от температуры одновременных поляризации и отверждения

Таким образом, варьируя соотношение исходных реагентов (олигомеров, отвердителей) и изменяя условия формирования пространственной структуры сетчатого полимера (изменение температуры, наложение постоянного электрического поля) можно регулировать структуру и электретьные и механические свойства получаемых композитов.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Иржак, В. И. Структурные аспекты формирования сетчатых полимеров при отверждении олигомерных систем / В. И. Иржак, С. М. Межиковский // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, № 2. – С. 176–206.

2. Чеботарева, Е. Г. Современные тенденции модификации эпоксидных полимеров / Е. Г. Чеботарева, Л. Ю. Огрель // Фундаментальные исследования. – 2008. – № 4. – С. 102–104.

3. Мочалова, Е. Н. Исследование влияния частоты пространственной сетки на физико-механические и адгезионные свойства модифицированных эпоксиаминных композитов / Е. Н. Мочалова, Р. М. Гарипов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – Т. 14, № 14. – С. 205–210.

4. d'Almeida, J. R. M. Thermal Diffusivity of an Epoxy System as a Function of the Hardener Content / J.R.M. d'Almeida, N. Cella, S.N. Monteiro, L.C.M. Miranda // Journal of Applied Polymer Science. – 1998. – Vol. 69. – P. 1335–1341.

5. Balakina, M. Yu. Modeling of epoxy oligomers with nonlinear optical chromophores in the main chain: molecular

dynamics and quantum chemical study / M.Yu. Balakina, O.D. Fominykh, F. Rua, V Branchadell // Int. J. of Quantum Chemistry. – 2007. – № 107. – P. 2398–2406.

6. Студенцов, В. Н. Полимерные электреты на основе реактопластов / В. Н. Студенцов, Р. В. Левин // Композит – 2004: докл. междунар. конф. – Саратов, 2004. – С. 254–256.

7. Студенцов, В. Н. Отверждение и применение материалов на основе смеси трех различных термореактивных смол / В. Н. Студенцов, Е. А. Скудаев, Р. В. Левин // Пластические массы. – 2013. – № 4. – С. 30–33.

8. Мочалова, Е. Н. Исследование электретных характеристик эпоксидных композитов на основе смолы DER-331 с различным содержанием отвердителя / Е. Н. Мочалова, Н. А. Лимаренко, Р. Я. Дебердеев // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 21. – С. 178–180.

9. Мочалова, Е. Н. Исследование влияния модификации эпоксидного олигомера DER-331 различными отвердителями на электретные характеристики сетчатых композитов / Е. Н. Мочалова, Н. А. Лимаренко, М. Ф. Галиханов, Р. Я. Дебердеев // Дизайн. Материалы. Технология. – 2014. – № 4 (34). – С. 60–64.

10. Горюховатский, Ю. А. Электретный эффект и его применение / Ю. А. Горюховатский // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 8. – С. 92–98.

11. Пинчук, Л. С. Электретные материалы в машиностроении / Л. С. Пинчук, В. А. Гольдаде. – Гомель: Инфотрибо, 1998. – 288 с.

12. Yovcheva, T. Corona charging of synthetic polymer films. – New York: Nova Science Publishers Inc, 2010. – 60 p.

13. ГОСТ 24621-91. Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору). – Взамен ГОСТ 24621-81. – М., 1991. – 9 с.

14. Вертячих, И. М. Свойства полимерных электретных материалов, сформированных в контакте с разнородными металлами / И. М. Вертячих, Ю. И. Воронежцев, В. А. Гольдаде, Л. С. Пинчук // Пласт. массы. – 1986. – № 3. – С. 30–32.

15. Перепелкина, А. А. Влияние термической обработки и электрофизического воздействия на сопротивление продавливанию целлюлозно-бумажного материала / А. А. Перепелкина, М. Ф. Галиханов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 7. – С. 113–114.

#### REFERENCES

1. Irzhak, V. I. Structural aspects of the formation of polymer networks when cured oligomer systems / V. I. Irzhak, S. M. Mezhevikovskii // Russian Chemical Reviews. – 2009. – V. 78, № 2. – P. 176–206.

2. Chebotareva, E. G. Trends modification epoxy resin / E.G.Chebotareva, L.Y. Ogrel // Fundamental Research (Fundamentalnie issledovaniya). – 2008. – № 4. – P. 102–104.

3. Mochalova, E. N. Investigation of the effect of the spatial net frequency on physical, mechanical and adhesive properties of modified epoxy-amine composites / E. N. Mochalova, R. M. Garipov // Herald of Kazan technological university. – 2011. – № 14. – P. 205–210.

4. d'Almeida, J.R.M. Thermal Diffusivity of an Epoxy System as a Function of the Hardener Content / J.R.M. d'Almeida, N. Cella, S. N. Monteiro, L. C. M. Miranda // Journal of Applied Polymer Science. – 1998. – Vol. 69. – P. 1335–1341.

5. Balakina, M. Yu. Modeling of epoxy oligomers with nonlinear optical chromophores in the main chain: molecular dynamics and quantum chemical study / M.Yu. Balakina, O.D. Fominykh, F. Rua, V Branchadell // Int. J. of Quantum Chemistry. – 2007. – № 107. – P. 2398–2406.

6. Studencov, V. N. Polimernye jelektrity na osnove reaktoplastov / V. N. Studencov, R. V. Levin // Kompozit – 2004: dokl. mezhdunar. konf.-Saratov, 2004. – P. 254–256.

7. Levin, R. V. Curing and use of materials based on mixtures of three different thermoset resins / R. V. Levin, E. A. Skudaev, V. N. Studentsov // Plastics. – 2013. – № 4. – P. 30–33.

8. Mochalova, E. N. Studies on electret charatersitics of epoxide composites based on DER-331 resin of various curing agent content / E. N. Mochalova, N. A. Limarenko, R. Ya. Deberdeev // Herald of Kazan technological University. – 2013. – V. 16, № 21. – P. 178–181

9. Mochalova, E. N. Investigation of the effect modification of epoxy oligomer DER-331 different hardeners for electret characteristics mesh composites / E. N. Mochalova, N. A. Limarenko, M. F. Galikhanov, R. Ya. Deberdeev // Design. materials. technology. – 2014. – № 4 (34). – P. 60–64.

10. Gorokhovatsky, Yu. A. Electret effect of and its application / Yu. A. Gorokhovatsky // Soros Educational Journal. – 1997. – № 8. – P. 92–98.

11. Pinchuk, L. S. The electret materials in mechanical engineering: monograph / L. S. Pinchuk, V. A. Goldade. – Gomel: Infotribo, 1998. – 288 p.

12. Yovcheva, T. Corona charging of synthetic polymer films. – New York: Nova Science Publishers Inc, 2010. – 60 p.

13. GOST 24621-91. Plastmassy i jebonit. Opredelenie tverdsti pri vдавливании s pomoshh'ju djurometra (tverdst' po Shoru). – Vzamen GOST 24621-81. – М., 1991. – 9 с.

14. Vertyachiy, I. M. Properties of the polymeric electret materials, formed in contact with dissimilar metals / I. M. Vertyachiy, Yu. I. Voronezhcev, V. A. Goldade, L. S. Pinchuk // Plast, the masses. – 1986. – № 3. – S. 30–32.

15. Perepelkina, A. A. Effect of heat treatment and electrophysical effects on bursting pulp and paper material / A. A. Perepelkina, M. F. Galihanov // Herald of Kazan technological University. – 2013. – Т. 16, № 7. – S. 113–114.

*E. N. Mochalova, N. A. Limarenko, M. F. Galikhanov, R. J. Deberdeev*

### INFLUENCE OF THE CONTENT OF THE CURING AGENT AND POLARIZATION ON THE HARDNESS OF COMPOSITES BASED OF EPOXYOLIGOMER DER-331

**Kazan National Research Technological University**

**Abstract.** In this paper the influence of the ratio of oligomer - curing and process polarization on the hardness of Shore D composites based oligomer DER-331 were investigated.

**Keywords:** composites, epoxy oligomer DER-331, a hardness Shore D, the polarization.

УДК 678.664.668.968.1/9

В. К. Грищенко, А. Ю. Филипович, А. А. Бровко, Л. В. Базалюк, В. В. Шевченко

**ВЯЗКОУПРУГИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ЭПОКСИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ  
И АЛИФАТИЧЕСКИХ ЦИКЛОКАРБОНАТНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, Украина

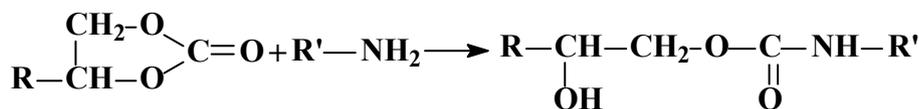
E-mail: oligomer8@bigmir.net

Используя методы динамического механического анализа (ДМА) и ИК-спектроскопии, изучали кинетику отверждения и вязкоупругие свойства эпоксиуретанов сетчатого строения на основе эпоксидиановой смолы и бифункциональных олигоциклокарбонатов (ОЦК). Показана зависимость температуры стеклования и гель-фракции полученного полимера от количества введенного циклокарбоната. Модификация эпоксидианового полимера алифатическими ОЦК приводит к повышению комплекса его механических свойств.

**Ключевые слова:** эпоксид, олигоциклокарбонат, динамический механический анализ.

Олигоциклокарбонаты (ОЦК) находят все большее применение для синтеза и модификации различных полимеров [1, 2], в том числе

для безизоцианатного получения эпоксиуретанов (ЭУР). Среди способов синтеза уретаносодержащих полимеров реакция ОЦК-амин



где R, R' – алкил

довольно легко осуществима и позволяет расширить ряд ЭУР материалов (клеев, компаундов, связующих и герметиков).

Установлено, что с увеличением циклокарбонатного олигомера в композиции степень превращения эпоксидных (ЭГ) и циклокарбонатных (ЦК) групп изменяются немонокотно [3]. Показано также, что прочность при разрыве и адгезионная прочность модифицированных эпоксидных систем увеличивается, что связано с увеличением степени превращения ЭГ и увеличением содержания гидроксиуретановых фрагментов в структуре полимера [1, 3].

В работе [2] предположили, что эффективными модификаторами эпоксидов могут быть бифункциональные ОЦК.

Целью работы было изучить вязкоупругие и механические свойства эпоксиуретановых систем на основе бифункциональных ОЦК.

Объектами исследования выбраны эпоксидиановая смола DER331 (23,2 % ЭГ), дициклокарбонат 1,4-бутандиола (Лапролат БД, 49,3 % ЦК групп) и дициклокарбонат диэтиленгликоля (Лапролат ДЭГ-1, 42,5 % ЦК групп).

Методы исследования – динамический механический анализ (ДМА), ИК-спектроскопия.

Золь-фракцию анализировали методом ИК-спектроскопии для двух режимов отверждения полимеров: режим 1 – 25 °С/14 суток, режим 2 – 25 °С/14 суток + 100 °С / 5 часов.

Изучено взаимодействие олигоциклокарбонатов с алифатическими аминами на примере диэтилентриамин (ДЭТА) и оксипропилентриамин (ОПА). Отверждение ОЦК проводили стехиометрическим и уменьшенным количеством ДЭТА (рис. 1). Для ОЦК не наблюдается появление геля в системе, продукты реакции представляют собой мазеподобные вещества. Поскольку функциональность ОЦК меньше 2, а степень превращения ЦК групп в реакции с ДЭТА достаточно высокая, можно предположить, что в процессе реакции в результате проявления развитого набора водородных связей системы уретановых, аминных и гидроксильных групп происходит формирование олигомерных молекул небольшой молекулярной массы, не образующих полимерную сетку.

Таким образом, полученные без растворителей ОЦК легко вступают в реакцию с алифатическими аминами, которые содержат первичную аминогруппу, находящуюся у первичного и вторичного атома углерода, с образованием уретановых олигомеров.

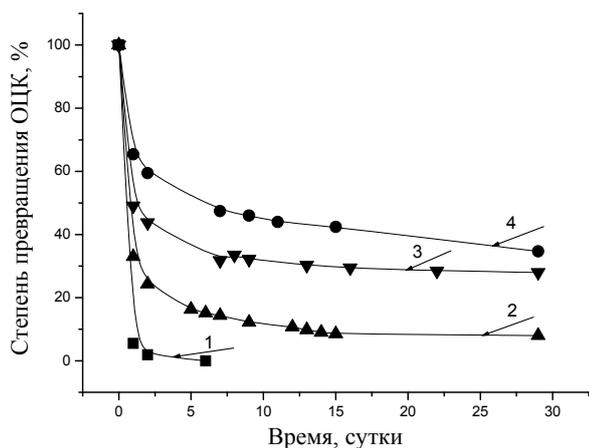


Рис. 1. Кинетические кривые отверждения ОЦК:  
1 – Лапролат ДЭГ-1+ДЭТА; 2 – Лапролат БД+ДЭТА;  
3 – Лапролат ДЭГ-1+0,5стех.ДЭТА; 4 – Лапролат БД+ОПА

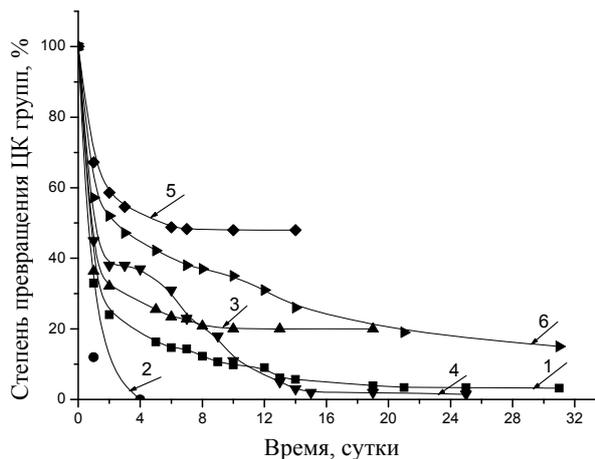


Рис. 3. Кинетические кривые отверждения ЦК групп:  
1 – Лапролат БД+ДЭТА, 2 – DER331: Лапролат БД = 90:10 + ДЭТА, 3 – DER331: Лапролат БД = 80:20 +ДЭТА, 4 – DER331: Лапролат БД = 60:40 +ДЭТА, 5 – DER331: Лапролат БД = 40:60+ ДЭТА, 6 – DER331: Лапролат БД = 30:70 +ДЭТА

Полученные ОЦК были использованы для модификации эпоксидного полимера на основе эпоксидиановой смолы DER331. Смесь олигомеров отверждали стехиометрическим количеством ДЭТА. В присутствии ЦК ДГЭБД наблюдается увеличение скорости и конечной степени превращения ( $\alpha_{пр}$ ) эпоксидных групп, обусловленное каталитическим действием уретановой группы [1, 2], которая образуется при взаимодействии ЦК и аминогруппы (рис. 2, 3). При увеличении содержания Лапролат БД

уменьшается скорость превращения ЦК групп. Зависимость конечной  $\alpha_{пр}$  ЦК групп от соотношения олигомеров носит сложный характер, что является следствием ряда процессов, которые происходят при формировании сетчатого полимера [3].

Сначала с увеличением части Лапролат БД происходит уменьшение конечной  $\alpha_{пр}$ , потом ее увеличение, а при соотношении DER331: Лапролат БД = 60:40 происходит практически полное превращение ЦК групп в уретановые, затем конечная  $\alpha_{пр}$  уменьшается.

Особенности формирования эпоксидциклокарбонатных композиций влияют на их физико-механические показатели (см. таблицу). Для композиций, отвержденных по режиму 1, по мере увеличения содержания ОЦК в системе в целом увеличивается конечная степень превращения ЭГ и ЦК групп, при этом увеличивается прочность при разрыве и относительное удлинение.

Физико-механические свойства эпоксидных композиций, модифицированных Лапролат ДЭГ-1, представлены на рис. 4. Для образцов, отвержденных по режиму 1, по мере возрастания содержания Лапролат ДЭГ-1 прочность при разрыве полимера увеличивается до максимальных значений, а потом снижается.

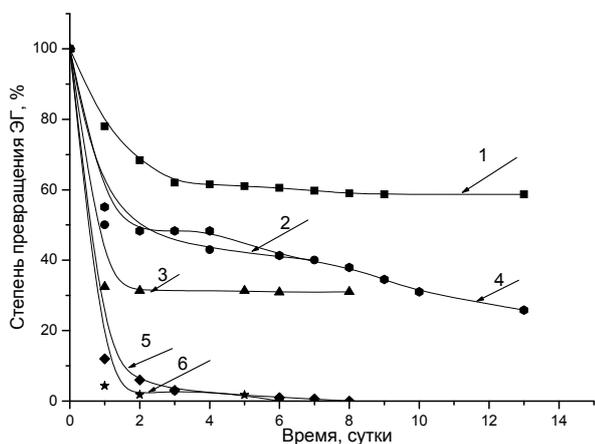


Рис. 2. Кинетические кривые отверждения ЭГ:  
1 – DER31+ДЭТА, 2 – DER331: Лапролат БД = 90:10 +ДЭТА,  
3 – DER331: Лапролат БД = 80:20 +ДЭТА, 4 – DER331: Лапролат БД = 60:40 +ДЭТА, 5 – DER331: Лапролат БД = 40:60 +ДЭТА, 6 – DER331: Лапролат БД = 30:70 +ДЭТА

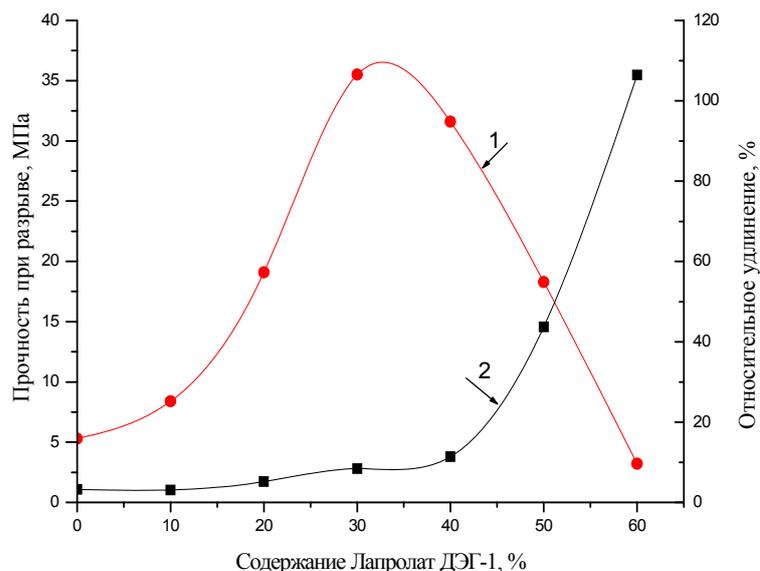


Рис. 4. Физико-механические свойства композиции (DER331 + Лапролат ДЭГ-1) + ДЭТА (режим 1):  
1 – разрушающее напряжение при разрыве, 2 – относительное удлинение

#### Физико-химические свойства композиций (DER331 + Лапролат БД) + ДЭТА, отвержденных по режиму 1

№	Состав композиции	Разрушающее напряжение при разрыве, МПа	Относительное удлинение, ε, %	T <sub>с</sub> , °С	Гель-фракция, %	Плотность, ρ, г/см <sup>3</sup>
1	DER-331+ДЭТА	16	0,6	63	97	1,211
2	(90% DER331 +10% Лапролат БД) +ДЭТА	18,5	3,5	56	98	1,214
3	(80% DER331 +20% Лапролат БД)+ ДЭТА	45,7	7	1350	95	1,271
4	(70% DER331 +30% Лапролат БД)+ ДЭТА	49,3	11	33 58	94	-
5	(60% DER 331 +40% Лапролат БД )+ ДЭТА	60,8	15	45	92	1,288
6	(50% DER 331 +50% Лапролат БД)+ ДЭТА	13,6	97	–	89	1,238
7	(40% DER331 +60% Лапролат БД)+ ДЭТА	10,4	134	13	78	1,272
8	(30% DER 331 +70% Лапролат БД)+ДЭТА	1,5	279	–	67	1,241

Таким образом, в эпоксициклокарбонатных композициях бифункциональные ОЦК быстро вступают в реакцию с алифатическими аминами, содержащими первичную аминогруппу. Модификация эпоксидной смолы ОЦК приводит к увеличению скорости конечной степени превращения ЭГ. При увеличении доли ОЦК скорость превращения ЦК групп уменьшается. Максимальная степень превращения ЦК групп характерна для определенного соотношения олигомеров, что объясняется действием благоприятных кинетических условий для превращения реакционноспособных групп и особенностью формирования топологии полимера.

По мере увеличения содержания ОЦК температура стеклования и гель-фракция образцов уменьшаются. При определенном соотношении олигомеров в системе происходит микрогетерогенное разделение, о чем свидетельствует появление второго пика стеклования (см. таблицу) и помутнение образцов. Именно это отличает модифицированные бифункциональным ОЦК эпоксидные системы от ранее исследованных композиций [3], в состав которых входит трехфункциональный ОЦК.

По мере увеличения доли ОЦК прочность при разрыве полимера проходит через максимум, а относительное удлинение образцов зна-

чительно увеличивается (содержание ОЦК выше 40 %).

Использование алифатических бифункциональных ОЦК повышает механические характеристики системы, что дает возможность реализовать высокую когезионную прочность полимера.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Строганов, И. В.* Особенности структурообразования и свойства неизоцианатных эпоксиуретановых полимеров / И. В. Строганов, В. Ф. Строганов // Клеи и герметики. – 2005. – № 7. – С. 19–27.
2. *Rokicki, G.* Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers / G. Rokicki // Prog. Polym. Sci. – 2000. – V. 25, № 2. – P. 259–342.

3. *Филипович, А. Ю.* Особенности модификации эпосидных полимеров олигоциклокарбонатом / А. Ю. Филипович [и др.] // Полімерний журнал. – 2009. – Т. 31, № 3. – С. 251–255.

#### REFERENCES

1. *Stroganov, I. V.* Osobennosti strukturoobrazovaniya i svoystva neisotsianatnih epoksyuretanovih polimerov / I. V. Stroganov, V. F. Stroganov // Klei i germetiki. – 2005. – № 7. – S. 19–27.
2. *Rokicki, G.* Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers / G. Rokicki // Prog. Polym. Sci. – 2000. – V. 25, № 2. – P. 259–342.
3. Osobennosti modifikatsii epoksidnih polimerov oligotsiklokarbonatom / A.Y. Filipovich [i dr.] // Polimerniy jurnal. – 2009. – t. 31, № 3. – S. 251–255.

*V. K. Grishchenko, A. Yu. Filipovich, A. A. Brovko, L. V. Bazaluk, V. V. Shevchenko*

### THE VISCOELASTIC AND MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXYURETHANES OBTAINED BY EPOXY AND ALIPHATIC CYCLOCARBONATE OLIGOMERS

**Institute of Macromolecular Chemistry National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine**

**Abstract:** Using the methods of dynamic mechanical analysis (DMA) and IR-spectroscopy, it has been studied the kinetics of curing and viscoelasticity properties of epoxyurethane network obtained by epoxydian resin and bifunctional oligocyclocarbonates (OCC). It was investigated the dependence of the glass transition temperature and gel fraction from the amount of entered cyclocarbonate. Aliphatic OCC modification of epoxy polymer improves its mechanical properties.

**Keywords:** epoxide, oligocyclocarbonate, dynamic mechanical analysis.

УДК 678.01

*В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, Н. А. Кейбал, В. Г. Кочетков,  
Н. В. Костенко, А. Г. Лапина*

#### ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ОЛИГОМЕРНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

**Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВПО  
«Волгоградский государственный технический университет»**

E-mail: nov@volpi.ru

Рассмотрено влияние режимов температурного воздействия, термодинамика и кинетика процессов изменения структуры и свойств материалов при экстремальных воздействиях. Описаны материалы с низкомолекулярными, реакционноспособными добавками и наполнителями, меняющими свою структуру при внешних воздействиях (слоистые, вспучивающиеся и т. п. наполнители) как неравновесные открытые термодинамические системы, способные активно взаимодействовать с эксплуатационной средой и перестраивающие свою структуру при эксплуатационных воздействиях, значения которых превышают некоторые пороговые значения [1–3].

**Ключевые слова:** эластомеры, резины, наполнители, модифицирующие добавки, огнестойкость.

Структура эластомерных материалов на различных уровнях (надмолекулярные структуры, структура в наполненных системах, наличие нескольких полимерных фаз, границ раздела полимер – наполнитель, полимер – волокно, полимер – полимер) во многом предопределяет кинетику старения, термического разложения и

горения. Оптимальным, в частности, является создание непрерывной фазы устойчивого к старению полимера в дисперсионной среде другого, создание барьерных слоев наполнителей и защитных поверхностных слоев и покрытий, выдерживающих статические и динамические нагрузки.

Рассмотрены способы организации физико-химических превращений, уменьшающих степень внешних воздействий в различных слоях полимерного изделия. Предложено создание при модификации на макромолекулах центров с различной архитектурой. В ряде случаев при модификации удается сформировать наногетерогенную структуру самого полимера с микрофазовым расслоением и ассоциацией участков макромолекул. Эффективным приемом является компаудирование нескольких компонентов в синергические смеси, молекулярные комплексы, нано- и микрогетерогенные частицы. Компаудирование позволяет эффективно регулировать кинетику физико-химических процессов и пространственное распределение действующих компонентов [1–3]. Рассматриваются способы создания различной структуры как непосредственно при приготовлении материала, так и в процессе эксплуатации (динамическое формирование структуры). Масштабы гетерогенных образований в материале должны быть соразмерны особенностям протекающих в материале физико-химических превращений. Так, если для формирования высокого уровня прочностных свойств необходимо применять как можно более дисперсные наполнители, то для термической устойчивости, стойкости к агрессивным средам, огнетеплозащитным свойствам это не является однозначным. Эффективными оказываются микрогетерогенные наполнители с пластинчатой структурой, например, перлит и карбид кремния. Рассматриваются роль масштабных факторов в структуре материалов при различных условиях эксплуатации.

Разработаны эластомерные теплозащитные материалы (ТЗМ), содержащие модифицирующие добавки на основе фосфорборсодержащих соединений. Введение указанных модифицирующих добавок обусловлено возможностью их превращения в достаточно прочный вспученный минерализованный коксовый слой с высокой степенью вспученности, а также возможностью протекания эндотермических физико-химических превращений при нагреве ТЗМ [1–3].

Под воздействием пламени вспучивающиеся составы резко увеличиваются в объеме с образованием вспененного слоя, представляющего собой закоксовавшийся расплав негорючих веществ (минеральный остаток), который покрывает защищаемые поверхности, заполняет щели и отверстия, изолируя очаг пожара. Этот слой имеет низкую теплопроводность и высокую устойчивость по отношению к огню.

Исследовались фосфорборсодержащие соединения, включающие С–Р, Р–О–В и Р–О–С связи, способствующие усилению процесса карбонизации полимера. Образование прочного кокса, или оксидной пленки, или негорючего вспененного слоя на поверхности материала, уменьшает перенос тепла от пламени к материалу и предотвращает воздействие активных частиц пламени и кислорода воздуха на полимерные материалы. Скорость линейного горения образцов вулканизатов на основе каучуков общего назначения, содержащих подобные модификаторы, снижается на 18–25 %. Время прогрева образца открытым пламенем до 100 °С на необогреваемой поверхности увеличивается на 35–40 %.

С учетом факторов, связанных с самим процессом нагрева и теплофизическими характеристиками и гетерогенной структурой материала, проводилось имитационное моделирование разработанных материалов. Рассчитывались глубина деструкции материала, толщина прогрева под зоной пиролиза до заданной температуры стенки, общая толщина материала, обеспечивающего теплоизоляцию защищаемой конструкции в течение заданного времени.

Тепловые и огневые испытания велись с использованием экспериментальных установок, созданных в Волжском политехническом институте (филиале) ВолгГТУ. На установках обеспечивается односторонний нагрев образца до температуры 8000 град. К с определением температуры на необогреваемой стенке. Программный комплекс, кроме указанного имитационного моделирования, позволяет рассчитывать характеристики материалов по химической структуре компонентов и составу композиции с различной гетерогенной структурой.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Каблов, В. Ф. Защита резин от старения в различных условиях эксплуатации с использованием структурных, диффузионных и кинетических эффектов / В. Ф. Каблов // Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии : тез. докл. XV Междунар. науч.-практ. конф., г. Москва, 25–29 мая 2009 г. / НТЦ «НИИШП» [и др.]. – М., 2009. – С. 4–6.
2. Каблов, В. Ф. Влияние наполнителя перлит на теплостойкость резин на основе этиленпропилендиенового каучука / В. Ф. Каблов, О. М. Новополецова, В. Г. Кочетков [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 3. – С. 444–444.
3. Каблов В. Ф. Разработка и исследование огнетеплозащитных материалов с вспучивающимися и микроволоконистыми наполнителями с элементоорганическими модификаторами для экстремальных условий эксплуатации /

В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков [и др.] / Тез. докл. III Всероссийской конференции «Каучук и резина – 2013: традиции и новации», Москва, 24–25 апр. 2013 г. В 2 ч. Ч. 2. Стендовые доклады / ООО «НТЦ "НИИШП"» [и др.]. – М., 2013. – С. 28–30.

4. Каблов, В. Ф. Системная технология эластомерных материалов – интеграционные процессы в разработке материалов и изделий / В. Ф. Каблов // Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии : тез. докл. XV Междунар. науч.-практ. конф., г. Москва, 25–29 мая 2009 г. / НТЦ «НИИШП» [и др.]. – М., 2009. – С. 4–6.

5. Пучков, А. Ф. Борсодержащий композиционный противостаритель ПРС-1 В / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, В. Ф. Каблов, С. В. Лапин // Каучук и резина. – 2010. – № 6. – С. 14–16.

6. 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. 102–105.

7. Пучков, А. Ф. Капсулирование жидких ингредиентов для резин / А. Ф. Пучков, В. Ф. Каблов, М. П. Спиридонова, В. Б. Светличная, С. В. Туренко, Г. Е. Заиков, А. Ф. Яруллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 9. – С. 89–91.

8. Новаков, И. А. Нано- и микрогетерогенные модификаторы и добавки для эластомерных композиций / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк, А. Ф. Пучков, Н. А. Кейбал // Вестник Южного научного центра РАН. – 2013. – Т. 9 (Юбилейный выпуск). – С. 58–63.

9. Гоношилов, Д. Г. Новые пропиточные огнезащитные составы на основе фосфорборсодержащего олигомера и полиакриламида / Д. Г. Гоношилов, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 8 (часть 3). – С. 627–630.

10. 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.

11. Новаков, И. А. Влияние ультрадисперсных частиц металлов переменной валентности на термоустойчивость этиленпропиленового сополимера / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк, А. Е. Сомова // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 5). – С. 154–157.

12. Новаков, И. А. Использование металлических частиц различной дисперсности в эластомерных композитах / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк, А. Е. Михайлюк // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7). – С. 90–96.

13. Каблов, В. Ф. Компьютерное моделирование экстремальных тепловых явлений в эластомерных материалах / В. Ф. Каблов // Каучук и резина. – 1997. – № 1. – С. 8–10.

14. Каблов, В. Ф. Регулирование свойств эластомерных материалов с функционально-активными компонентами сопряжением термодинамических сил и потоков / В. Ф. Каблов // II Российская научно-практич. конф. резинщиков «Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее»: тез. докл. – М.: НИИШП, 1995. – С. 7–8.

## REFERENCES

1. Kablov, V. F. Zashchita rezin ot stareniya v razlichnykh usloviyakh ekspluatatsii s ispolzovaniem strukturnykh, diffuzionnykh i kineticheskikh effektov. / V.F. Kablov // Rezinovaya promyshlennost. Syire, materialy, tehnologii : tez. dokl. XV Mezhdunar. nauch.-prakt. konf., g. Moskva, 25-29 maya 2009 g. / NTTs "NIIShP" [i dr.]. – M., 2009. – С. 4–6.

2. Kablov, V. F. Vliyanie napolnitelya perlit na teplostoykost rezin na osnove etilenpropilendionovogo kauchuka / V. F. Kablov, O. M. Novopoltseva, V. G. Kochetkov [i dr.] // Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya. – 2013. – № 3. – S. 444–444.

3. Kablov, V. F. Razrabotka i issledovanie ogneplozashchitnykh materialov s vspuchivayuschimisya i mikrovoloknistyimi napolnitelyami s elementoorganicheskimi modifikatorami dlya ekstremalnykh usloviy ekspluatatsii / V. F. Kablov, O. M. Novopoltseva, V. G. Kochetkov [i dr.] // Tez. dokl. III Vserossiyskoy konferentsii «Kauchuk i rezina – 2013: traditsii i novatsii», Moskva, 24–25 apr. 2013 g. V. 2 ch. Ch. 2 Stendovyye doklady / ООО "NTTs "NIIShP" [i dr.]. – M., 2013. – С. 28–30.

4. Kablov, V. F. Sistemnaya tehnologiya elastomernykh materialov – integratsionnyye protsessy v razrabotke materialov i izdeliy / V. F. Kablov // Rezinovaya promyshlennost. SyirYo, materialy, tehnologii : tez. dokl. XV Mezhdunar. nauch.-prakt. konf., g. Moskva, 25–29 maya 2009 g. / NTTs "NIIShP" [i dr.]. – M., 2009. – С. 4–6.

5. Puchkov, A. F. Borsoderzhaschiy kompozitsionnyy protivostaritel PRS-1 V / A. F. Puchkov, M. P. Spiridonova, V. F. Kablov, S. V. Lapin // Kauchuk i rezina. – 2010. – № 6. – С. 14–16.

6. Novakov, I. A. Vliyanie napolniteley, modifitsirovannykh metallami peremennoy valentnosti, na vyisokotemperaturnoe starenie rezin na osnove etilenpropilennovogo kauchuka / I. A. Novakov, V. F. Kablov, I. P. Petryuk, A. E. Mihaylyuk, O. V. Polovinkina // Izv. VolgGTU. Seriya "Himiya i tehnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov". Vyip. 8 : mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2011. – № 2. – С. 102–105.

7. Puchkov, A. F. Kapsulirovanie zhidkikh ingredien-tov dlya rezin / A. F. Puchkov, V. F. Kablov, M. P. Spiridonova, V. B. Svetlichnaya, S. V. Turenko, G. E. Zaikov, A. F. Yarullin // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. – 2012. – № 9. – С. 89–91.

8. Novakov, I. A. Nano- i mikrogeterogennyye modifikatory i dobavki dlya elastomernykh kompozitsiy / I. A. Novakov, V. F. Kablov, I. P. Petryuk, A. F. Puchkov, N. A. Keybal // Vestnik Yuzhnogo nauchnogo tsentra RAN. – 2013. – Т. 9 (Yubileynyy vyipusk). – С. 58–63.

9. Gonoshilov, D. G. Novyye propitochnyye ognезaschitnyye so-stavyi na osnove fosforborsoderzhashego oligomera i poliakrilamida / D. G. Gonoshilov, V. F. Kablov, N. A. Keybal, S. N. Bondarenko // Fundamentalnyye issledovaniya. – 2011. – № 8 (chast 3). – С. 627–630.

10. Puchkov, A. F. Novyyy tehnologicheskyy priYom dlya polucheniya protivostariteley prolongiruyushego deystviya / A. F. Puchkov, M. P. Spiridonova, V. F. Kablov, V. A. Kaznacheeva // Kauchuk i rezina. – 2012. – № 3. – С. 24–28.

11. Novakov, I. A. Vliyanie ultradispersnykh chastits metallor peremennoy valentnosti na termoustoychivost etilenpropilennovogo sopolimera / I. A. Novakov, V. F. Kablov, I. P. Petryuk, A. E. Somova // Izv. VolgGTU. Seriya "Himiya i tehnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov". Vyip. 5: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2008. – № 1. – С. 154–157.

12. *Novakov, I. A.* Ispolzovanie metallicheskih chastits razlichnoy dispersnosti v elastomernykh kompozitakh / I. A. Novakov, V. F. Kablov, I. P. Petryuk, A. E. Mihaylyuk // Izvestiya VolgGTU. Seriya «Himiya i tehnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov». Vyip. 7 : mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2010. – № 2. – С. 90–96.

13. *Kablov, V. F.* Kompyuternoe modelirovanie ekstre-

malnykh teplovykh yavleniy v elastomernykh materialakh / V. F. Kablov // Kauchuk i rezina. – 1997. – № 1. – С. 8–10.

14. *Kablov, V. F.* Regulirovanie svoystv elastomernykh materialov s funktsionalno-aktivnyimi komponentami sopryazheniem termodinamicheskikh sil i potokov // II Rossiyskaya nauchno-praktich. konf. rezinschikov «Syire i materialy dlya rezinovoy prom-ti: Nastoyashee i budushee»: tez. dokl. – М.: NIISHP, 1995. – С. 7–8.

*V. F. Kablov, O. M. Novopoltseva, N. A. Keybal, V. G. Kochetkov, N. V. Kostenko, A. G. Lapina*

## ELEMENTOORGANIC OLIGOMER MODIFIERS OF ELASTOMER COMPOSITION

Volzhsy Polytechnical Institute (branch) VSTU

**Abstract.** The influence of temperature exposure modes, the thermodynamics and kinetics of changes in structure and properties of materials under extreme conditions has been considered. The materials containing low molecular weight reactive additives and fillers changing the structure under external impact (e.g., at the presence of layered, intumescent fillers, etc.), acted as open nonequilibrium thermodynamic systems that can interact with the operational environment and reconstruct their structure at the operational impacts, the values of which exceed some thresholds have been described.

**Keywords:** elastomers, rubbers, fillers, modifying additions, fire-resistance.

УДК 661.715.2

*А. М. Кирюхин, З. Д. Федорова, О. Ю. Хисамутдинова, Р. Г. Спащенко*

## ПОЛИЭТИЛЕНОВЫЕ ВОСКА ПРОИЗВОДСТВА ОАО «ГАЗПРОМ НЕФТЕХИМ САЛАВАТ»

ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез», г. Салават, Россия

E-mail: ntc@snos.ru

Термическими, хроматографическими методами анализа и ИК-спектроскопией исследованы свойства полиэтиленовых восков, нарабатываемых на ОАО «Газпром нефтехим Салават» и их импортных аналогов.

**Ключевые слова:** полиэтиленовый воск, термогравиметрический анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия, молекулярно-массовое распределение.

В технологических процессах получения полиэтиленов высокой и низкой плотности (соответственно ПЭВП и ПЭНП) в качестве побочных продуктов нарабатывается значительное количество низкомолекулярных полиэтиленов (восков), физико-механические свойства которых существенно зависят от марок выпускаемых полимеров.

Выпуск ПЭВП на ОАО «Газпром нефтехим Салават» ведется по суспензионной технологии Hostalen фирмы «Lyondell Basell». Количество производимых полиэтиленовых восков (ПВ) обычно составляет от 1,5 до 2,5 % от общего количества расхода мономера в зависимости от марки выпускаемого полиэтилена. Интерес исследований авторов ПВ с 2010 года был обусловлен прежде всего техническими трудностями, сопровождавшими выход производства ПЭВП на проектную мощность. В процессе от-

ладки производства полиэтилена происходила частая забивка оборудования воском, что приводило к незапланированным остановкам технологической линии. Восковые отложения, забивающие оборудование, имеют повышенную зольность, темный цвет. Структура воска становится волокнистой, рваной, а не монолитной, как обычно, к тому же воск становится тугоплавким. Для выявления причин нарушений при выпуске продукции весьма важна информация об изменении состава, структуры и физико-химических характеристик выделяемого воска.

Задачей исследований являлось определение температур плавления и разложения, молекулярного веса, молекулярно-массового распределения, степени разветвленности. Кроме того, был проведен сравнительный анализ ПВ разных производителей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры восков регистрировали на Фурье-спектрометре «Nicolet 6700» фирмы «Thermo Electron Corporation» с помощью приставки «Smart Orbit» в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ .

Термогравиметрический анализ проводили на приборе «TGAQ 500» фирмы «TA Instruments». Образцы массой  $20\text{--}30\text{ мг}$  помещали в керамический тигель и нагревали в азоте до температуры  $600\text{ °C}$  со скоростью  $10\text{ °C/мин}$ , затем в воздухе – до температуры  $800\text{ °C}$ . Скорость продувки  $60\text{ мл/мин}$ .

ДСК-анализ проводили на приборе «DSCQ 2000» фирмы «TA Instruments». Образцы массой  $2\text{--}4\text{ мг}$  помещали в алюминиевый тигель и анализировали по схеме «нагрев – охлаждение – нагрев». Анализировались данные по второму циклу нагрева для исключения термической истории образцов. Скорость нагрева и охлаждения –  $10\text{ °C/мин}$ . Скорость продувки –  $50\text{ мл/мин}$ .

Молекулярно-массовое распределение (ММР) восков определяли на высокотемпературном

жидкостном гель-хроматографе «PL-220» в Институте катализа СО РАН. Условия эксперимента: в элюенте 1,2,4-трихлорбензоле при скорости потока  $1\text{ см}^3/\text{мин}$  и температуре  $160\text{ °C}$ . Детекторы: рефрактометр и дифференциальный вискозиметр. Для разделения полимеров использовался комплект колонок «PLGelOlexis». Для построения калибровочных кривых использовали полиэтиленовые и полистирольные стандарты в широком диапазоне молекулярных масс (ММ) от  $540$  до  $13200000$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные характеристики восков ПЭВП, согласно данным фирмы «Basell»: плотность при  $20\text{ °C}$  –  $0,96\text{--}0,98\text{ г/см}^3$ , максимальная длина цепи –  $35\text{--}45$  атомов С, динамическая вязкость при  $140\text{ °C}$  –  $50\text{--}2000\text{ мПа}\cdot\text{с}$ .

На ИК-спектре воска производства ПЭВП присутствуют полосы поглощения, отвечающие колебаниям  $\text{--CH}_3$  и  $\text{--CH}_2$  групп (рис. 1).

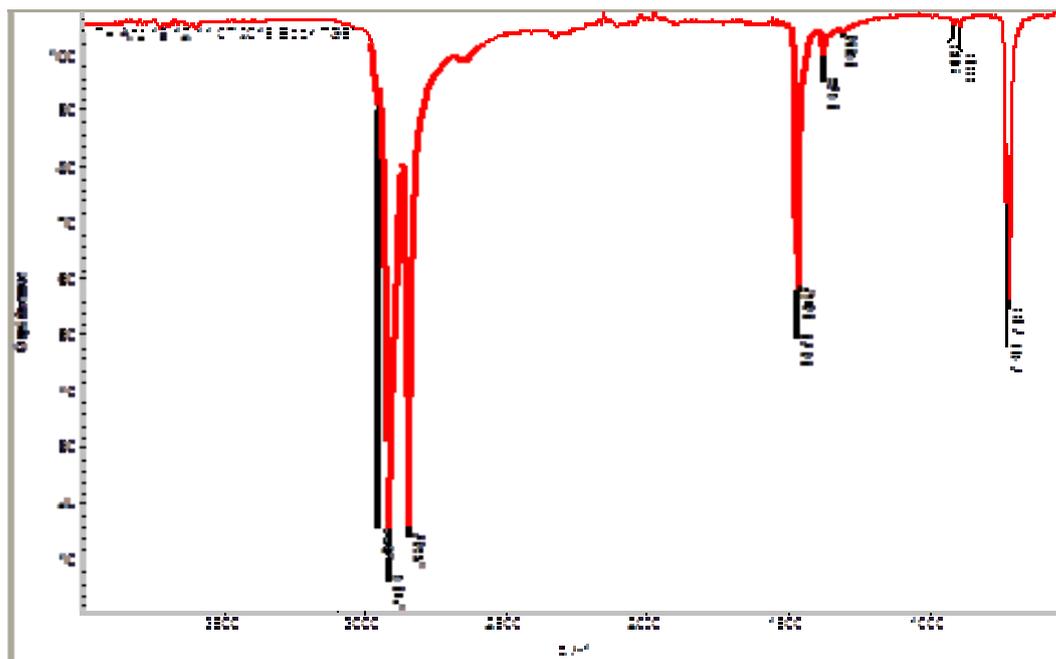


Рис. 1. ИК-спектр воска ПЭВП производства ОАО «Газпром нефтехим Салават»

ИК-спектр воска ПЭВП (рис. 2) сложнее из-за появления дополнительных полос поглощения, таких как  $1644$ ,  $1301$ ,  $966\text{ см}^{-1}$ , характеризующих наличие двойных связей ( $\text{C}=\text{C}$ ). В от-

личие от данных работы [1] полос поглощения, характерных для карбонильных групп, обнаружено не было.

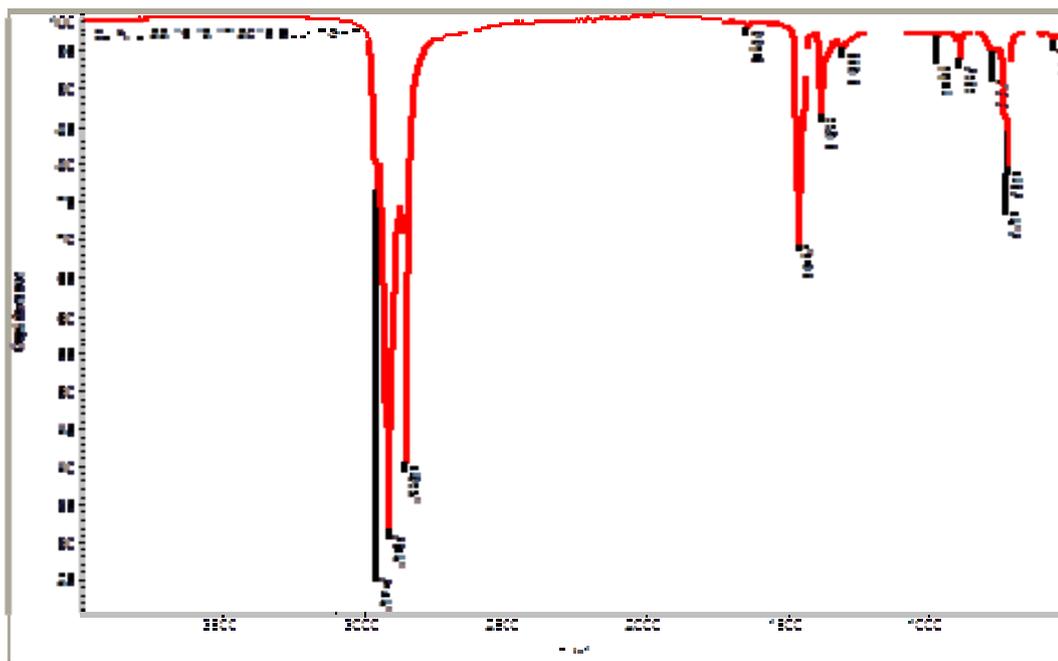


Рис. 2. ИК-спектр воска ПЭВП производства ОАО «Газпром нефтехим Салават»

Согласно [2], для определения содержания  $\text{CH}_3$ -групп в сополимерах этилена с альфа-олефинами используется полоса поглощения при  $1378 \text{ см}^{-1}$ . Содержание  $-\text{CH}_3$  групп в воске ПЭВП составляет 51 на 1000 атомов С. Для воска ПЭВП содержание  $-\text{CH}_3$  групп ниже и

составляет 40 на 1000 атомов С.

Результаты испытаний восков методами ТГА и ДСК приведены в табл. 1. В таблице представлены результаты термической стабильности и плавления образцов.

Таблица 1

Температурные характеристики восков разных производителей

Наименование	Температурные переходы*, °С						Степень кристалличности**, %мас.	$T_{\text{разложения}}$ , °С	Зольность, %мас.
	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$	$T_6$			
Coschem 42F, Корея	Широкий эндо-эффект без явно выраженного максимума			98,9	114,4	119,0	0,9	164,2	0,7
CoschemCS-14N, Корея	–	–	–	–	–	116,2	44,8	361,3	0,7
Evonic Vestowax A227, Германия	–	–	–	–	97,1	108,0	6,6	369,4	0,5
Wiwax Wiraten 90, Польша	43,7	69,4	88,2	96,3	113,4	116,3	0,6	145,5	0,4
Wiwax Wiraten 100, Польша	46,4	78,4	93,9	98,9	113,5	117,2	1,1	156,2	0,4
Basell, Германия	41,1	76,7	93,8	98,4	114,3	116,9	0,9	118,7	0,6
ПВ-200, Белоруссия	–	–	–	–	102,3	106,2	5,9	381,0	0,4
Воск с производства ПЭВП, г. Салават	Слабый эндо-эффект с максимумом при $66,8 \text{ °С}$				95,7	101,8	1,2	314,1	0,3
Воск с производства ПЭВП***, г. Салават	–	–	75,5	88,0	94,0	114,0	1,7	74,1	0,9

\*Температурные переходы  $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6$  представляют собой максимумы эндо-эффектов на термограмме ДСК.

\*\*Степень кристалличности рассчитывалась, исходя из того, что 100 %-ный кристаллический полиэтилен имеет энтальпию плавления  $293 \text{ Дж/г}$ .

\*\*\*Данные по воску ПЭВП взяты усредненные за 2015 г.

Процесс плавления восков на термограмме ДСК представляет собой несколько эндо-эффектов, различающихся по площади и значениям максимумов. Эндо-эффекты отражают процесс плавления, происходящий в восках при нагревании. Предварительно воска анализировались на ТГА, чтобы исключить загрязнение ячейки ДСК продуктами разложения.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что наибольшую термическую стабильность имеют образцы с высокой степенью кристал-

личности, не имеющие низкомолекулярную фракцию с температурой плавления в диапазоне от 40 до 110 °С.

На рис. 3 представлено наложение термограмм ТГ-анализа исследуемых восков. Сравнительно низкая температура (74,1 °С) разложения воска ПЭВП (г. Салават) обусловлена испарением остаточного растворителя полимеризации. Данные рисунка указывают на довольно узкий фракционный состав восков (образцы 2, 5, 8, 9), имеющих температуру разложения выше 300 °С.

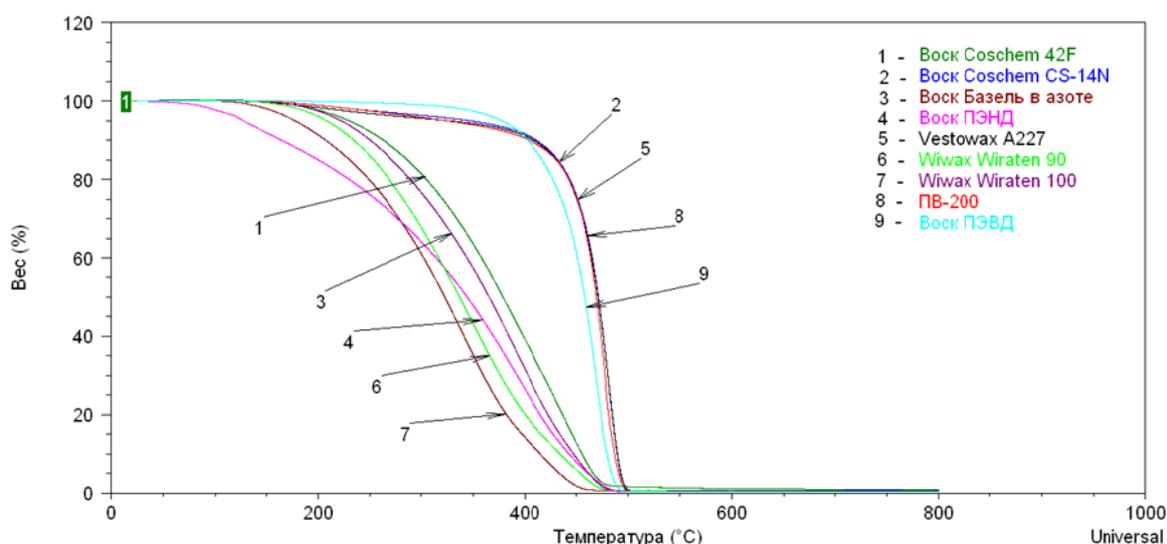


Рис. 3. Наложение ТГ-кривых восков

На рис. 4 представлены термограммы ДСК трех образцов с разными степенями кристалличности.

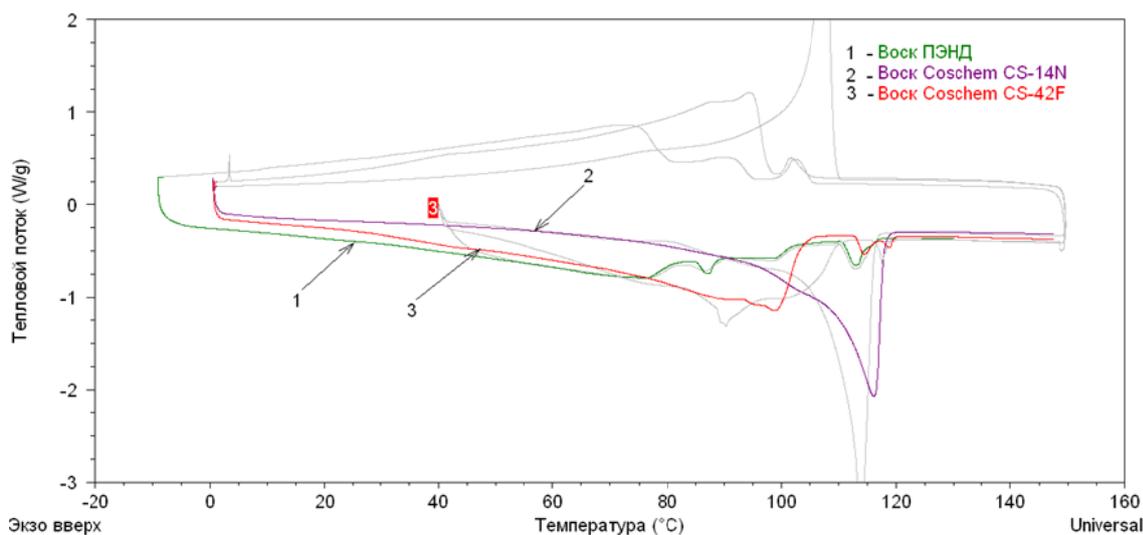


Рис. 4. Термограммы ДСК восков с разной степенью кристалличности

Нетрудно видеть, что воск Coschem CS-14N имеет наибольшую степень кристалличности (44,8 %).

Несколько другие свойства имеют воска ПЭНП. Эти продукты производства ОАО «Газпром нефтехим Салават» и ПВ-200 (Белорус-

сия) имеют низкую степень кристалличности (1,2 и 5,9 %, соответственно) и в то же время высокую термостабильность (314,1 и 381,0 °С, соответственно). Отличия обусловлены радикальным механизмом полимеризации этилена. Например, воска ПЭВП, в отличие от восков ПЭНП, содержат неорганические соединения титана, магния, алюминия – продукты разложения каталитического комплекса и активатора полимеризации. Поэтому их зольность заметно выше.

Был проведен хроматографический анализ образцов воска, полученных на ОАО «Газпром нефтехим Салават» в сравнении с воском Basell.

Как видно из табл. 2, образцы воска имеют очень низкую молекулярную массу. На рис. 5 приведены кривые ММР восков, наработанных на ОАО «Газпром нефтехим Салават» на экструзионно-выдувной марке СНОЛЕНЕВ 0.41/53 (1) и литевой марке СНОЛЕНИМ 59/64 (2), в сравнении с воском Basell (3) (номера кривых соответствуют номерам в табл. 2). Как следует из

табл. 2 и рис. 5, образцы восков различаются по ММ и ММР: более низкие значения молекулярных масс найдены для воска на марке СНОЛЕНИМ 59/64 и воска Basell (ММ пика 500 и 560 соответственно), кривые ММР этих образцов близки к мономодальной форме. Кривая ММР воска, наработанного на марке СНОЛЕНЕВ 0.41/53, имеет выраженный бимодальный характер с близкими по интенсивности максимумами пиков, соответствующими молекулярным массам 410 и 910. Таким образом, более высокую молекулярную массу и более широкое бимодальное ММР имеет образец воска на марке СНОЛЕНЕВ 0.41/53, самую низкую молекулярную массу и самое узкое ММР имеет воск на марке СНОЛЕНИМ 59/64. Воск Basell занимает промежуточное положение по молекулярной массе в ряду представленных образцов и имеет более широкое ММР по сравнению с воском на марке СНОЛЕНИМ 59/64, но в то же время существенно более узкое ММР по сравнению с воском на марке СНОЛЕНЕВ 0.41/53.

Таблица 2

**Значения максимумов пика на кривых ММР образцов воска, полученных на ОАО «Газпром нефтехим Салават» в сравнении с воском Basell (данные Института катализа СО РАН)**

№ п/п	Образец	ММ пика
1.	Воск ПЭВП экструзионно-выдувной марки СНОЛЕНЕВ 0.41/53	410* и 910*
2.	Воск ПЭВП литевой марки СНОЛЕНИМ 59/64	500
3.	Воск Basell	560

Примечание. \* Кривая ММР имеет бимодальный характер с двумя близкими по интенсивности максимумами, в таблице приведены значения для каждого пика

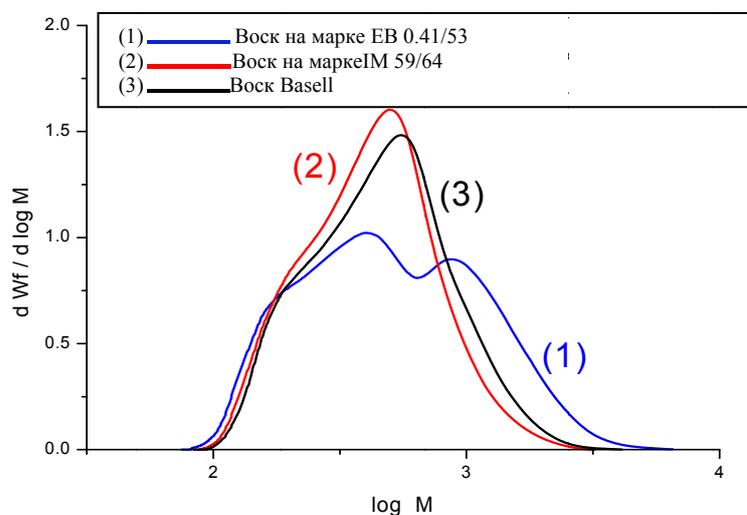


Рис. 5. Кривые ММР образцов воска, наработанных при выпуске ПЭВП марок СНОЛЕНЕВ 0.41/53 (1) и СНОЛЕНИМ 59/64 (2) в сравнении с воском Basell (3) (номера кривых соответствуют номерам в табл. 2)

Типичные промышленные партии полиэтиленовых восков (ПВ) ПЭВП производства ОАО «Газпром нефтехим Салават» – масса белого цвета, в своем составе обычно содержит до 5–6 % остатков алифатического растворителя. ПВ наиболее востребованы в качестве агентов внешней смазки при производстве ПВХ-пластиков, компонента парафино-восковых композиций, смазок, защитных покрытий для каучуков и РТИ, в битумных композитах, рулонно-кровельных материалах. Является эффективным заменителем импортных восков RL-105 (Италия), Coschem (Корея), WaxPE (Польша), Vestowax («Evonik», Германия), Licowax PE («Clariant», Швейцария), PEWAX («Deurex», Германия) и т. п.

Воска производства ПЭВП выпускаются под названием НМПЭ (марки НМПЭ-1, НМПЭ-2, НМПЭ-3 в зависимости от вязкости и молекулярной массы). Например, марка НМПЭ-1 имеет светло-серый или коричневый цвет, температуру плавления 25–90 °С, зольность – не более 0,1 % мас., динамическую вязкость при 140 °С – 4–750 мПа·с. По сравнению с восками производства ПЭВП, НМПЭ имеет большую степень неопределенности (НМПЭ с  $M_n$  от 600 до 6000 имеет 3,5–11 двойных связей). По литературным данным [1] характеризуется бимодальным ММР в интервале от 50 до 5250. НМПЭ востребован как основа для защитных покры-

тий, смазок, модификаторы бетонов, в производстве мягчителей для кровельных и изоляционных материалов, при регенерации вторичных полиолефинов, в фармакологии и др. НМПЭ является хорошим заменителем восков фирмы «Honeywell» (США), ПВ-100, ПВ-200 (Новополоцк, Белоруссия).

#### Выводы

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что при решении проблем с фасовкой, удовлетворяющей пожеланиям потребителей, полиэтиленовые воска производства ОАО «Газпром нефтехим Салават» могут быть эффективными заменителями импортного сырья.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Искандеров, Р. А.* Антикоррозионные покрытия-смазки и мастики на основе низкомолекулярного полиэтилена: дис. ... канд.техн.наук : 05.23.05 / Р. А. Искандеров. Защищена 2002. – 221 с.
2. *Гольденберг, А. Л.* Определение –СН<sub>3</sub> групп в сополимерах этилена с альфа-олефинами / А. Л. Гольденберг // Журнал прикладной спектроскопии. – 1973. – Т. 19, № 3. – С. 510–515.

#### REFERENCES

1. *Iskanderov, R. A.* Antikorrozionnyie pokryitiya-smazki i mastiki na osnove nizkomolekulyarnogo polietilena: dis. kand.tehn.nauk : 05.23.05 / R.A. Iskanderov. – 221s. Zashchena 2002.
2. *Goldenberg, A. L.* Opredelenie –SN<sub>3</sub> grupp v sopolimerah etilena s alfa-olefinami /A. L. Goldenberg // Zhurnal prikladnoy spektroskopii. – 1973. – T. 19, № 3. – S. 510–515.

*A. M. Kiryukhin, Z. D. Fedorova, O. Y. Khisamutdinova, R. G. Spashchenko*

#### THE POLYETHYLENE WAXES PRODUCED AT THE JSC GAZPROM NEFTEKHIMSALAVAT

«Scientific and technical center Salavatnefteorgsintez» Ltd Co

**Abstract.** The properties of the polyethylene waxes have been investigated by physico-chemical methods (TGA, DSC, IR, GPC). It have been studied the waxes produces at JSC Gazprom neftekhimSalavat and their imported counterparts.

**Keywords:** polyethylene wax, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, molecular weight distribution.

УДК 678.033

*Н. А. Шабунина<sup>1</sup>, В. Д. Ворончихин<sup>1</sup>, Н. Ф. Ушмарин<sup>2</sup>*

#### РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕР-ОЛИГОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Сибирский государственный технологический университет»,  
г. Красноярск, Российская Федерация

\*ОАО «Чебоксарское производственное объединение им. В. И. Чапаева»,  
Чувашская Республика, г. Чебоксары, Российская Федерация

E-mail: krasmik19@yandex.ru

Изучена возможность замены минерального масла, применяемого в качестве пластификатора, в составе термоагрессивостойких композитов на функциональные и нефункциональные олигомеры диеновой структуры.

**Ключевые слова:** эластомерная композиция, пластификатор, олигомер, термоагрессивостойкость.

Современные технологии бурения при нефти- и газодобыче обуславливают необходимость разработки уплотнительных элементов, обладающих повышенной стойкостью к действию углеводородных сред при одновременном воздействии повышенных температур и давлений [1, 2].

Традиционно применяемые пластификаторы (например, фталаты, себацинаты и др.) придают требуемые технологические свойства резиновым смесям, но при этом не могут обеспечить изделиям требуемый уровень эксплуатационной выносливости при воздействии агрессивных сред. Применение олигомерных соединений в качестве реологических добавок позволяет не только получать композиционные материалы с минимальным уровнем микрогетерогенности, но и улучшенными техническими свойствами.

Целью данной работы являлось изучение возможности применения кислородсодержащих олигодиенов в качестве реологических добавок, проявляющих свойства временных пластификаторов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиционным материалом, являвшимся моделью для представленной работы, стала эластомерная композиция на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28АМН. Данная композиция содержала: вулканизирующие агенты (серу, каптакс и альтакс), активаторы вулканизации (цинковые белила и стеариновую кислоту), углеродные наполнители (технический углерод марок П 324 и П 803), пластификаторы (канифоль, минеральное масло), стабилизатор (диафен ФП) и замедлитель подвулканизации (сантогард РVJ).

Учитывая высокую миграционную активность минерального масла из композиционного материала в процессе эксплуатации, в работе изучалась возможность равномассовой замены данного пластификатора на функциональные

(СКД-КТР, СКД-ГТРА, СКД-9) и нефункциональный (СКД-0) олигодиены. Предлагаемые к использованию олигомеры имеют молекулярную структуру, идентичную эластомерной матрице [3], что обеспечивает термодинамическую совместимость в системе и возможность совулканизации с карбоцепной основой получаемого изделия.

Резиновые смеси изготавливались на валковом смесителе См320 160/160 с последующим кондиционированием в течение 24 ч при нормальных условиях. Образцы вулканизатов вулканизовали при температуре 143 °С в течение 20 мин.

Исследование реологических свойств резиновых смесей проводилось на вискозиметре Муни MV-2000 (фирма «Alpha Technologies») по ГОСТ 10722-84. Удельное объемное электрическое сопротивление резиновых смесей и вулканизатов определяли по ГОСТ 6433.2-71. Определение упруго-прочностных свойств вулканизатов при нормальных условиях и после воздействия повышенных температур и жидких агрессивных сред проводилось согласно ГОСТ 270-75. Математическая обработка полученных результатов выполнялась в соответствии с ГОСТ 269-75.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение реологических характеристик полимерных композиций обусловлено созданием пластификатором дополнительного свободного объема в молекулярной структуре композита, вследствие которого повышается вероятность смещения не только сегментов макромолекул друг относительно друга, но и макромолекул [4]. В период технологической обработки эластомерных композиций пластификаторы понижают вязкость смесей, обеспечивая снижение энергозатрат на изготовление композиции и улучшая обрабатываемость полимерного материала [5].

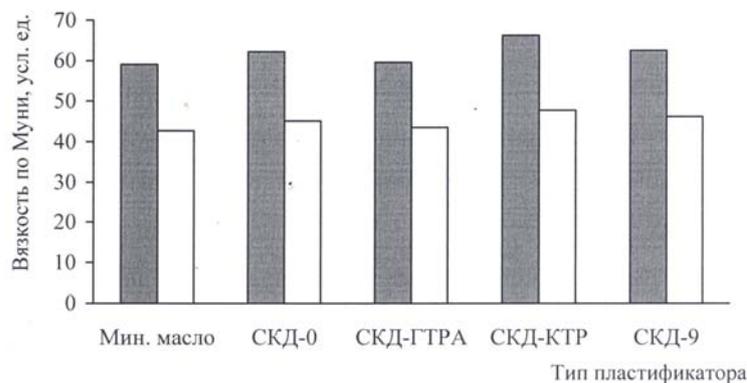


Рис. 1. Вязкость по Муни (усл. ед.) исследуемых резиновых смесей при 100 °С (■) и при 120 °С (□) в присутствии разных пластификаторов

Установлено, что предлагаемые к использованию олигодиены придают практически идентичный, в сравнении с контрольной композицией, уровень вязкости резиновых смесей (рис. 1).

При этом полученные резиновые смеси характеризуются практически одинаковым уровнем удельного объемного электрического со-

противления резиновых смесей. Вулканизация композиций приводит к снижению величины удельного объемного электрического сопротивления на 26–31 % для всех композиций, кроме содержащих олигодиен СКД-9, в присутствии которого данный показатель уменьшается на 12 % (рис. 2).

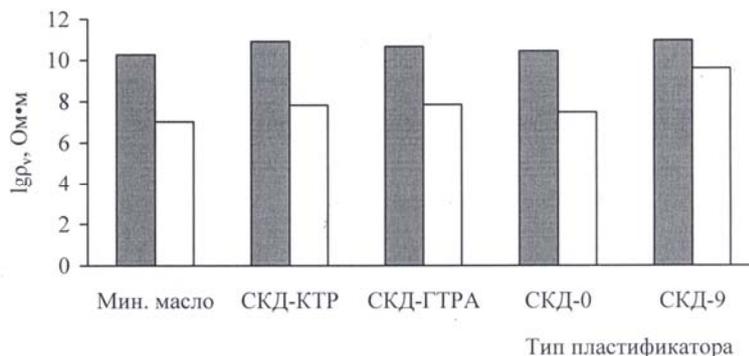


Рис. 2. Влияние типа пластификатора на величину удельного объемного электросопротивления резиновых смесей (■) и вулканизатов (□)

Диеновая основа исследуемых олигомеров и карбоцепные молекулы эластомерной матрицы в процессе вулканизации образуют единую сетчатую структуру. Однако гетерогенное распределение олигомеров приводит к образованию фазовых включений, пониженной степени структурирования. Это обеспечивает при практически неизменном уровне условной прочности при 300 % удлинении повышение динамической усталостной выносливости вулканизатов, содержащих функциональные олигомеры СКД-ГТРА, СКД-КТР и СКД-9. Условная прочность при растяжении вулканизатов либо остается неизменной (для композиций содержащих олигомеры СКД-ГТРА и СКД-КТР), либо незначительно снижается (в смесях содержащих СКД-0 и СКД-9) (табл. 1).

Воздействие повышенных температур на полимерные композиции приводит к необратимым изменениям в их структуре вследствие протекания конкурирующих процессов деструкции и структурирования [6]. В первую очередь это отражается на их прочностных характеристиках.

Одновременное воздействие повышенных температур и жидких агрессивных сред приводит к снижению уровня условной прочности при растяжении и величины относительного удлинения при разрыве. Знак «-» для представленных в табл. 2 значений относительного изменения свойств композита характеризует конкурентное преобладание процессов деструкции в эластомерной матрице бутадиен-нитрильного каучука над процессами термоструктурирования.

Таблица 1

**Физико-механические характеристики полимерных композитов, содержащих исследуемые пластификаторы**

Наименование показателя	Тип пластификатора				
	Минеральное масло	СКД-0	СКД-ГТРА	СКД-КТР	СКД-9
Условная прочность при 300 % удлинении, МПа	14,2	14,9	15,99	16,5	14,7
Условная прочность при растяжении, МПа	20,2	19,6	20,3	20,7	19,5
Относительное удлинение при разрыве, %	456	446	417	423	440
Динамическая выносливость, тыс. циклов	29,75	24,45	51,30	54,70	69,49

Установлено, что в процессе термоокислительного старения, вулканизаты, содержащие в качестве пластификатора олигодиены СКД-0,

СКД-ГТРА и СКД-КТР, в большей степени подвержены процессам деструкции в сравнении с вулканизатом, содержащим минеральное

масло. В то же время в присутствии карбонил-содержащего олигомера СКД-9 вулканизаты утрачивают исходные упруго-деформационные свойства в меньшей степени, чем контрольный образец.

Любое воздействие жидких агрессивных сред обусловлено диффузионными процессами, результатом которых является проникновение растворителя в дефектные области композиционного материала.

Таблица 2

Влияние низкомолекулярных пластификаторов на прочностные свойства после воздействия жидких и агрессивных сред

Наименование показателя	Тип пластификатора				
	Минеральное масло	СКД-0	СКД-ГТРА	СКД-КТР	СКД-9
Относительное изменение условной прочности при разрыве, %:					
после термоокислительного старения (100 °С; 48 ч)	-6,48	-34,35	-38,16	-32,68	-2,5
после экстракции дистиллированной водой (384 ч; в том числе 24 ч при 100 °С)	-8,83	-10,13	-6,08	-13,42	-3,9
после экстракции смесью изооктан – толуол – спирт (соотношение 45:45:10; 48 ч)	-77,81	-51,78	-44,66	-48,03	-58,4
Относительное изменение удлинения при разрыве, %:					
после термоокислительного старения (100 °С; 48 ч)	-0,56	-0,74	-0,71	-0,75	-0,43
после экстракции дистиллированной водой (384 ч; в том числе 24 ч при 100 °С)	-0,34	-0,27	-0,28	-0,35	-0,32
после экстракции смесью изооктан – толуол – этиловый спирт (соотношение 45:45:10; 48 ч)	-0,77	-0,36	-0,33	-0,35	-0,43

Установлено (табл. 2), что применение олигомеров СКД-ГТРА и СКД-9 позволяет получить вулканизаты, в меньшей степени подверженные изменению прочностных свойств при воздействии дистиллированной воды по сравнению с контрольным образцом.

Воздействие смеси изооктан-толуол-этиловый спирт, моделирующей нефть, в меньшей степени сказывается на прочности композиций, содержащих все исследуемые олигомеры (табл. 2). Изменение относительного удлинения при разрыве для данных композиций также происходит в меньшей степени относительно вулканизатов, содержащих в качестве пластификатора минеральное масло.

Таким образом, применение олигомерных пластификаторов целесообразно именно при изготовлении изделий, подлежащих эксплуатации в условиях воздействия жидких агрессивных сред.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Васильевых, Н. Я. Анализ состояния и тенденции развития работ в области нефтяных технологических масел для каучуков и резин / Н. Я. Васильевых, А. М. Пичугин // Каучук и резина. – 2008. – № 5. – С. 15–20.

2. Коротких, Н. И. Перспективы использования гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков для изготовления статоров винтовых забойных двигателей и винтовых насосов в термостойком исполнении / Н. И. Коротких, В. И. Клочков, В. Н. Красовский // Каучук и резина. – 2005. – № 2. – С. 48–49.

3. Сеничев, А. Ю. О пластификации бутадиен-нитрильных каучуков / А. Ю. Сеничев // Каучук и резина. – 2004. – № 1. – С. 29–32.

4. Ушмарин, Н. Ф. ДАЭНДК — новый пластификатор для резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков / Н. Ф. Ушмарин, Н. И. Кольцов // Сб. научных трудов молодых ученых и специалистов. – Чебоксары, 2000. – С. 230–231.

#### REFERENCES

1. Vasil'evyh, N. Ja. Analiz sostojanija i tendencii razvitija rabot v oblasti nef'tjanyh tehnologicheskikh masel dlja kauchukov i rezin / N.Ja. Vasil'evyh, A.M. Pichugin // Kauchuk i rezina. – 2008. – № 5. – S. 15–20.

2. Korotkih, N. I. Perspektivy ispol'zovanija gidrirovannyh butadien-nitril'n'gh kauchukov dlja izgotovlenija statorov vintovyh zabojnyh dvigatelej i vintovyh nasosov v termostojkom ispolnenii / N.I. Korotkih, V.I. Klochkov, V.N. Kravovskij // Kauchuk i rezina. – 2005. – № 2. – S. 48–49.

3. Senichev, A.Ju. O plastifikacii butadien-nitril'nyh kauchukov / A.Ju. Senichev // Kauchuk i rezina. – 2004. – № 1. – S. 29–32.

4. Ushmarin, N.F. DAJeNDK — novyj plastifikator dlja rezin na osnove butadien-nitril'nyh kauchukov / N.F. Ushmarin, N.I. Kol'cov // Sb. nauchnyh trudov molodyh uchjonyh i specialistov. - Cheboksary, 2000. – S. 230–231.

*N. A. Shabunina<sup>1</sup>, V. D. Voronchikhin<sup>1</sup>, N. F. Ushmarin<sup>2</sup>*

**DEVELOPMENT OF POLYMER-OLIGOMER COMPOSITES FOR USE  
IN HYDROCARBON ENVIRONMENTS**

<sup>1</sup>Federal State budgetary educational institution «Siberian state technological University»,  
Krasnoyarsk, Russian Federation

<sup>2</sup>JSC «Cheboksary production Association named after. V. I. Chapaev»,  
Chuvash Republic, Cheboksary, Russian Federation

**Abstract.** Studied the possibility of replacing the mineral oil used as a plasticizer in the composition thermoinactivation composites for functional and non-functional oligomers diene structure.

**Keywords:** elastomeric composition, a plasticizer, an oligomer, thermoinactivation.

УДК 678.664

*И. А. Новаков, В. П. Медведев, А. В. Мурзин, В. Н. Давыдова, А. Ю. Баркаускайте*

**ВЛИЯНИЕ АГЕНТА РАЗВЕТВЛЕНИЯ ЦЕПИ НА СТРУКТУРУ  
И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДИЕНУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ\***

**Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: vaniev@vstu.ru

Впервые изучено влияние природы агента разветвления цепи на структуру и тип поперечных связей вулканизационной сетки, степень сшивания и физико-механические свойства полидиенуретановых эластомеров, полученных с использованием олигодиендиола, отличающегося преимущественным содержанием двойных связей 1,2-присоединения (до 90 %) и высокой долей бифункциональных (выше 92 %) молекул. Выявлен вклад физических связей в формирование структуры сетки и установлено, что наибольшая доля таковых образуется при использовании в качестве агента разветвления цепи ароматического диамина в условиях избытка изоцианатных групп. Такие полидиенуретановые эластомеры обладают наибольшей прочностью и благодаря лабильности физических связей характеризуются высокой способностью к деформации.

**Ключевые слова:** олигодиендиолы, агенты разветвления цепи, полиизоцианат, диенуретановые эластомеры.

Литьевые композиции на основе олигомерных каучуков находят все более широкое применение при производстве герметизирующих, гидроизолирующих и спортивных покрытий. Полидиенуретановые эластомеры на основе олигодиендиолов получают отверждением (вулканизацией) за счет реакции между гидроксильными группами олигомеров и изоцианатными группами отвердителя в присутствии агентов разветвления цепи (АРЦ). Отверждение без использования АРЦ, как правило, приводит к образованию эластомеров с низкой степенью сшивания и недостаточной долей эластически активного материала сетки при довольно высоком содержании несшитой фазы (золь-фракции). Ранее, при изучении особенностей отверждения олигобутадиенового каучука с гидроксильными функциональными группами было установлено, что использование АРЦ позволяет удлинять молекулярные цепи с участием кон-

цевых гидроксильных групп, что значительно улучшает структурные параметры сетки и повышает упруго-прочностные свойства получаемых полидиенуретанов [1, 2].

В связи с тем, что тип агента разветвления цепи может оказывать существенное влияние на степень сшивания, структурные параметры и комплекс механических свойств эластомеров, актуальной является задача по обоснованному выбору АРЦ, обеспечивающих наиболее оптимальное сочетание технологических свойств композиций при их переработке, а также эксплуатационных характеристик полидиенуретанов.

Цель настоящей работы – изучить влияние типа АРЦ на структуру вулканизационной сетки и прочностные свойства полидиенуретановых эластомеров на основе олигодиендиола, характеризующегося 90 % содержанием двойных связей 1,2-присоединения.

© Новаков И. А., Медведев В. П., Мурзин А. В., Давыдова В. Н., Баркаускайте А. Ю., 2015

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

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве олигодиедиола использовали каучук NISSO PB марки G, характеризующийся средней молекулярной массой 3000 и количеством гидроксильных групп 1 %. Выбор данного каучука обусловлен сравнительно большим содержанием двойных связей 1,2-присоединения (до 90 %) и высокой долей бифункциональных (выше 92 %) молекул [3], а также перспективой практического применения материалов на его основе благодаря лучшим свойствам [4].

В качестве агентов разветвления цепи применяли глицерин, триэтанолламин (ТЭА), триметиллофосфат (ТМФ), ароматический диамин марки Этакюр 300 (смесь 2,4 и 2,6-изомеров диметилтиотолуолдиамин), а также гидроксилсодержащий полиол марки Лапрол 373. Последний представляет собой простой полиэфир оксида пропилен с глицерином с молекулярной массой  $370 \pm 20$  (ТУ Российской Федерации № 2226-017-10488057-94).

Отвердителем служил полиметиленфенилизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (ТУ РФ 2224-152-04691277-96) с содержанием изоцианатных групп 29–32 %.

В работе использовали метод золь-гель анализа, который позволяет по содержанию золь-фракции и значениям равновесного набухания определять структурные параметры вулканизационной сетки эластомеров [5]. К искомым параметрам относятся: количество золь-фракции (S), степень сшивания молекул ( $\gamma$ ), доля эластически активного материала сетки ( $V_a$ ), среднечисленная молекулярная масса отрезка цепи ( $M_c$ ), число химических узлов сетки ( $N_{с_{хим}}$ ) и равновесный модуль ( $E_{равн}$ ). Кроме того, по данным релаксации напряжения при сжатии определяли число физических узлов сетки ( $N_{с_{физ}}$ ), а также общее число химических и физических узлов сетки ( $N_{с_{общ}}$ ).

Физико-механические свойства полидиенуретанов оценивали по ГОСТ 270-75.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенных исследований авторами установлено, что физико-химическое строение АРЦ оказывает существенное влияние на уровень физико-механических показателей полидиенуретанов. В частности, из данных рис. 1 следует, что при содержании агента разветвления цепи 0,12 моль при условии эквимолеку-

лярного соотношения реагирующих групп прочностные свойства эластомеров с Этакюром 300, Лапролом 373 и глицерином значительно выше, чем у материалов с ТМФ и ТЭА. При этом происходит закономерное уменьшение значений относительного удлинения при растяжении (рис. 2).

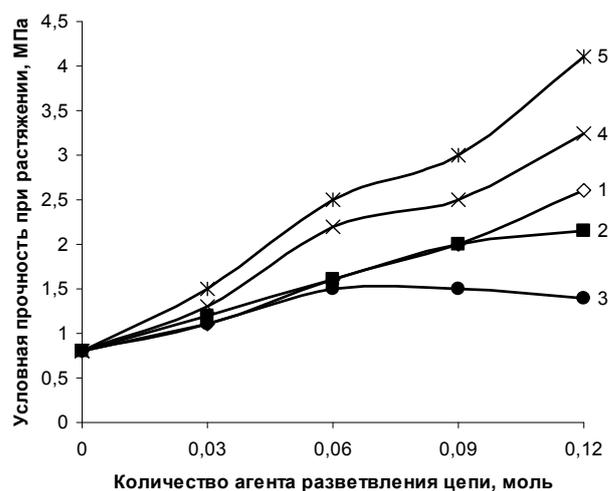


Рис. 1. Зависимость условной прочности при растяжении полидиенуретанов от количества и типа агента разветвления цепи:

1 – глицерин; 2 – ТЭА; 3 – ТМФ; 4 – Лапрол 373; 5 – Этакюр 300

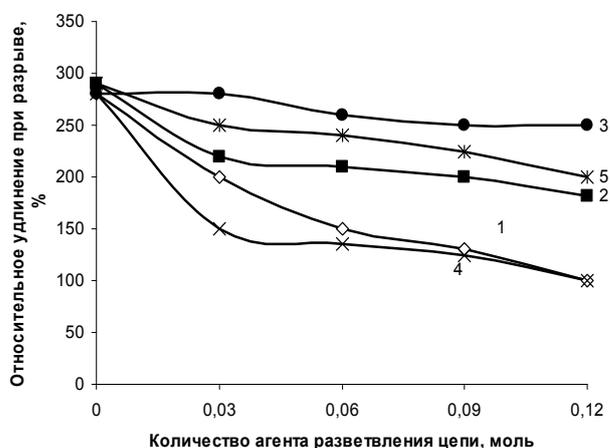


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения при разрыве полидиенуретанов от количества и типа агента разветвления цепи:

1 – глицерин; 2 – ТЭА; 3 – ТМФ; 4 – Лапрол 373; 5 – Этакюр 300

Аналогичный характер имеют зависимости, демонстрирующие влияние соотношения функциональных групп в уретанообразующей системе на показатели упруго-прочностных свойств полидиенуретанов (рис. 3 и 4).

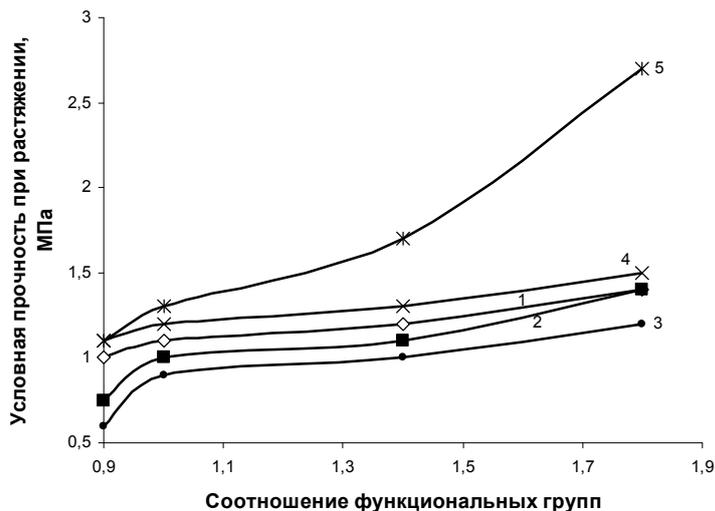


Рис. 3. Влияние соотношения функциональных групп (NCO:OH или NCO:OH+NH<sub>2</sub>) на показатели условной прочности при растяжении полидиуретанов в зависимости от типа АРЦ: 1 – глицерин; 2 – ТЭА; 3 – ТМФ; 4 – Лапрол 373; 5 – Этакюр 300

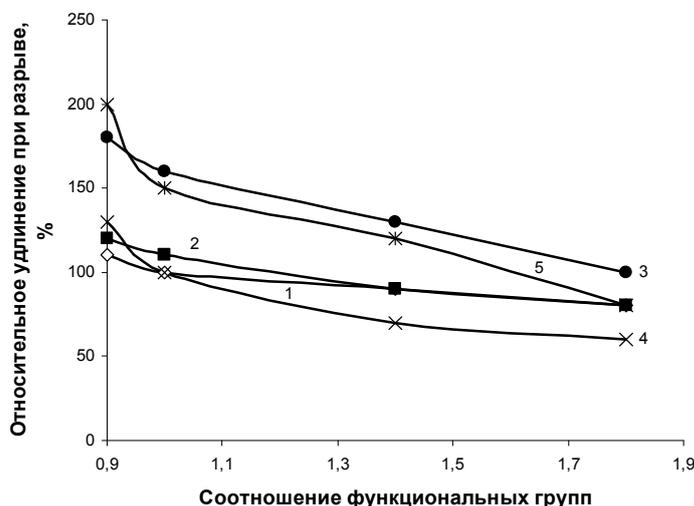


Рис. 4. Влияние соотношения функциональных групп (NCO:OH или NCO:OH+NH<sub>2</sub>) на показатели относительного удлинения при разрыве полидиуретанов в зависимости от типа АРЦ: 1 – глицерин; 2 – ТЭА; 3 – ТМФ; 4 – Лапрол 373; 5 – Этакюр 300

Помимо природы поперечных связей, механические свойства эластомеров определяются также и структурными особенностями сетки. В

этой связи было изучено влияние типа и количества АРЦ на параметры вулканизационной структуры эластомеров (табл. 1).

Таблица 1

Параметры вулканизационной сетки в зависимости от типа и содержания АРЦ

Агент разветвления цепи	Содержание, моль	Количество золь-фракции S, %	Степень сшивания молекул $\gamma$	Доля эластически активного материала сетки, $V_a$	Среднечисленная молекулярная масса отрезков цепи $M_c$	Число химических узлов сетки $N_c \cdot 10^{-23}$ , моль/м <sup>3</sup>	Равновесный модуль E, МПа
	0	14,1	1,94	0,89	4545	1,17	1,44
Глицерин	0,03	7,4	2,89	0,90	3045	1,74	2,15
	0,06	5,97	3,25	0,91	2683	1,97	2,44
	0,09	1,72	6,74	0,92	1305	4,05	5,01
Этакюр 300	0,03	5,21	3,61	0,90	2432	2,17	2,68
	0,06	3,7	4,36	0,91	2018	2,62	3,24
	0,09	1,2	8,22	0,92	1069	4,95	6,11

Окончание табл. 1

Агент разветвления цепи	Содержание, моль	Количество золь-фракции S, %	Степень сшивания молекул $\gamma$	Доля эластически активного материала сетки, $V_a$	Среднечисленная молекулярная масса отрезков цепи $M_c$	Число химических узлов сетки $N_c \cdot 10^{-23}$ , моль/м <sup>3</sup>	Равновесный модуль E, МПа
	0	14,1	1,94	0,89	4545	1,17	1,44
Лапрол 373	0,03	8,23	2,71	0,90	3248	1,63	2,01
	0,06	6,04	3,21	0,90	2736	1,93	2,39
	0,09	3,15	4,78	0,91	1839	2,88	3,55
ТЭА	0,03	7,42	2,89	0,90	3050	1,73	2,14
	0,06	6,16	3,23	0,90	2726	1,94	2,40
	0,09	4,26	4,02	0,90	2191	2,41	2,98
ТМФ	0,03	11,6	2,19	0,89	4017	1,31	1,63
	0,06	9,64	2,46	0,90	3580	1,47	1,82
	0,09	6,27	3,13	0,90	2755	1,92	2,37

Примечание. Результаты рассчитаны по данным золь-гель анализа

Как следует из данных таблицы, образцы, полученные без использования АРЦ, характеризуются наименьшими значениями степени сшивания, доли  $V_a$ , числа химических узлов сетки и, соответственно, меньшими показателями равновесного модуля. Вместе с тем полидиуретаны, полученные в присутствии АРЦ, значимо отличаются по параметрам вулканизационной сетки. Следует отметить, что наибольшая степень сшивания характерна для ма-

териалов, содержащих в качестве АРЦ Этакюр 300, глицерин и Лапрол 373. Соответствующим образом это отражается и на таких параметрах, как доля эластически активного материала сетки, среднечисленная молекулярная масса отрезков цепи ( $M_c$ ) между узлами сетки и  $N_c$ . Одновременно из данных таблицы можно видеть, что отличия значений наиболее ощутимо проявляются при дозировке агента разветвления цепи 0,09 моль.

Таблица 2

Параметры вулканизационной сетки в зависимости от типа АРЦ и соотношения функциональных групп\*

Агент разветвления цепи**	Соотношение функциональных групп	$M_c$	$N_{c\text{общ}} \cdot 10^{-23}$ , моль/м <sup>3</sup>	$N_{c\text{хим}} \cdot 10^{-23}$ , моль/м <sup>3</sup>	$N_{c\text{физ}} \cdot 10^{-23}$ , моль/м <sup>3</sup>
Глицерин	NCO:OH				
	0,9:1	3633	1,79	1,46	0,33
	1:1	2907	2,32	1,82	0,50
	1,4:1	2575	2,80	2,06	0,75
	1,8:1	2012	3,71	2,63	1,08
Этакюр 300	NCO:(OH+NH <sub>2</sub> )				
	0,9:1	2894	2,28	1,83	0,45
	1:1	2123	3,18	2,49	0,69
	1,4:1	1885	3,86	2,81	1,04
	1,8:1	1848	4,19	2,87	1,32
Лапрол 373	NCO:OH				
	0,9:1	3738	1,73	1,42	0,31
	1:1	3115	2,09	1,70	0,39
	1,4:1	2692	2,56	1,97	0,59
	1,8:1	2031	3,60	2,61	0,99

Окончание табл. 2

Агент разветвления цепи**	Соотношение функциональных групп	$M_c$	$N_{\text{общ}} \cdot 10^{-23}$ , моль/м <sup>3</sup>	$N_{\text{хим}} \cdot 10^{-23}$ , моль/м <sup>3</sup>	$N_{\text{физ}} \cdot 10^{-23}$ , моль/м <sup>3</sup>
ТЭА	NCO:(OH+NH <sub>2</sub> )				
	0,9:1	3825	1,63	1,38	0,24
	1:1	3175	2,00	1,67	0,33
	1,4:1	2959	2,26	1,79	0,47
	1,8:1	2535	2,78	2,09	0,69
ТМФ	NCO:OH				
	0,9:1	4638	1,32	1,14	0,18
	1:1	4012	1,59	1,32	0,27
	1,4:1	3737	1,77	1,42	0,39
	1,8:1	2919	2,37	1,81	0,56

Примечание. \* – результаты рассчитаны по данным релаксации напряжения при сжатии;  
 \*\* – содержание АРЦ составляет 0,03 моль

Массив данных, представленных в табл. 2, демонстрирует влияние соотношения функциональных групп на количество химических и физических узлов сетки (а также на их общее содержание), образующихся при отверждении в присутствии АРЦ различного типа.

В случае применения глицерина, обеспечивающего образование уретановых связей, при изменении соотношения NCO:OH от 0,9:1 до 1,8:1 имеет место снижение значений  $M_c$  с 3633 до 2012. Это приводит к определенному повышению прочностных свойств и снижению значений относительного удлинения (кривые 1 на рис. 3 и 4). Такая же тенденция характерна и для случаев использования ТЭА, ТМФ и Лапрола 373.

Обращает на себя внимание, что наибольшее количество химических и физических узлов сетки при одинаковом соотношении функциональных групп фиксируется для образцов,

содержащих в качестве агента разветвления цепи Этакюр 300. Далее можно выделить полидиенуретаны с глицерином и Лапролом 373.

В присутствии ароматического диамина отверждение может протекать не только с образованием уретановых поперечных связей, но и мочевино-уретановых, а при избытке NCO-групп возможно образование и биуретовых связей. Как следствие, увеличивается количество полярных узлов сшивания, повышается степень микрогетерогенности и уровень межмолекулярного взаимодействия в полидиенуретановой матрице. В свою очередь, это отражается на повышении уровня прочностных свойств (кривые 5 на рис. 1 и 3). Важным обстоятельством является то, что физические межмолекулярные связи, обладая достаточной лабильностью, обеспечивают более высокую способность к деформации (кривые 5 на рис. 2 и 4).

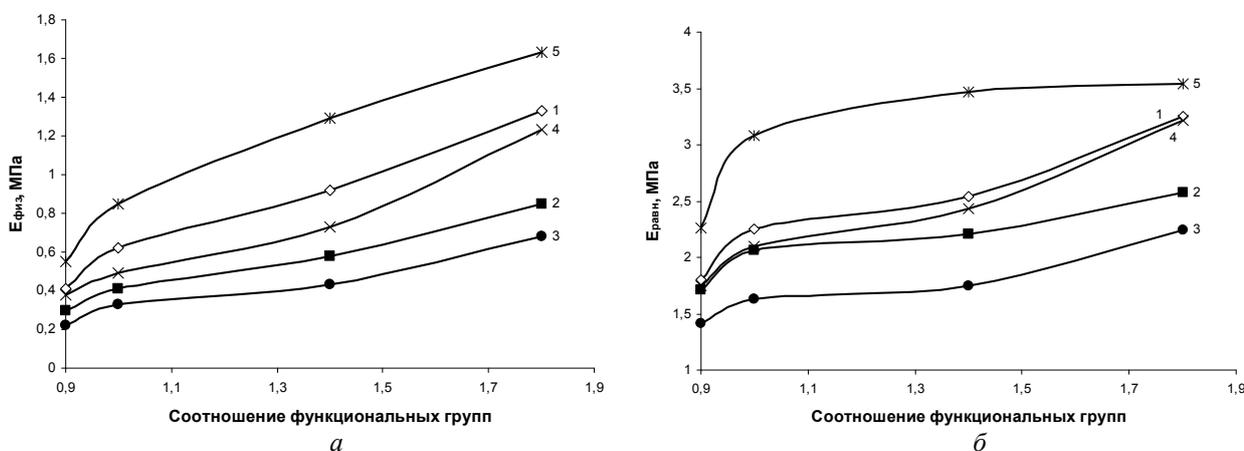


Рис. 5. Влияния соотношения функциональных групп (NCO:OH или NCO:OH+NH<sub>2</sub>) на модуль упругости физических узлов сетки (а) и равновесный модуль (б):  
 Тип АРЦ: 1 – глицерин; 2 – ТЭА; 3 – ТМФ; 4 – Лапрол 373; 5 – Этакюр 300

Меньшие значения условной прочности при растяжении и степени сшивания, характерные для случаев использования триэтанолamina и триметилфосфата, связаны, по-видимому, с влиянием третичного атома азота и фосфора на реакционную способность гидроксильных групп в этих соединениях.

Анализ структурных параметров вулканизационной сетки полидиенуретанов, которые были определены методом релаксации напряжений при сжатии, показывает различия в уровне свойств материалов. Повышение количества полиизоцианата приводит к самоассоциации высокополярных аллофанатных, мочевино-уре-

тановых и биуретовых групп и образованию микрогетерогенной структуры. Во всех случаях это обуславливает более резкое возрастание релаксационной составляющей модуля упругости (рис. 5, *a*) по сравнению с изменением значений равновесной составляющей (рис. 5, *б*). При этом наиболее значительный рост релаксационной составляющей модуля упругости  $E_{\text{физ}}$  характерен для эластомеров с наибольшей полярностью поперечных сшивков, полученных с использованием Этакюра 300 (кривая 5 на рис. 5, *a*). Обсуждаемые отличия видны и по данным зависимости  $E_{\text{равн}}$  от соотношения функциональных групп (рис. 5, *б*, кривая 5).

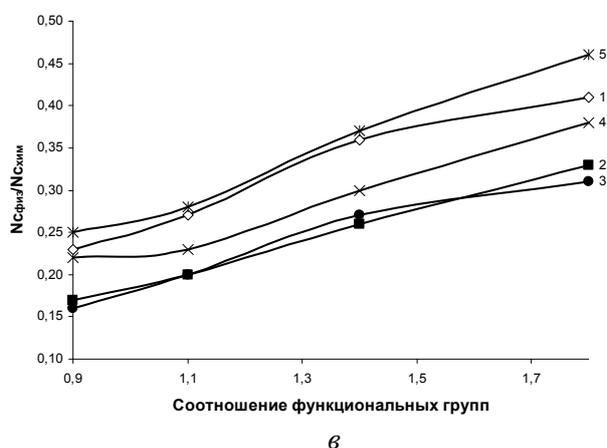
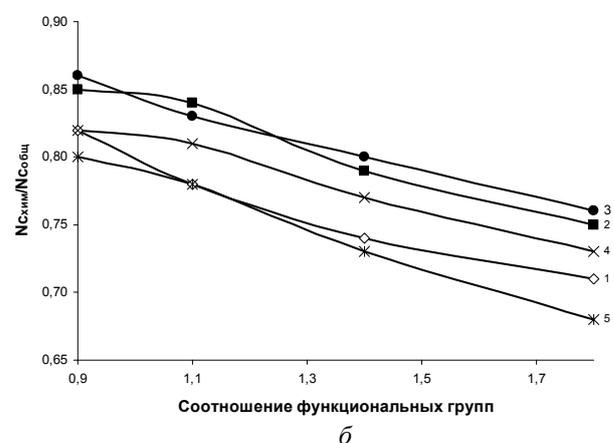
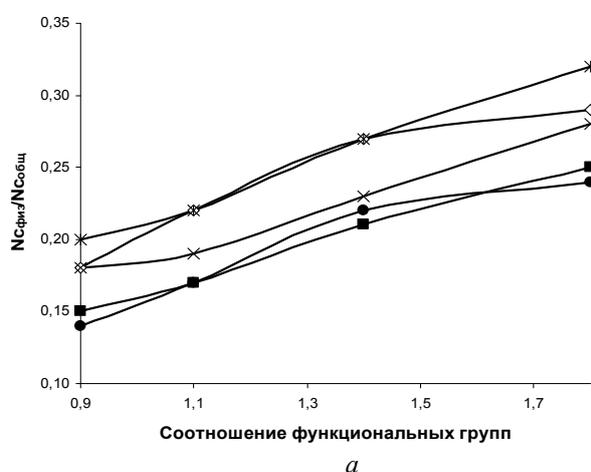


Рис. 6. Влияние соотношения функциональных групп ( $\text{NCO}:\text{OH}$  или  $\text{NCO}:\text{OH}+\text{NH}_2$ ) на структурные параметры сетки полидиенуретанов в зависимости от типа АРЦ: 1 – глицерин; 2 – ТЭА; 3 – ТМФ; 4 – Лапрол 373; 5 – Этакюр 300; *a* – доля физических узлов сетки; *б* – доля химических узлов сетки; *в* – отношение количества физических к количеству химических узлов сетки

Как следует из зависимостей рис. 6, одновременно с ростом физической составляющей модуля упругости растет относительная доля физических узлов сшивания, выраженная через соотношение  $Nc_{\text{физ}}/Nc_{\text{общ}}$  (рис. 6, *a*), при адекватном снижении доли химических узлов сетки (рис. 6, *б*) и увеличении соотношения (рис. 6, *в*) между физическими и химическими узлами сетки. В целом, эти экспериментальные данные свидетельствуют о возникновении микрогете-

рогенной структуры в полидиенуретановых эластомерах и возможности ее регулирования путем варьирования соотношения  $\text{NCO}:\text{OH}$  или  $\text{NCO}:(\text{OH}+\text{NH}_2)$ .

Таким образом, полученные результаты исследований демонстрируют возможности регулирования физико-механических свойств полидиенуретановых эластомеров, полученных на основе олигодиендиола с высокой долей бифункциональных молекул. Это достигается за

счет обоснованного выбора типа агента разветвления цепи, его количества, а также содержания полиизоцианатного отвердителя.

#### 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. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 154–159.
2. Медведев, В. П. Полиуретановые эластомеры на основе олигобутадиендиола с 1,2- структурой двойных связей / В. П. Медведев [и др.] // Каучук и резина. – 2012. – № 1. – С. 2–5.
3. Special Properties of NISSO-PB [Электронный ресурс] / NIPPON SODA CO., LTD, 2012. – Режим доступа: <http://www.nippon-soda.co.jp/pb/>.
4. Медведев, В. П. Полиуретановые эластомеры на основе олигобутадиендиола NISSO PB G3000 / В. П. Медведев [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2012. – № 12. – С. 11–15.
5. Сергеева, Л. М. Исследование густоты пространственной сетки и природы поперечных связей в полиуретановых

эластомерах / Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькевич // Синтез и физико-химия полиуретанов. – Киев: Наукова думка, 1967. – 199 с.

#### REFERENCES

1. *Ukrainskaya, S. I.* Razrabotka retseptur i issledovanie kompozitsiy na osnove novogo gidroksilsoderzhashego oligomernogo kauchuka / S.I. Ukrainskaya, V.P. Medvedev, V.V. Chapurkin // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tehnikeskogo universiteta. Seriya «Himiya i tehnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov». – Vyip.7. – 2010. – S. 154–159.
2. Poliuretanovyye elastomeryi na osnove oligobutadiendiola s 1,2- strukturoy dvoynnykh svyazey / V.P. Medvedev [i dr.] // Kauchuk i rezina. – 2012. – № 1. – S. 2–5.
3. Special Properties of NISSO-PB [Elektronnyy resurs] / NIPPON SODA CO., LTD, 2012. – Rezhim dostupa: <http://www.nippon-soda.co.jp/pb/>.
4. Poliuretanovyye elastomeryi na osnove oligobutadiendiola NISSO RV G3000 / V.P. Medvedev [i dr.] // Klei. Germetiki. Tehnologii. – 2012. – № 12. – S. 11–15.
5. *Sergeeva, L. M.* Issledovanie gustomoty prostranstvennoy setki i prirody poperechnykh svyazey v poliuretanovykh elastomerakh / L.M. Sergeeva, Yu.S. Lipatov, N.I. Binkevich // Sintez i fiziko-himiya poliuretanov. – Kiev: Naukova dumka, 1967. – 199 s.

*I. A. Novakov, V. P. Medvedev, A. V. Murzin, V. N. Davydova, A. Yu. Barkauskajte*

### THE INFLUENCE OF THE CHAIN BRANCHING AGENT ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF DIENE-URETHANE ELASTOMERS

Volgograd State Technical University

**Abstract.** The influence of the chain branching agent nature on the structure and cross-links type of vulcanization network, the crosslinking degree and mechanical properties of polydieneurethane elastomers, obtained with using oligodienediol with predominant content of 1,2-addition double bonds (till 90%) and a high proportion of bifunctional molecules (above 92%), was defined for the first time. The contribution of physical links to the formation of the network structure was researched and it was determined, that the largest part of them forms when an aromatic diamine with an excess of isocyanate groups are used as a branching agent. Such polydieneurethane elastomers have the greatest strength and are characterized by a high strain capacity for deformation due to lability.

**Keywords:** oligodiendioly, the chain branching agent, polyisocyanate, diene-urethane elastomers.

УДК 541.64

*Ф. С. Радченко<sup>1</sup>, А. С. Озерин<sup>2</sup>, О. А. Кротикова<sup>1</sup>*

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛУБКОВ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ\*

<sup>1</sup>Волгоградский государственный технический университет

<sup>2</sup>Южный научный центр Российской академии наук

E-mail: radchenko@vstu.ru

Методами капиллярной вискозиметрии и динамического светорассеяния определены размерные характеристики макромолекулярных клубков полиэтиленimina и полиакриловой кислоты при различных pH раствора, а также комплексов этих полиэлектролитов с ионами серебра в водных растворах.

**Ключевые слова:** полиэтиленimin, полиакриловая кислота, поликомплекс, ионы серебра.

© Радченко Ф. С., Озерин А. С., Кротикова О. А., 2015

\*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта НШ-1981.2014.3 и Южного научного центра Российской академии наук.

Создание нанокompозитных материалов является одним из приоритетных направлений развития науки. Наночастицы с узким распределением по размерам и материалы на их основе находят применение в качестве высокоселективных катализаторов, мембран, сенсоров и др. [1–4]. Существует несколько широко применяемых способов получения и стабилизации таких наночастиц (золь-гель синтез, использование ПАВ, прямых и обратных мицелл, полимеров) [5–8]. Обычно такие системы отличаются многокомпонентностью, а методы их получения – многостадийностью. Последний метод основан на так называемом псевдоматричном синтезе [8], суть которого состоит в узнавании макромолекулой частицы, достигающей определенного размера. После чего макромолекула адсорбируется на поверхности частицы, образуя экран, что препятствует дальнейшему увеличению размера частиц как за счет агрегации, так и за счет химической конденсации. При таком методе синтеза одним из критических параметров является концентрационный режим полимера так как при достижении концентрации кроссовера полимера взаимодействие частиц с макромолекулами приводит к формированию сплошной сетки пространственных зацеплений, то есть образованию геля [9].

При синтезе частиц твердой фазы в разбавленных растворах полимеров важным параметром становится соотношение скоростей диффузии низкомолекулярных веществ к поверхности растущей частицы (химическая конденсация), растущих частиц друг к другу (агрегация) и макромолекул к растущим частицам (комплексобразование). Легко понять, что чем выше соотношение скорости комплексобразования к скоростям химической конденсации и агрегации, тем меньше размер получаемых частиц и уже молекулярно-массовое распределение. Для увеличения скорости комплексобразования необходимо, чтобы хотя бы один из компонентов будущей твердой фазы максимально полно находился внутри макромолекулярных клубков полимера, а не во всем объеме системы. Это может быть реализовано в случае образования комплекса макромолекулы полимера с одним из компонентов будущей твердой фазы. Чтобы изучить, как влияет на размер образующихся частиц и их ММР использование комплексов полимера с одним из компонентов, необходимо провести сравнение продуктов синтеза частиц новой фазы, проведенного дву-

мя способами: первый – синтез частиц в присутствии макромолекул полимера в случае, когда комплекс не образуется и компоненты будущей твердой фазы равномерно распределены в объеме системы; второй – когда один из компонентов системы находится внутри макромолекулярных клубков. Легко заметить, что результат будет тем сильнее отличаться, чем меньше объемная доля, занимаемая полимерными клубками в растворе. Для исследования были выбраны полиэтиленимин (ПЭИ) и полиакриловая кислота (ПАК), которые, в зависимости от pH среды, могут образовывать комплексы с ионами серебра [10, 11]. Данная работа посвящена определению размерных характеристик макромолекулярных клубков указанных полиэлектролитов, а также их комплексов с ионами серебра.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован неразветвленный полиэтиленимин ( $M_w = 25000$ , «Alfa Aesar», США), полиакриловая кислота, 35%-ный водный раствор ( $M_w = 250000$ , «Aldrich», Германия), нитрат серебра 99,9995 % («Alfa Aesar», США), натрий азотнокислый, чда («Рехим», Россия). Для изменения pH растворов использовался NaOH и  $HNO_3$  марки «Экрос» чда, без дополнительной очистки.

Комплексы ПЭИ и ПАК с ионами серебра получали смешением растворов полиэлектролитов с pH=10 с раствором нитрата серебра в соотношениях  $[ПЭИ]/[Ag^+] = 0,36$  и  $[ПАК]/[Ag^+] = 0,8$ , соответственно. Данные соотношения были найдены ранее и представляют собой предельные составы для комплексов ПЭИ-Ag и ПАК-Ag [10,11].

Вискозиметрические исследования проводили на капиллярном вискозиметре «Cannon-Ubbelohde» (США) с диаметром капилляра  $d = 0,75$  мм при  $30 \pm 0,1$  °С, перед измерениями образцы термостатировали. Начальные концентрации полимеров составляли для ПЭИ (pH=5 и pH=10) – 1 моль/л, для ПАК (pH=3) – 0,2 моль/л, для ПАК (pH=10) – 0,025 моль/л.

Измерение размеров клубков полиэлектролитов проводились методом динамического светорассеяния с помощью анализатора размеров частиц и дзета-потенциала «Photocor Contrast-Z». Температура эксперимента – 25 °С, угол рассеяния – 90°, термостабилизированный диодный лазер – 650 нм, 25 мВт. Концентрации полимеров – 0,005 моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение концентраций кроссовера растворов ПЭИ и ПАК и проводили методом ка-

пиллярной вискозиметрии по методике, изложенной в статье [12]. Результаты исследований представлены на рис. 1 и 2.

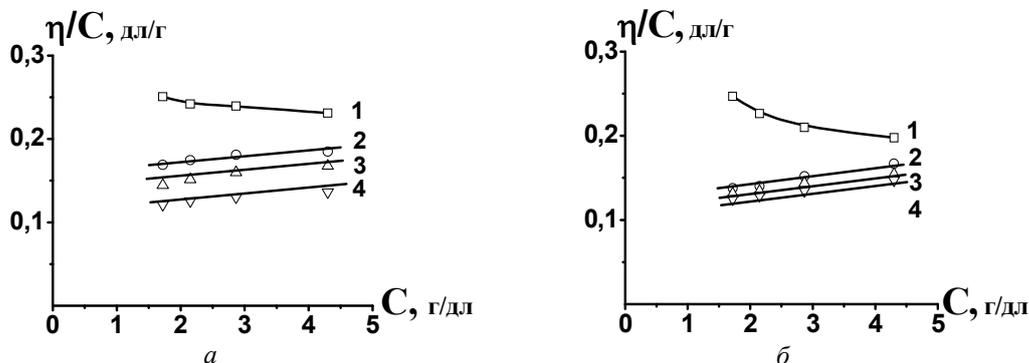


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости раствора ПЭИ при pH=5 (а) и pH=10 (б). В отсутствие низкомолекулярной соли (1);  $C_{NaNO_3}$ =0,05 (2); 0,1 (3); 0,2 моль/л (4)

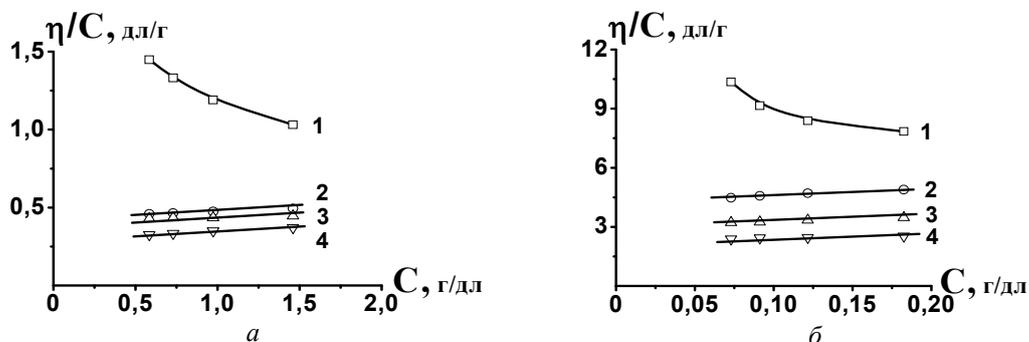


Рис. 2. Концентрационная зависимость приведенной вязкости раствора ПАК при pH=3 (а) и pH=10 (б). В отсутствие низкомолекулярной соли (1);  $C_{NaNO_3}$ =0,05 (2); 0,1 (3); 0,2 моль/л (4)

Экстраполяцией зависимостей  $\eta/C$  от  $C$  на нулевую концентрацию для каждого полимера при трех ионных силах были получены значения характеристических вязкостей  $[\eta]$ , которые приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения характеристических вязкостей полиэлектролитов в зависимости от ионной силы раствора

I, моль/л	Характеристическая вязкость ПЭИ $[\eta]$ , дл/г		Характеристическая вязкость ПАК $[\eta]$ , дл/г	
	pH=5	pH=10	pH=3	pH=10
0,05	0,161	0,116	0,297	4,228
0,10	0,132	0,115	0,418	3,044
0,20	0,113	0,110	0,435	2,318

Для определения концентраций кроссовера ПЭИ и ПАК при нулевой ионной силе были построены зависимости обратной характеристической вязкости от ионной силы. Экстраполяцией на нулевую ионную силу получены значения концентраций кроссовера  $c^*$ , приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Концентрации кроссовера ( $c^*$ ) и радиусы полиэлектролитных клубков, вычисленные на основе данных вискозиметрии ( $R$ ) и статического светорассеяния ( $R_b$ )

Полимер	$c^*$ , осн - моль/л	$R$ , нм (вискозиметрия)	$R_b$ , нм (светорассеяние)
ПЭИ, pH=5	1,30	12	17
ПЭИ, pH=10	1,95	4,7	11
ПЭИ-Ag	-	-	58
ПАК, pH=3	0,25	43	58
ПАК-Na, pH=10	0,02	37,5	62
ПАК-Ag	-	-	32

Имея значения концентраций кроссовера, можно рассчитать приблизительные значения радиусов макромолекулярных клубков, допуская, что макромолекулярные клубки имеют шарообразную форму и занимают весь объем раствора. Количество макромолекулярных клубков в 1 л раствора рассчитывали по уравнению 1.

$$n = \frac{C^* \cdot N_A}{N} \quad (1)$$

где  $c^*$  – концентрация кроссовера, осн-моль/л;  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  – число Авогадро, моль<sup>-1</sup>;  $N$  – степень полимеризации полимера.

Зная объем раствора и количество макромолекулярных клубков в нем, объем одного макромолекулярного клубка  $V_{кл}$  и его радиус  $r$  рассчитывали по уравнениям (2) и (3).

$$V_{кл} = \frac{V_{р-ра}}{n}, \quad (2)$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V}{4 \cdot \pi}}. \quad (3)$$

Полученные данные приведены в табл. 2.

Измерение зависимостей вязкости комплексов ПЭИ-Аг и ПАК-Аг от ионной силы оказалось невозможным. Интервалы концентраций ПЭИ и ПАК, необходимые для измерений на вискозиметре с диаметром капилляра 0,75 мм, составляют 0,4–1,0 моль/л и 0,02–0,05 моль/л соответственно. Данным интервалам концентраций ПЭИ и ПАК для получения комплексов максимального состава соответствуют интервалы концентраций  $AgNO_3$  в растворе 0,144–0,36 с и 0,016–0,04 моль/л соответственно. В щелочном растворе ионы  $Ag^+$  вступают с ионами  $OH^-$  в реакцию (I), которая характеризуется произведением растворимости, равным  $1,6 \cdot 10^{-8}$ :



Так как pH раствора равен 10, то произведение концентраций ионов  $[OH^-]$  с минимальными концентрациями ионов  $[Ag^+]$  для комплексов ПЭИ-Аг и ПАК – Аг равно  $1,44 \cdot 10^{-5}$  и  $1,6 \cdot 10^{-6}$ , что на несколько порядков превышает значение произведения растворимости  $Ag_2O$ .

Растворы ПЭИ и ПАК и их комплексов с ионами серебра исследовали методом динамического светорассеяния, который позволяет определить гидродинамические радиусы  $R_h$  макромолекулярных клубков в растворе. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Таким образом, полученные результаты показывают хорошую сходимость значений размеров макромолекулярных клубков исследуемых полиэлектролитов, измеренных двумя разными методами. Исключение составляет комплекс ПЭИ-Аг, который характеризуется большим значением гидродинамического радиуса макромолекулярного клубка. Это может быть связано с ассоциацией нескольких макромолекулярных клубков в одну флоккулу. Так как количество макромолекул во флоккуле неизвестно, то определить размерные характеристики комплекса ПЭИ-Аг не представляется возможным.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Литманович, О. Е. Избирательность взаимодействия наночастиц меди с макромолекулами полиэлектролита и неионогенного полимера / О. Е. Литманович [и др.] // Высокомолек. соед. – 2003. – Т. 45, № 9. – С. 1533–1543.
2. Озерин, С. А. Синтез, структура и свойства металлополимерных нанокомпозитов на основе серебра и поли-п-ксилилена / С. А. Озерин, С. А. Завьялов, С. Н. Чвалун // Высокомолек. соед. – 2001. – Т. 41, № 11. – С. 1993–1999.
3. Лукин, Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой / Е. С. Лукин // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 4. – С. 2–13.
4. Study on the synthesis of Ag / AgCl nanoparticles and their photocatalytic properties / Yiqun Zhu [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2012. – Vol. 47, Issue 11. – P. 3452–3458.
5. Synthesis and characterization of surfactant stabilized nanocolloidal dispersion of silver chloride in aqueous medium / S.Majumder, [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2014. – Vol. 443. – P. 156–163.
6. Worm-like micelles as templates: Formation of anisotropic silver halide nanoparticles / Vinod Kumar N. [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2012. – Vol. 393. – P. 73–80.
7. Бричкин, С. Б. Применение обратных мицелл для синтеза наночастиц / С. Б. Бричкин [и др.] // Хим. выс. энергий. – 2008. – Т. 42, № 4. – С. 14–20.
8. Паписов, И. М. Матричная полимеризация и другие матричные и псевдоматричные процессы как путь получения композиционных материалов / И. М. Паписов // ВМС Б. – 1997. – Т. 39, №3. – С. 562–574.
9. Радченко, С. С. Rheological Study of Polymer-Colloid Complexes of Aluminosilicate Particles with Weakly Charged Polyelectrolytes in Semidilute Aqueous Solutions / С. С. Радченко, И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, А. С. Озерин, О. А. Манойлина // Journal of Materials Science Research. – 2012. – Vol. 1, № 2 / April. – С. 119–125. – Англ.
10. Радченко, Ф. С. Закономерности взаимодействия полиэтиленimina с ионами серебра в водных растворах / Ф. С. Радченко, А. С. Озерин, О. А. Кротикова, Е. В. Колесниченко // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 7 (134) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 12). – С. 133–137.
11. Радченко, С. С. Закономерности взаимодействия натриевой соли полиакриловой кислоты с ионами серебра в водных растворах / С. С. Радченко, Ф. С. Радченко, А. С. Озерин, О. А. Кротикова, Е. В. Колесниченко // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4 (159) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 70–72.
12. Захарченко, С. О. Концентрационный режим раствора полиэтиленimina и его влияние на свойства комплексов полиэтиленimin – полиакриловая кислота / С. О. Захарченко, Е. А. Литманович // Структура и динамика молекулярных систем. – 2003. – Вып. X, Ч. 1. – С. 107–110.

## REFERENCES

1. Izbiratel'nost' vzaimodeystvia nanochastic medi s makromolekulami polielektrolita I neionogennogo polimera / O.E. Litmanovich [i dr.] // Vysokomolek. soed. – 2003. – T.45, №9. – S.1533–1543.
2. Ozerin, S. A. Sintez, struktura i svoystva metallopolimernyh kompozitov na osnove serebra i poli-n-ksilena / S.A. Ozerin, S.A. Zavyalov, S.N. Chvalun // Vysokomolek. soed. – 2001. – T. 41, № 11. – S. 1993–1999.

3. *Lukin, E. S.* Sovremennaya vysokoplotnaya oksidnaya keramika s reguliruemoy mikrostrukturoy / E. S. Lukin // Ogneupory i tehniceskaya keramika. – 1996. – № 4. – S. 2–13.

4. Study on the synthesis of Ag / AgCl nanoparticles and their photocatalytic properties / Yiqun Zhu[et al.] // Materials Research Bulletin. – 2012. – Vol.47, Issue 11. – P. 3452–3458.

5. Synthesis and characterization of surfactant stabilized nanocolloidal dispersion of silver chloride in aqueous medium / S.Majumder, [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2014. – Vol. 443. – P. 156–163.

6. Worm-like micelles as templates: Formation of anisotropic silver halide nanoparticles / Vinod Kumar N.[et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2012. – Vol. 393. – P. 73–80.

7. Primenenie obratnykh micell dlya sinteza nanochastic / S.B. Brichkin [i dr.] // Him. Vys. Energij. – 2008. – T. 42, № 4. – S. 14–20.

8. *Papisov, I. M.* Matrichnata polymerizaciya i drugie matrichnye i psevdomatrichnye processy kak put polucheniya kompozicionnh materialov / I. M. Papisov // Паписов, И. М. Матричная полимеризация и другие матричные и псевдоматричные процессы как путь получения композиционных материалов / И. М. Паписов // VMS B – 1997. – Т. 39. № 3. – S. 562–574.

9. Rheological Study of Polymer-Colloid Complexes of Aluminosilicate Particles with Weakly Charged Polyelectrolytes in Semidilute Aqueous Solutions / С.С. Радченко, И.А. Новаков, Ф.С. Радченко, А.С. Озерин, О.А. Манойлина // Journal of Materials Science Research. – 2012. – Vol. 1, № 2 / April. – С. 119–125. – Англ.

10. Zakonomernosti vzaimodejstviya polijetilenimina s ionami serebra v vodnyh rastvorah / F.S. Radchenko, A.S. Ozerin, O.A. Krotikova, E.V. Kolesnichenko // Izv. VolgGTU. Serija "Himija i tehnologija jelementoorganicheskih monomerov i polimernyh materialov". Vyp. 12: Mezhvuz. Sb. Nauch. St. / VolgGTU. – Volgograd, 2014. – № 7 (134). – S. 133–137.

11. Zakonomernosti vzaimodejstviya natrievoy soli poliakrilovoy kisloty s ionami serebra v vodnyh rastvorah / F.S. Radchenko, A.S. Ozerin, O.A. Krotikova, E.V. Kolesnichenko // Izv. VolgGTU. Serija "Himija i tehnologija jelementoorganicheskih monomerov i polimernyh materialov" / VolgGTU. – Volgograd, 2015. – № 4 (159). – С. 70–72.

12. *Zaharchenko, S. O.* Koncentracionniy rezhim rastvora polietilenimina i ego vliyanie na svoystva kompleksov polietilenimin – poliakrilovaya kislota / S. O. Zaharchenko, E.A. Litmanovich // Struktura i dinamika molekulyarnyh system. – 2003. – Vyp. X, Ch. 1. – S. 107–110.

*Ph. S. Radchenko<sup>1</sup>, A. S. Ozerin<sup>2</sup>, O. A. Krotikova<sup>1</sup>*

#### SIZE CHARACTERISTICS DETERMINATION OF THE MACROMOLECULAR COILS OF POLYACRYLIC ACID, POLYETHYLENIMINE AND THEIR COMPLEXES WITH SILVER IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS

<sup>1</sup>Volgograd State Technical University

<sup>2</sup>Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences

**Abstract.** Size characteristics of macromolecular coils of polyethyleneimine and polyacrylic acid with different pH level and of the complexes of these polyelectrolytes with silver ions in aqueous solutions were defined by capillary viscometry and dynamic light scattering.

**Keywords:** polyethyleneimine, polyacrylic acid, polycomplex, silver ions.

УДК 547.995.12

*Е. Б. Чернышова<sup>1</sup>, О. И. Тужиков<sup>1</sup>, М. А. Невестенко<sup>1</sup>,  
А. С. Березин<sup>1</sup>, В. Е. Юдин<sup>2</sup>, И. П. Добровольская<sup>2</sup>*

#### ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ ХИТОЗАНА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ И ПОЛИМЕРНЫМИ АЛЬДЕГИДАМИ

<sup>1</sup>Волгоградский государственный технический университет

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

E-mail: cherekatrina18@gmail.com

Приведены результаты исследования модификации пленок на основе хитозана различными альдегидами (салициловый (СА), уксусный (УА), глутаровый альдегиды (ГА), диальдегид целлюлозы (ДАЦ) и диальдегид крахмала (ДАК)) и влияния природы альдегидов на структурные, механические и гидрофильно-гидрофобные свойства получаемых пленок.

**Ключевые слова:** хитозан, салициловый альдегид, уксусный альдегид, глутаровый альдегид, диальдегид целлюлозы, диальдегид крахмала, основания Шиффа, гидрофобные свойства.

В последнее время интенсивно проводятся исследования синтеза полимеров, обладающих биodeградируемостью. Перспективным сырьем для получения биоразлагаемых и биологически

активных полимеров является хитозан, получаемый из хитина, содержащегося в панцире ракообразных, стенках грибов, кутикуле насекомых и др. [1].

Хитозан обладает рядом свойств, представляющих практический интерес для человека: биodeградируемость, биосовместимость с тканями человека, биологическая активность. Благодаря комплексу ценных свойств он находит широкое применение в медицине, фармацевтике, сельском хозяйстве. Исследования особенностей полимераналогичных превращений хитозана, свойств получаемых производных позволяют расширить его применение [2]. Так, модификацией хитозана альдегидами получены производные, которые обладают высоким спектром биологической активности, включая противогрибковую, антибактериальную, противовосполительную активность [3–4].

Предполагается, что использование в качестве модификаторов уксусного, салицилового, глутарового альдегидов, диальдегида целлюлозы и диальдегида крахмала, которые применялись в настоящей работе, также позволит получить материалы для медицинского назначения.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для модификации использовались следующие материалы: хитозан ( $M_n=200000$ , степень деацетилирования 82 %, ЗАО «Биопрогресс»), микрокристаллическая целлюлоза (Avicel PH-101, Sigma-Aldrich), крахмал картофельный (ГОСТ 7699-78), метапериодат натрия (квалификация «х.ч.»), дистиллированная (деионизированная) вода, ледяная уксусная кислота (квалификация «ч.д.а.»), аммиак (35 %-ный водный раствор, квалификация «ч.д.а.»), метиловый спирт (квалификация «х.ч.»), салициловый альдегид (квалификация «ч.д.а.»), уксусный альдегид (квалификация «ч.д.а.»), глутаровый альдегид (25 %-ный водный раствор, Sigma-Aldrich).

Хитозановые пленки изготавливались следующим образом: формование осуществляли путем отлива в чашки Петри 2 %-ного раствора хитозана в 2 %-ном водном растворе уксусной кислоты с последующей сушкой при 40 °С и пониженном давлении; полученные пленки

переводили из солевой формы в основную путем их промывки 10 %-ным (масс.) водным раствором аммиака с последующей многократной промывкой дистиллированной водой; полученные пленки имели толщину 30–40 мкм.

Модификация пленок хитозана альдегидами проводилась следующим образом: образец пленки помещали в ванночку с 40 мл приготовленного раствора модификатора (УА, СА, ГА, ДАЦ и ДАК) в метаноле или воде; выдерживали 30 мин при использовании диальдегидов и 1 ч при использовании моноальдегидов; для удаления непрореагировавших альдегидов модифицированные образцы предварительно отмывали, а затем экстрагировали метанолом с использованием аппарата Сокслета в течение 24 часов; отмытые образцы сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

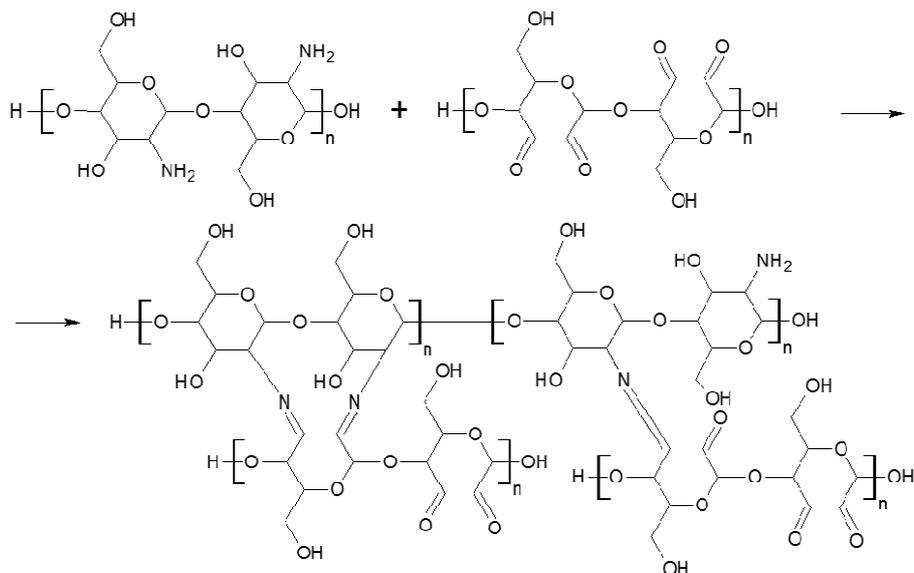
ИК-спектральные исследования исходных и модифицированных пленок хитозана проводились на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 5700».

Исследования гидрофильно-гидрофобных свойств исходных и модифицированных пленок хитозана проводились путем определения сорбции влаги поверхностью пленок (по изменению массы образцов в эксикаторах с влажностью 0 % и 98 %), а также путем определения краевого угла смачивания на аппарате «CRUSS» (Германия).

Прочностные характеристики пленок исследовали на разрывной машине «УМИВ» (нагрузка 1000 г). Для испытаний использовали образцы прямоугольной формы шириной 2 мм и длиной 30 мм. Условия измерения: температура – комнатная, влажность – 66 %.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что взаимодействие хитозана с альдегидами происходит в результате реакции  $\text{NH}_2$ -групп хитозана с  $\text{C=O}$  группами альдегида с образованием оснований Шиффа. При этом в случае диальдегидов имеет место формирование сетчатой структуры за счет участия в реакции нескольких макромолекул хитозана:



Проведенные ИК-спектральные исследования пленок (рис. 1) подтверждают образование оснований Шиффа: в области 1590–1600 см<sup>-1</sup> происходит уменьшение интенсивности поло-

сы поглощения аминогрупп, а в области 1650–1750 см<sup>-1</sup> увеличение интенсивности полосы, характерной для групп –C=N–.

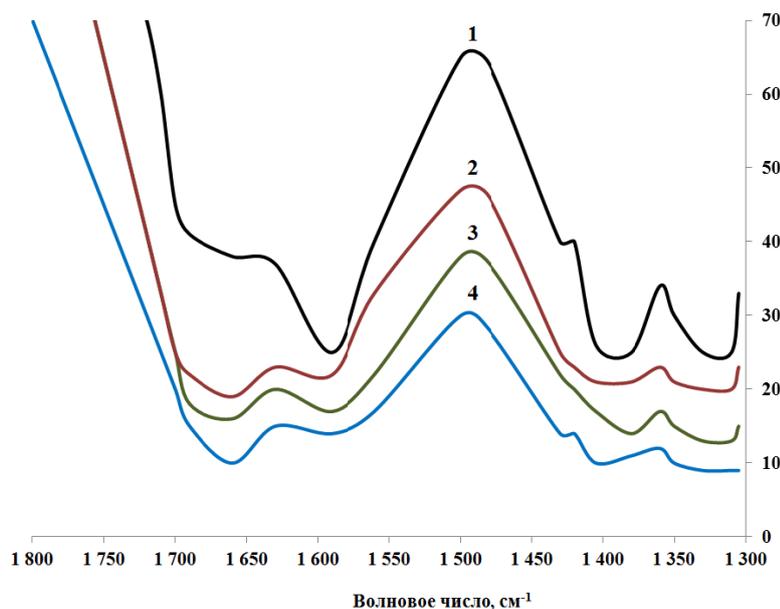


Рис. 1. ИК-спектры пленок хитозана:  
 1 – исходная хитозановая пленка; 2 – модифицированная СА (5% масс.);  
 3 – модифицированная УА (5% масс.); 4 – модифицированная ДАЦ (0,15% масс.)

Механические испытания показали, что для исследований пригодны только пленки, обработанные растворами альдегидов не выше 1 % (масс.). Увеличение концентрации альдегидов в обрабатывающих растворах выше 1 % (масс.) приводит к получению хрупких пленок, исследование которых невозможно.

Как видно из рис. 2, прочность обработанных пленок растет с увеличением concentra-

ции альдегида в обрабатывающем растворе, но если в случае СА, УА, ДАЦ и ДАК максимум достигается при концентрации 0,5 % (масс.), то для пленок, обработанных ГА, уже при 0,015 % (масс.). Изменение модуля упругости и относительного удлинения пленок также проходит через концентрационный максимум. Максимум модуль упругости для УА, ДАК, ДАЦ находится в районе концентраций 0,5 % (масс.), для СА –

0,1 % (масс.), а для ГА – 0,015 % (масс.). Относительное удлинение образцов, модифицированных СА и УА, достигает максимума при кон-

центрациях 0,5 % (масс.), для образцов, модифицированных ДАЦ и ДАК – 0,3 % (масс.), а для ГА – 0,015 % (масс.).

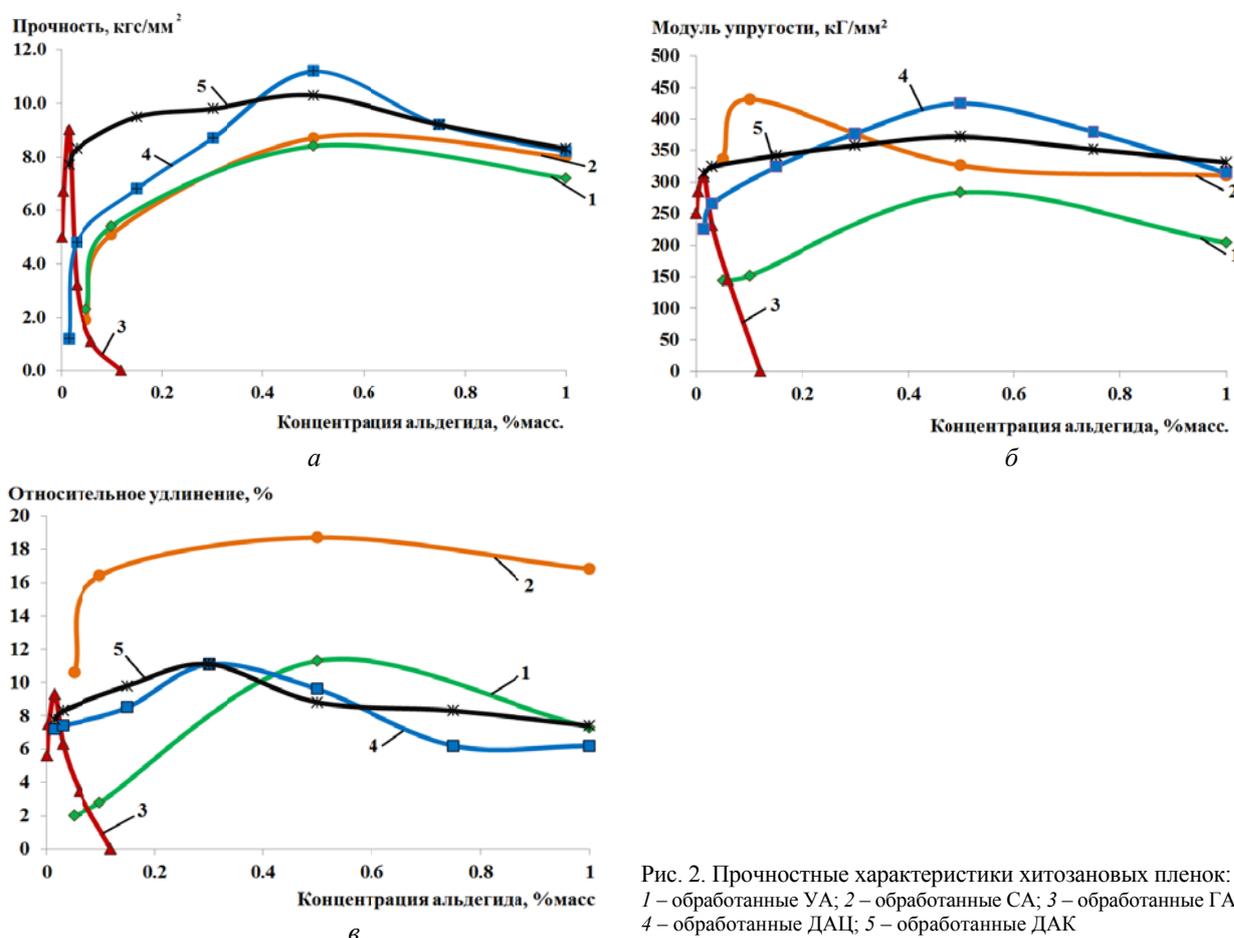


Рис. 2. Прочностные характеристики хитозановых пленок: 1 – обработанные УА; 2 – обработанные СА; 3 – обработанные ГА; 4 – обработанные ДАЦ; 5 – обработанные ДАК

#### Результаты исследования гидрофильно-гидрофобных свойств пленок хитозана

Образец	Влагопоглощение, %	Краевой угол смачивания, град.
Исходная хитозановая пленка	35,5	71 ± 0,5
Хитозановая пленка + УА0,5% (масс.)	32,4	72 ± 0,1
Хитозановая пленка + СА5% (масс.)	21,6	81 ± 0,8
Хитозановая пленка + ГА0,015% (масс.)	21,9	79±0,2
Хитозановая пленка + ДАЦ1% (масс.)	37,9	63 ± 0,5
Хитозановая пленка + ДАК1% (масс.)	22,4	78±0,1

Подобный характер поведения пленок связан с упорядочиванием структуры пленок за счет сшивки и реорганизации системы водородных связей на поверхности, в случае ДАЦ и ДАК, и в глубине образцов, в случае низкомолекулярных альдегидов.

Исследования гидрофильно-гидрофобных свойств пленок хитозана показали, что обработка низкомолекулярными альдегидами ведет к уменьшению влагопоглощения и увеличению

краевого угла смачивания с ростом размера алкильного радикала (см. таблицу). Обработка пленок ДАК также ведет к увеличению гидрофобности хитозановых пленок, в то время как ДАЦ ведет к обратному эффекту, что связано с ориентацией гидроксильных групп целлюлозы и крахмала относительно оси макромолекулы. По результатам исследований можно отметить увеличение гидрофобности в ряду модификаторов: ДАЦ<УА<ДАК<ГА<СА.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Плиско, Е. А.* Хитин и его химические трансформации / Е. А. Плиско, Л. А. Нуд'га, С. Н. Данилов // Успехи химии. – 1977. – Т. 46, вып.8. – С. 1470–1487.
2. Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: материалы VIII Междунар. конф. – М. : ВНИРО, 2006 – 398 с.
3. *Kurita, K.* Chemical modifications of chitin and chitosan. In Chitin in Nature and Technology / K. Kurita, R. Muzzarelli, C. Jeuniaux, G. W. Gooday // Editors, Eds. Plenum. – 1986. – P. 287–295.
4. *Dua, Y.* Preparation of Modified Chitosan By Salicylaldehyde / Y. Dua, J. Xueb, Y. Xue, D. Wen, X. Ma // International Conference on Electronic & Mechanical Engineering and Information Technology. – 2011. – P. 2908–2911.

## REFERENCES

1. *Plisko, E. A.* Hitini ego himicheski transformacii / E. A. Plisko, L. A. Nud'ga, S. N. Danilov // Uspekhihimii. – 1977. – T. 46, vyp.8. – S. 1470-1487.
2. Sovremennye perspektivy v issledovanii hitinai hitozana: materialy VIII Mezhdunar. konf. – M. : VNIRO, 2006 – 398 s.
3. *Kurita, K.* Chemical modifications of chitin and chitosan. In Chitin in Nature and Technology / K. Kurita, R. Muzzarelli, C. Jeuniaux, G. W. Gooday // Editors, Eds. Plenum. – 1986. – P. 287-295.
4. *Dua, Y.* Preparation of Modified Chitosan By Salicylaldehyde / Y. Dua, J. Xueb, Y. Xue, D. Wen, X. Ma // International Conference on Electronic & Mechanical Engineering and Information Technology. – 2011. – P. 2908-2911.

*E. B. Chernyshova<sup>1</sup>, O. I. Tuzhikov<sup>1</sup>, M. A. Nevestenko<sup>1</sup>, A. S. Berezin<sup>1</sup>,  
V. E. Yudin<sup>2</sup>, I. P. Dobrovolskaya<sup>2</sup>*

**STUDY OF MODIFICATION OF CHITOSAN WITH LOW-MOLECULAR  
WEIGHT AND POLYMERIC ALDEHYDES**

<sup>1</sup>**Volgograd State Technical University**

<sup>2</sup>**Institute of Macromolecular Compounds RAS, St. Petersburg**

**Abstract.** The results of the study of chitosan films modification by different aldehydes (salicylaldehyde (SA), acetaldehyde (AA), glutaraldehyde (GA), cellulose dialdehyde (CAD) and starch dialdehyde (SAD)), as well as the effect of aldehydes nature on structural, mechanical and hydrophilic-hydrophobic properties of the resulting films were shown.

**Keywords:** chitosan, salicylaldehyde, acetaldehyde, glutaraldehyde, cellulose dialdehyde, starch dialdehyde, Schiff bases, hydrophobic properties.

## ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

УДК 678.6

*Ю. А. Кадыкова, С. В. Улегин*

### НАПРАВЛЕННОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭПОКСИБАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВ

Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО  
«Саратовский государственный технический университет им. Ю. А. Гагарина»

E-mail: kadykova06@yandex.ru

Доказана эффективность и целесообразность использования для наполнения эпоксидной смолы измельченного базальта, что проявляется в повышении физико-химических и механических свойств композиций. Выявлено влияние базальта на показатели горючести эпоксидного полимера.

**Ключевые слова:** дисперсный базальт, эпоксидная смола, физико-химические и механические характеристики.

Одной из быстро развивающихся отраслей химической промышленности является производство полимерных материалов, которые находят широкое применение в качестве связующих при производстве полимерных композитов, лаков, клеев, пропиточных и заливочных компаундов и т. п.

Достаточно широко для этих целей применяются термореактивные полимеры, в частности, эпоксидные смолы. К преимуществам эпоксидных смол относятся: малая начальная вязкость, хорошая смачиваемость и адгезия к материалам, достаточно быстрое отверждение, даже при комнатной температуре, малая усадка и высокие механические свойства в сочетании с хорошими показателями по водо- и хемостойкости [1].

Однако обладая комплексом положитель-

ных свойств, эпоксидные смолы имеют существенные недостатки – высокую горючесть и жесткость.

Для придания огнезащиты в данной работе в эпоксидную смолу вводили фосфорсодержащие модификаторы полифункционального действия, а в качестве дисперсного наполнителя в работе использовался измельченный базальт с размером частиц  $\leq 140$  мкм.

В ранних работах [2] был исследован применяемый состав и определено оптимальное соотношение компонентов, масс.ч.: 70ЭД-20+15ПЭПА+ 30ТХЭФ. В данной работе также доказана возможность создания высоконаполненных композитов, т. к. введение в композицию 50 масс.ч базальта обеспечивает высокие показатели свойств (табл. 1).

Таблица 1

**Влияние базальта на физико-химические и механические свойства эпоксидных композиций состава:  
70 масс.ч. ЭД-20 + 15 масс.ч. ПЭПА + 30 масс.ч ТХЭФ**

Количество базальта, масс. ч.	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Теплостойкость по Вика, °С
–	34	130	45*	0,20	114
1	38	134	50*	0,17	124
50	82/82	253/252	122/120	0,07/0,07	206/205

Примечание: \* – образцы без надреза не ломаются; в знаменателе – данные после воздействия естественных климатических факторов течение 1 года

Следует отметить, что в эпоксидных композициях измельченный базальт ведет себя как активный наполнитель, повышающий свойства. Причем это проявляется как в повышении механических свойств – твердость по Бринеллю, устойчивость к статическому и динамическому изгибу (удару) возрастает более чем вдвое, так и физико-химических – теплостойкость также повышается со 114 до 206 °С.

Выявленное влияние дисперсного базальта на термолит эпоксидной смолы проявляется и в поведении материала при горении на воздухе. Образцы, содержащие 50 масс.ч. базальта не поддерживают горения на воздухе и потери массы составляют 0,7 % (табл. 2). С увеличением степени наполнения эпоксидной композиции базальтом возрастают кислородный индекс и выход карбонизованного остатка по завершении основной стадии пиролиза.

Таблица 2

Показатели пиролиза и горючести эпоксидных композиций состава:  
70 масс.ч. ЭД-20 + 15 масс.ч. ПЭПА + 30 масс.ч ТХЭФ

Количество базальта, масс.ч.	Температура начала деструкции, °С	Выход карбонизованного остатка по завершении основной стадии пиролиза, % (масс.)	Потери массы при поджигании на воздухе, % (масс.)	Кислородный индекс, %
–	210	26 (533°С)	20	26
1	210	29 (600°С)	19	28
50	210	62 (644°С)	0,7	37

Таким образом, доказана эффективность и целесообразность использования для наполнения эпоксидной смолы измельченного базальта, не перерабатывая его в волокна. Установлено повышение физико-химических и механических свойств композиций, наполненных базальтом, что позволяет расширить области применения базальта для создания ПКМ широкого спектра использования. Выявлено влияние базальта на показатели горючести ПКМ эпоксидной смолы: повышается кислородный индекс, снижается время самостоятельного горения, уменьшаются потери массы при поджигании на воздухе. Испытание разработанных ПКМ на старение при воздействии естественных климатических факторов показало, что эпоксидные компаунды, наполненные 50 масс.ч. базальта, практически не изменяют физико-меха-

нических свойств при экспонировании в климатических условиях в течение 1 года.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ширшова, Е. С. Огнезащитные покрытия для древесины / Е. С. Ширшова [и др.] // Вестник СГТУ. – 2006. – № 4(16), вып. 1. – С. 46–51.
2. Мостовой, А. С. Модифицированные эпоксидные смолы как перспективные связующие полимерных композиционных материалов / А. С. Мостовой, Е. В. Плакунова, Л. Г. Панова // Технология легкой промышленности, 2011. – № 2. – С. 34–37.

#### REFERENCES

1. Ognезaschitnyie pokryitiya dlya drevesiny / E. S. Shirshova [i dr.] // Vestnik SGTU. – 2006. – N4(16), vyip.1. – S. 46–51.
2. Mostovoi, A. The modified epoxy resins as promising-con-binders of polymer composites / A. S. Mostovoy, E. V. Plakunova, L. G. Panova // Technology of Light Industry, 2011. – № 2. – S. 34–37.

*Y. A. Kadykova, S. V. Ulegin*

#### DIRECTIONAL CONTROL OF THE PROPERTIES OF A POSSIBLE DIRECTION

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin  
State Technical University of Saratov

**Abstract.** Proven efficiency and expediency of use for filling epoxy crushed basalt, which is manifested in the improvement of physico-chemical and mechanical properties of the compositions. The effect of basalt on the performance of Flammability of epoxy polymer.

**Keywords:** dispersed basalt, epoxy, chemical and physico-mechanical characteristics.

УДК 678

В. Ф. Каблов<sup>1</sup>, Н. А. Кейбал<sup>1</sup>, М. С. Лобанова<sup>1</sup>, А. Н. Гаращенко<sup>2</sup>, Р. В. Плотников<sup>2</sup>АДГЕЗИОННО-АКТИВНЫЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ  
ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТЕКЛОПЛАСТИКА\*<sup>1</sup>Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета

<sup>2</sup>ОАО «ЦНИИ специального машиностроения» (ОАО «ЦНИИСМ»),

г. Хотьково, Московская область, Россия

E-mail: vtp@volpi.ru<sup>1</sup>; tsniism@tsniism.ru<sup>2</sup>

Разработаны огнезащитные покрытия на основе перхлорвинилового смолы и фосфорборхлорсодержащего олигомера, которые могут применяться для защиты от огня конструкций из стеклопластика.

**Ключевые слова:** перхлорвиниловая смолы, стеклопластик, огнезащита, покрытие.

Эффективность огнетеплозащитных покрытий, состоящих из связующего, антипирена, вспенивающего агента, наполнителя и других составляющих в значительной мере зависит от физико-химических, физико-механических свойств покрытия и от прочности его сцепления с защищаемым материалом. Перспективно применение связующих, которые при воздействии огня образуют закоксованный вспененный расплав, препятствующий прогреву материала. Высокие требования предъявляются к деформационно-прочностным показателям покрытия, пластичности, водостойкости, стойкости к попеременному воздействию температур, высокой технологичности, когезионной прочности пленки покрытия. Необходимыми свойствами огнетеплозащитного покрытия является его монолитность, отсутствие дефектов, а также границ раздела фаз и слоев. Все это делает задачу разработки и выбора огнетеплозащитного материала с пониженной горючестью одной из наиболее трудных материаловедческих задач.

Для значительной номенклатуры изделий из стеклопластика, изготавливаемых в виде труб, плит и различных профилей, необходимы специальные покрытия, обеспечивающие работоспособность конструкций при воздействии высокотемпературного газового потока, а также высокую адгезионную прочность, эксплуатационную стойкость, технологичность нанесения и требуемые показатели пожаробезопасности конструкций. Такие изделия могут использоваться в ракетно-космической и авиационной технике, в нефтехимической и газодобывающей отраслях и пр.

В рецептуру огнезащитных покрытий обычно входят антипирирующие азот- и фосфорсодержащие и/или галогенсодержащие неорганические и органические соединения. Причем комбинация антипирирующих атомов может усиливать огнезащиту за счет синергического эффекта.

Одним из перспективных вариантов таких теплозащитных покрытий являются материалы на основе перхлорвинилового смолы и фосфорборхлорсодержащего олигомера (ФБЭ), представляющего собой продукт взаимодействия фосфорборсодержащего олигомера и эпихлоргидрина [1].

Некоторые физические свойства разработанной модифицирующей добавки представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства полученной модифицирующей добавки

Физические свойства	Значение
Относительная плотность, г/см <sup>3</sup>	1,3912
Показатель преломления	1,463

Продукт представляет собой вязкую неокрашенную жидкость, хорошо растворимую в ацетоне, спиртах. Найдено в %: Р 17,8 [2].

Задача огнезащиты конструкций из стеклопластиков заключается в создании на поверхности конструкций теплоизолирующего слоя кокса, выдерживающего высокие температуры и непосредственное действие огня. Кокс позволяет замедлить прогревание материала, и сохранить конструкции свои функции при пожаре в течение заданного периода времени.

© Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., Лобанова М. С., Гаращенко А. Н., Плотников Р. В., 2015

\* Работа выполнена при поддержке проекта «Разработка модификаторов и функциональных наполнителей для огне-, теплозащитных полимерных материалов», выполняемого вузом в рамках государственного задания Минобрнауки России.

Исследования покрытий на огнетеплозащитные свойства проводились по разработанной методике путем направленного воздействия на обработанный образец стеклопластика источника открытого огня – газовой горелки. В ходе испытаний с помощью пирометра фиксировалось изменение температуры на необогреваемой непокрытой поверхности образца с течением времени.

В качестве основного критерия оценки огнетеплозащитных свойств покрытий принимали время прогрева образца стеклопластика до критических температур (100 °С – термостойкость стеклопластиков; 280–300 °С – темпера-

тура начала деструкции стеклопластиков) при огневом воздействии на него со стороны покрытия. Результаты представлены в табл. 2.

Как видно из таблицы, увеличение содержания ФБЭ в составе покрытия повышает его огнетеплозащитные свойства – растет коэффициент вспучивания, увеличивается время прогрева защищаемого материала. Это обусловлено высокой вспучивающей способностью добавки, выделением при разложении газообразных веществ, способствующих более интенсивному образованию кокса на поверхности защищаемого материала.

Таблица 2

Влияние содержания ФБЭ на огнестойкость покрытия на основе ПХВС

Наименование показателя	Содержание ФБЭ, %								
	Без покрытия	0		8,5		10,0		11,5	
Толщина покрытия, мм		0,5	0,7	0,5	0,7	0,5	0,7	0,5	0,7
Коэффициент вспучивания	–	1,43	1,55	3,64	5,12	5,80	7,80	7,94	8,53
Температура необогреваемой стороны подложки через 25 с, °С	–	260	247	212	154	206	131	188	118
Время достижения предельного состояния, с	18	26	29	37	43	30	47	36	54

Фосфорборгалогенсодержащие соединения обеспечивают более высокую термостабильность полимера, причем наличие атомов фосфора и галогена может способствовать усилению процесса карбонизации полимера, что повышает его стойкость к воздействию газового потока. Объясняется это образованием на поверхности материалов минеральных поверхностных слоев – прочного кокса и оксидной пленки, которые уменьшают перенос тепла от газовой среды к материалу и предотвращают воздействие активных частиц и кислорода воздуха на полимерные материалы. ФБЭ выполняет также роль ингибитора горения, что повышает пожаробезопасность конструкций в процессе и после окончания воздействия высокотемпературного газового потока. Наличие разработанного модификатора в состав базовой рецептуры покрытия позволяет увеличить время достижения предельного состояния по температуре опытных образцов примерно в 1,5 раза [3–5].

Преимуществом разработанных добавок является проявление огнезащитного эффекта по двум механизмам. Первый из них заключается в том, что при воздействии открытого пламени на покрытие, а также во время его деструкции и окисления, входящие в состав рецептуры

фосфорборсодержащие соединения образуют полифосфорные и борсодержащие кислоты, которые в виде тонкой пленки распределяются по поверхности материала и препятствуют поступлению кислорода, в отсутствие которого процесс горения прекращается. В соответствии со вторым механизмом, фосфорборсодержащие соединения в процессе горения способствуют протеканию реакций циклизации, конденсации и карбонизации продуктов деструкции и образованию в результате этих процессов слоя кокса, который имеет пористую структуру и низкую теплопроводность, что препятствует проникновению теплового потока к внутренним слоям и тем самым замедляет выделение в зону горения продуктов деструкции с одновременным резким снижением их концентрации в газовой фазе [4–5].

Кроме того, необходимо решение задачи по обеспечению требуемой адгезии между покрытиями и полимерными материалами, а также обеспечение их долговечности при эксплуатации и технологичность нанесения.

Однако введение ФБЭ отрицательно сказывается на адгезии покрытия к стеклопластику. Это обусловлено тем, что ФБЭ имеет кислую среду и выполняет функцию пластификатора.

Для нейтрализации полученной композиции и устранения указанного недостатка дополнительно вводился полиэтиленполиамин (ПЭПА) до достижения  $pH = 6-7$  [1].

В результате исследований установлено, что при одновременном введении в состав композиции антипирена ФБЭ и нейтрализующего агента ПЭПА, адгезионные показатели покрытия к стеклопластику возрастают в 2 раза (табл. 3).

Таблица 3

Влияние содержания компонентов на адгезионные свойства покрытия

Содержание ФБЭ, %	Прочность при сдвиге, МПа	
	ФБЭ	ФБЭ+ПЭПА
Исходная композиция	0,86	
8,5	0,12	1,63
10,0	0,12	2,08
11,5	0,08	1,86

В ходе работы также было изучено влияние антипирена ФБЭ на физико-механические свойства покрытий. Пленка покрытия имеет высокую атмосферостойкость и эластичность, хорошо противостоит действию воды, щелочей, кислот, жиров, масел, спиртов, алифатических углеводов (бензинов).

Таким образом, установлено, что полученный продукт ФБЭ является эффективным антипиреном, введение которого в состав композиции не влияет на физико-механические показатели покрытия.

Предлагаемые огнезащитные покрытия на основе перхлорвинилового смолы могут применяться для защиты от огня конструкций из стеклопластика.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лобанова, М. С. Клеевые составы на основе перхлорвинилового смолы с повышенной адгезией к полимер-

ным эластичным материалам / М. С. Лобанова, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – № 8. – С. 17–19.

2. Каблов, В. Ф. Модификация эластичных клеевых составов и покрытий элементсодержащими промоторами адгезии: монография / В. Ф. Каблов, С. Н. Бондаренко, Н. А. Кейбал. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2010. – 238 с.

3. Лобанова, М. С. Огнезащитные вспучивающиеся покрытия на основе перхлорвинилового смолы для стеклопластика / М. С. Лобанова, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, А. Н. Гарашенко // Известия Южного федерального университета. Технические науки. – 2013. – № 8. – С. 207–210.

4. Лобанова, М. С. Огнезащитные покрытия для стеклопластика / М. С. Лобанова, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко // Пластические массы. – 2013. – № 4. – С. 46–48.

5. Каблов, В. Ф. Исследование эффективности огнетеплозащитного вспучивающегося покрытия на основе перхлорвинилового смолы для стеклопластика / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, М. С. Лобанова, А. Н. Гарашенко, Г. Е. Заиков // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 13. – С. 119–122.

#### REFERENCES

1. Lobanova, M. S. Kleevye sostavy na osnove perhlorvinilovoj smoly s povyshennoj adgezij k polimernym j elastichnym materialam / M.S. Lobanova, V.F. Kablov, N.A. Kejbal, S.N. Bondarenko // Klei. Germetiki. Tehnologii. – 2011. – № 8. – S. 17–19.

2. Kablov, V.F., Bondarenko, S.N., Kejbal, N.A. Modifikacija j elastichnyh kleevyh sostavov i pokrytij jelementso derzhashhimi promotorami adgezii: monografija. – Volgograd: IUNL VolgGTU, 2010. – 238 s.

3. Ogneshhitnye vspuchivajushiesja pokrytija na osnove perhlorvinilovoj smoly dlja stekloplastika / Lobanova M.S., Kablov V.F., Kejbal N.A., Bondarenko S.N., Garashhenko A.N. // Izvestija Juzhnogo federal'nogo universiteta. Tehnicheskie nauki. – 2013. – № 8. – С. 207–210.

4. Ogneshhitnye pokrytija dlja stekloplastika / Lobanova M.S., Kablov V.F., Kejbal N.A., Bondarenko S.N. // Plasticheskie massy. – 2013. – № 4. – С. 46–48.

5. Issledovanie j effektivnosti ogneplozashhitnogo vspuchivajushhegosja pokrytija na osnove perhlorvinilovoj smoly dlja stekloplastika / Kablov V.F., Kejbal N.A., Bondarenko S.N., Lobanova M.S., Garashhenko A.N., Zaikov G.E. // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. – 2013. – Т. 16, № 13. – С. 119–122.

V. F. Kablov<sup>1</sup>, N. A. Keybal<sup>1</sup>, M. S. Lobanov<sup>1</sup>, A. N. Garashchenko<sup>2</sup>, R. V. Plotnikov<sup>2</sup>

#### ADHESION-ACTIVE THERMAL BARRIER COATING FOR PRODUCTS FROM FIBERGLASS

<sup>1</sup>Volzhsky Polytechnical Institute (branch) of the Volgograd State Technical University  
<sup>2</sup>JSC "CSRI for Special Machinery" (JSC "CSRISM") Khotkovo, Moscow region, Russia

**Abstract**. Developed fire retardant coatings perchlorovinyl-based on resins and phosphorus-boron-chlorine-containing oligomer, which can be used for fire protection of structures made of fiberglass.

**Keywords**: perchlorovinyl resin, fiberglass, fire protection, cover.

УДК 678.019

В. М. Балакин, А. А. Галлямов

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЗОТФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ АМИНОЛИЗА ПОЛИУРЕТАНОВ

ФГБОУ ВПО Уральского государственного лесотехнического университета, Екатеринбург, Россия

E-mail: artem.gallyamov.85@mail.ru

Методами ИК-спектроскопии и газо-жидкостной хроматографии совмещенной с масс-спектрометрией изучен химизм деструкции полиуретана диэтилентриамином. На основе продуктов деструкции полиуретана ди- и полиаминами получены высокоэффективные огнезащитные составы для древесины, содержащие аммонийные соли  $\alpha$ -метилефосфоновых кислот.

**Ключевые слова:** полиуретан, диэтилентриамин, аммонийные соли  $\alpha$ -аминометилефосфоновых кислот, огнезащитная эффективность.

На данный момент в России все большее распространение получает древесина. Она обладает рядом положительных качеств: высокая прочность и упругость древесины сочетаются с малой плотностью, а следовательно, и с низкой теплопроводностью. Однако наряду со многими положительными качествами древесина легко возгорается. В условиях пожара незащищенные деревянные конструкции способствуют распространению огня, что приводит к обрушению несущих конструкций вследствие обугливания значительной части сечения.

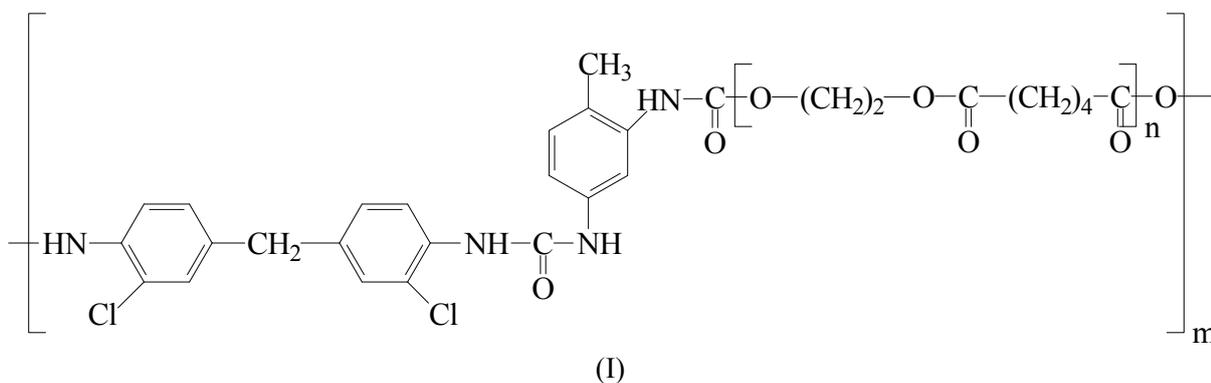
Для снижения пожарной опасности целлюлозу-содержащих материалов достаточно ши-

роко применяют азотфосфорсодержащие замедлители горения [1].

Цель данной работы является получение азотфосфорсодержащих огнезащитных составов для древесины на основе продуктов деструкции полиуретанов и изучение их свойств.

В работе использовались отходы полиуретанов производства НПО «Уником-Сервис» (г. Первоуральск, Свердловская обл.).

Полиуретан марки TDL 630 на основе 2,4-толуилеидиизоцианата, сложного полиэфира на основе адипиновой кислоты и гликоля, отвердитель – 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан (I):



В качестве агентов деструкции были использованы: этилендиамин (ЭДА), диэтилентриамин (ДЭТА), полиэтиленполиамин (ПЭПА).

Деструкцию проводили в трехгорловой колбе, снабженной перемешивающим устройством и обратным холодильником, при температуре 140–180 °С. Массовое соотношение ПУ и амин изменялось в экспериментах от 1:1 до 1:2. Время реакции составляло 3–5 ч. После охлаждения

продукты аминолита представляли собой пастообразные вещества темно-красного цвета.

Продукты деструкции ПУ (I) диэтилентриамином были проанализированы, методом газо-жидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией (ГЖХ–МС), на приборе «GC 2010», фирмы «Shimadzu». Анализы были проведены в институте органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН (рис. 1).

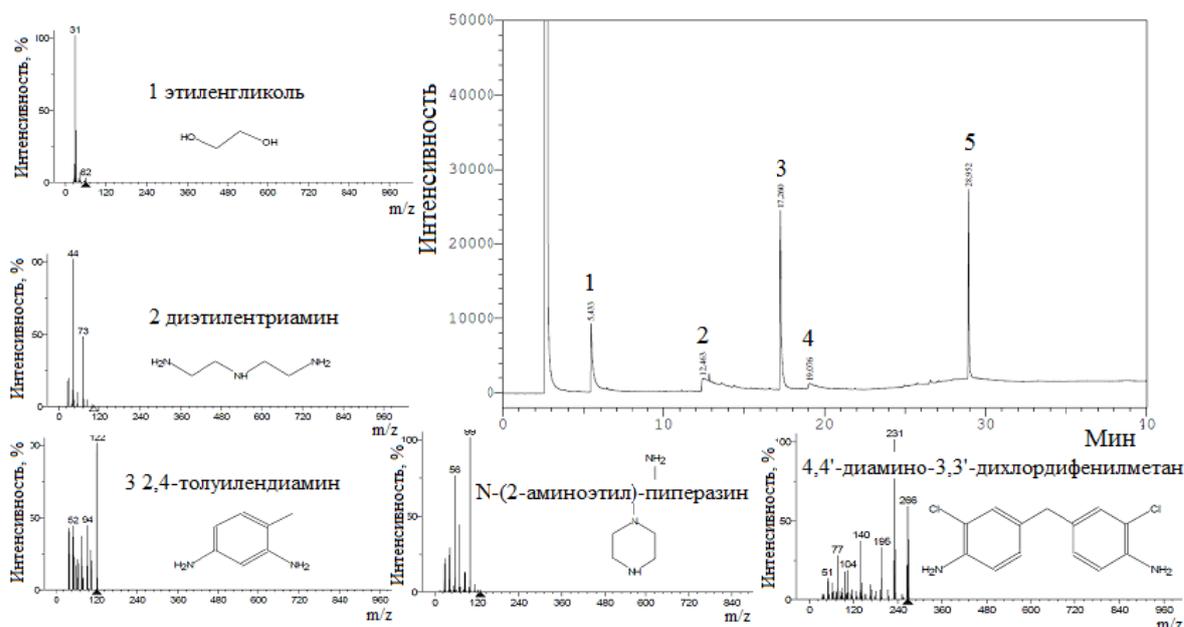


Рис. 1. Данные ГЖХ–МС продукта деструкции ПУ (I) ДЭТА

Из данных газожидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией, следует, что происходит полная деструкция ПУ (I). В реакционной массе после деструкции ПУ (I) обнаружены: этиленгликоль, диэтилентриамин, 2,4-толуилендиамин, N-(2-аминоэтил)-пипе-

разин, 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан.

Осаждением водой из продукта аминолиза ПУ (I) был выделен хлопьевидный осадок. После промывки дистиллированной водой осадок был проанализирован методом ИК-спектроскопии (рис. 2).

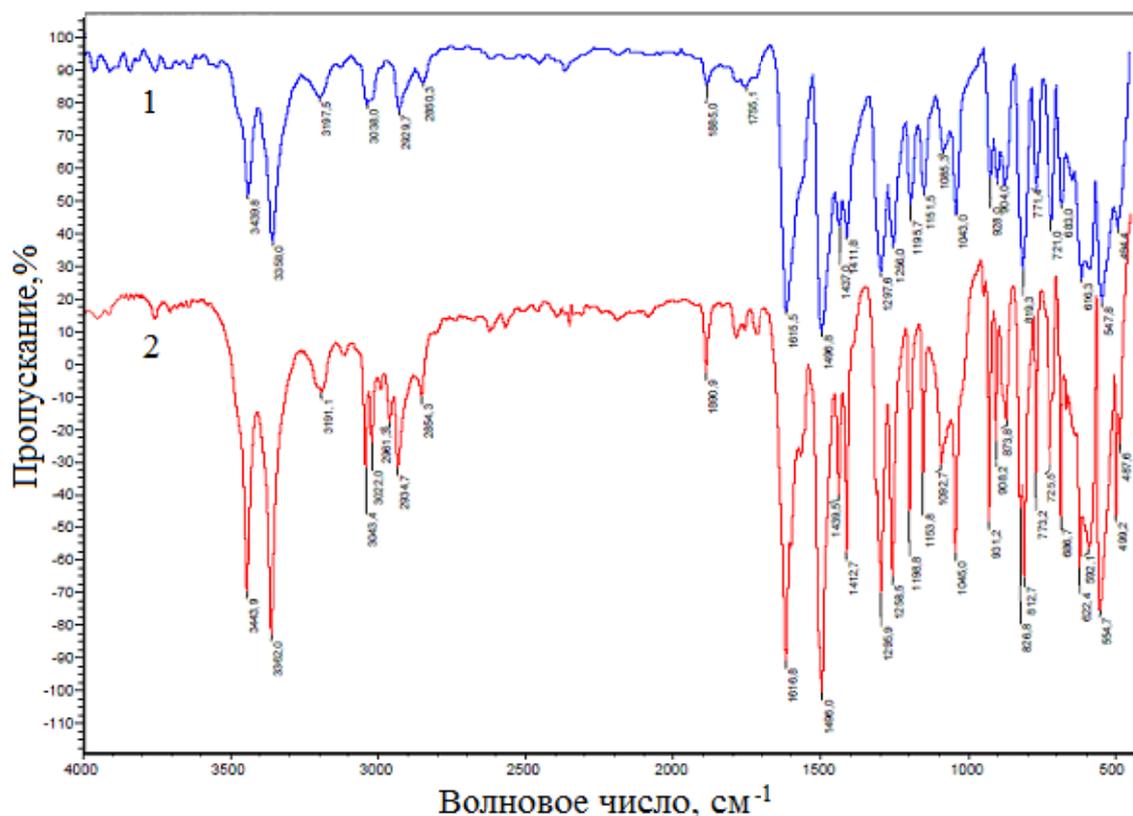


Рис. 2. ИК-спектры 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан (1) и осадка, выделенного из продукта деструкции ПУ (I) ДЭТА (2)

Как видно из рисунка, в ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения в области 3440–3300 и 3300–3250 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют валентным колебаниям –NH-группы в первичных аминах. Кроме того, в спектрах вещества присутствуют полосы поглощения в области 3200–3000 см<sup>-1</sup> и 2950–2850 см<sup>-1</sup>, которые характерны валентным колебаниям С–Н-связи бензольного кольца и СН<sub>2</sub>-группам. В спектрах наблюдаются полосы поглощения в области 1615 см<sup>-1</sup> и 1440 см<sup>-1</sup>, которые характерны для деформационных колебаний N–H-связи в первичных аминах и валентных колебаний С–N-связи в ароматических аминах [2,3]. ИК-спектр осадка, выделенного из продукта деструкции ПУ (I), идентичен ИК-спектру 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана. Таким образом, выделенным осадком из продукта деструкции ПУ

(I) является 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан.

На основании литературных данных и результатов ГЖХ–МС и ИК-спектроскопии можно предположить, что деструкция ПУ (I) ДЭТА протекает по механизму аминолиза с образованием этиленгликоля, полиамида на основе адипиновой кислоты и диэтилентриамина, мочевиновых производных на основе 2,4-толуилендиизоцианата и ДЭТА [4, 5]. Далее реакция протекает по механизму гидролиза. Поскольку полностью нельзя исключить содержание влаги как в воздухе, так и в исходных соединениях, то в результате действия воды при температуре 170 °С происходит деструкция мочевиновых производных с образованием 2,4-толуиленамина, углекислого газа и ДЭТА [5, 6]. Химизм процесса деструкции ПУ (I) ДЭТА представлен на рис. 3.

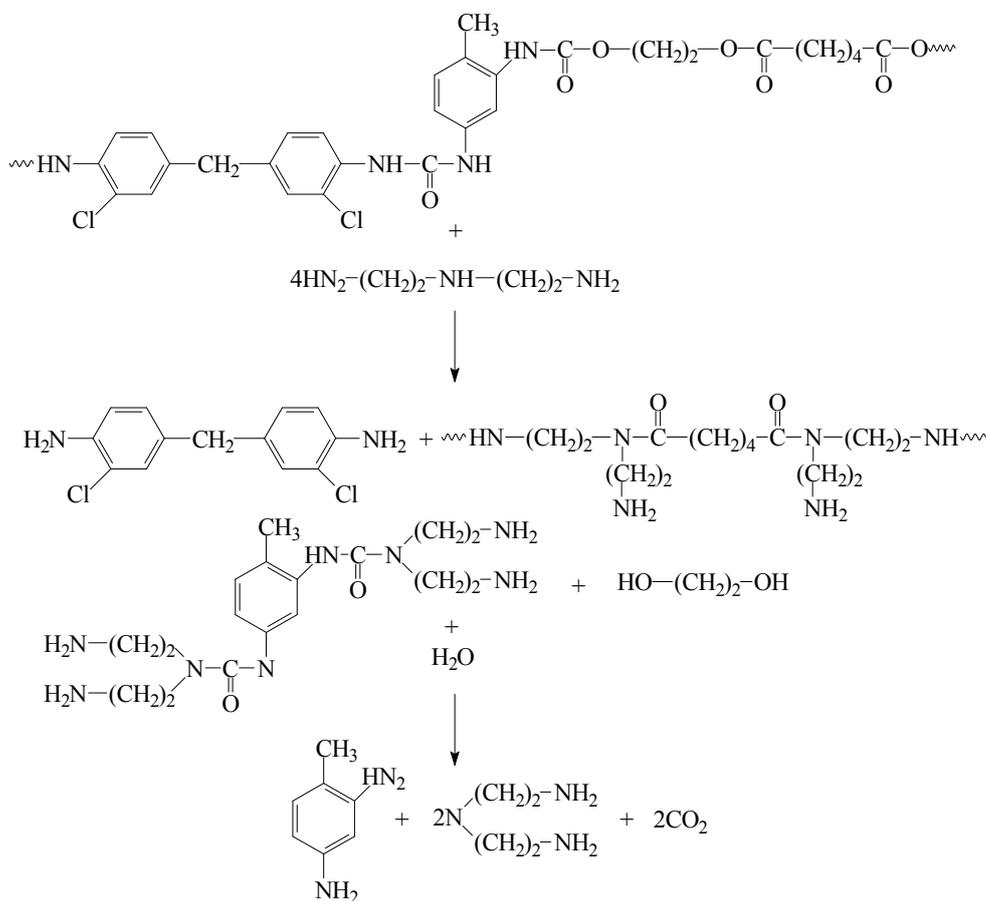


Рис. 3. Химизм процесса деструкции ПУ (I) ДЭТА

Продукты деструкции использовались в реакции Кабачника – Филдса в качестве аминокостящего компонента для синтеза α-аминометиленфосфоновых кислот ароматического и алифатического ряда. Реакционную массу после фосфорилирования, содержащую смесь

α-аминометиленфосфоновых кислот, нейтрализовали водным раствором аммиака до pH = 7 с получением смеси аммонийных солей α-аминометиленфосфоновых кислот. Полученный раствор аммонийных солей был испытан в качестве огнезащитного состава (ОЗС) для древесины.

Первичная оценка огнезащитных свойств составов была определена на образцах сосны размером 150×60×30 мм на установки для огневых испытаний типа ОТМ.

На основе данных были получены зависимости потери массы образцов древесины от расхода ОЗС (рис. 4).

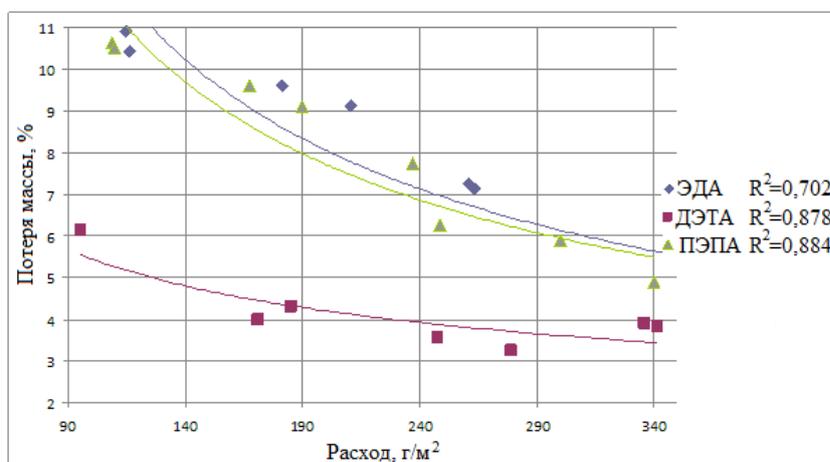


Рис. 4. Зависимость потери массы древесины от расхода ОЗС

Таким образом, на основе продуктов деструкции ПУ (I) алифатическими аминами получены высокоэффективные азотфосфорсодержащие огнезащитные составы для древесины. При расходе от 150 г/м² потеря массы древесины составляла менее 9 %.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Орлова, А. М. Анализ эффективности пропиточных составов для огнебиозащиты древесины, применяющихся в России / А. М. Орлова, Е. А. Петрова // Пожаровзрывобезопасность. – 2001. – № 2. – С. 42–45
2. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстерн, Д. Кимл. – М.: Изд-во БИНОМ, 2012. – 558 с.
3. Купцов, А. Х. Фурье-К, ИК-спектры полимеров / А. Х. Купцов, Г. Н. Жижин. – М.: Физматлит, 2001. – 581 с.
4. Kanaya, K. Decomposition of polyurethane foams by alkanolamines / K. Kanaya, S. Takahashi // Journal of Polymer Science. – 1994. – Vol. 51, № 4. – P. 675–682.
5. Xue, S. Preparation of epoxy hardeners from waste rigid polyurethane foam and their application / S. Xue, M. Omoto, T. Hidai, Y. Imai // Journal of Polymer Science. – 1995. – Vol. 56, № 2. – P. 127–134.
6. Bistline, R. G. Synthesis and properties of fatty imidazolines and their N-(2-aminoethyl) derivatives / R. G. Bistline, J. W. Hampson, W. M. Linfield // JAOCS. – 1983. – Vol. 60, № 4. – P. 823–828.
7. Садыкова, Л. Ш. Продукты амидолиза полиуретанов, деструктированные ε-капролактаном и их применение: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Л. Ш. Садыкова. – Казань, 2011. – 127 с. Защищена 21.04.11.

V. M. Balakin, A. A. Gallyamov

#### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NITROGENPHOSPHORUS FLAME RETARDANTS BASED PRODUCTS AMINOLYSIS POLYURETHANES

The Ural State Forest Engineering University

**Abstract.** IR-spectroscopy and gas-liquid chromatography combined with mass spectrometry studied chemistry destruction polyurethane diethylenetriamine. On the basis of the destruction products of di- and polyamines of polyurethan obtained high flame retardants for wood containing ammonium salts of α-methylenephosphonic acids.

**Keywords:** polyurethane, diethylenetriamine, ammonium salts of α-aminomethylenephosphonic acids, fireproof efficiency.

#### REFERENCES

1. Orlova, A. M. Analiz jeffektivnosti propitochnyh sostavov dlja ognеbiozashhity drevesiny, primenjajushhihsja v Rossii [Analysis of the effectiveness of impregnating compositions for fire wood and biosecurity applied in Russia] / A. M. Orlova, E.A. Petrova // Pozharovzryvobezopasnost – Fire and Explosion Safety. – 2001. – № 2. – P. 42–45.
2. Silversteyn R., Vebstern F., Kiml D. Spektrometricheskaya identifikatsiya organicheskikh soyedineniy [Spectrometric identification of organic compounds] / R. Silversteyn, F. Vebstern, D. Kiml. – Moscow, Binom Publ., 2012. – 558 p.
3. Kuptsov, A. Kh., Zhizhin G. N. Furye-K, ИК-спектры полимеров [Fourier-K, the IR spectra of polymers] / A. Kh. Kuptsov, G. N. Zhizhin. – Moscow, Fizmatlit Publ., 2001. – 581 p.
4. Kanaya, K. Decomposition of polyurethane foams by alkanolamines / K. Kanaya, S. Takahashi // Journal of Polymer Science, 1994. – Vol. 51. – № 4. – P. 675–682.
5. Xue, S. Preparation of epoxy hardeners from waste rigid polyurethane foam and their application / S. Xue, M. Omoto, T. Hidai, Y. Imai // Journal of Polymer Science. – 1995. – Vol. 56. – № 2. – P. 127–134.
6. Bistline, R. G. Synthesis and properties of fatty imidazolines and their N-(2-aminoethyl) derivatives / R. G. Bistline, J. W. Hampson, W. M. Linfield // JAOCS. – 1983. – Vol. 60. – № 4. – P. 823–828.
7. Sadykova L. Sh. Produkty amidoliza poliuretanov, destruktirovannyye ε-kaprolaktanom i ikh primeneniye: dis. ... kand. khim. nauk: 02.00.06: zashhishhena 21.04.11 [Products amidoliza polyurethanes, ε-caprolactone degraded and their application. Cand. chem. sci. diss.: 02.00.06: protected 21.04.11] / L. Sh. Sadykova. Kazan, 2011. 127 p.

УДК 678

*В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал***СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОСФОРБОРАЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ  
ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ОГНЕТЕПЛОЗАЩИТНЫХ И АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ\*****Волжский политехнический институт (филиал)  
Волгоградского государственного технического университета**

E-mail: vtp@volpi.ru

Разработан новый фосфорборазотсодержащий олигомер (ФЭДА), способствующий вспучиванию и коксообразованию полимерных композиций при воздействии пламени, а также повышению их огнетеплозащитных и адгезионных свойств.

**Ключевые слова:** фосфорборазотсодержащие олигомеры, адгезия, огнетеплозащита.

Природа большинства полимерных материалов такова, что их невозможно сделать полностью пожаробезопасными. Единственное, что можно сделать – это снизить их способность к возгоранию и поддержанию горения. Для этой цели применяются добавки, затрудняющие воспламенение и снижающие скорость распространения пламени – антипирены [1].

Действие антипиренов основано на изоляции одного из источников пламени – тепла, горючего или кислорода. Для защиты изделий обычно используются комбинации антипиренов разного типа действия, обладающие синергическим эффектом. Опыт показывает, что самое опасное при пожаре – это густой дым и токсичные продукты горения, поэтому в последнее время разработки в области антипиренов направлены именно на предотвращение образования дыма и токсичных газов.

Главные потребители огнестойких полимеров – авиация и судостроение, строительство и пассажирский транспорт, где пожары могут привести к наиболее серьезным последствиям. Применяют антипирены и в производстве бытовой электротехники, в текстильной промышленности. Поэтому важными задачами современной химии являются поиски путей, ограничивающих горючесть полимеров и уменьшающих выделение дыма и токсичных продуктов при горении, которые продолжают во всем мире и на это тратятся значительные финансовые и интеллектуальные средства.

Важным условием является то, что температура деструкции антипирена была ниже или совпадала с температурой деструкции основного полимера. В противном случае антипирен не

попадает в зону пламени и не влияет на процессы горения.

Ранее было изучено, что одним из наиболее эффективных ингибиторов процессов горения и тления различных полимеров является фосфор и его соединения. Действие фосфорсодержащих антипиренов (замедлителей горения) обычно объясняют следующим образом. При пиролизе полимеров, содержащих соединения фосфора, происходит образование фосфорной кислоты и ее ангидридов, которые катализируют дегидратацию и дегидрирование и способствуют процессу карбонизации.

Фосфорорганические соединения действуют преимущественно в конденсированной фазе, изменяя направление процессов деструкции, способствуя увеличению коксового остатка и снижению количества газообразных горючих продуктов [2]. На поверхности полимера образуется вспененный стеклообразный слой полифосфорной кислоты с низкой теплопроводностью, который снижает количество тепла, проходящего внутрь полимера. Некоторые виды фосфорсодержащих антипиренов разлагаются с образованием газообразных соединений, в этом случае фосфор обеспечивает образование сажевых конгломератов, что снижает полноту сгорания и увеличивает светимость пламени.

Введение фосфорсодержащих фрагментов в системы полимерных композиций не только снижает их горючесть, но и часто повышает адгезию, противокоррозионную стойкость и другие полезные свойства. Фосфорсодержащие соединения облегчают пиролитические реакции элиминирования водорода, воды, галогеноводородов, являясь своего рода катализаторами

© Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., 2015

\*Работа выполнена при поддержке проекта «Разработка модификаторов и функциональных наполнителей для огнетеплозащитных полимерных материалов», выполняемого вузом в рамках государственного задания Минобрнауки России.

этих реакций, а также процессов циклизации, что способствует образованию углеродного каркаса. Фосфорные добавки при термическом воздействии легко превращаются в фосфорную кислоту, которая образует сплошную стеклообразную пленку полифосфорной кислоты на поверхности горящего полимера, выступающую как барьер, препятствующий передаче теплоты, кислорода и топлива.

Добавки на основе фосфора единственные препятствуют тлению – фосфорсодержащие антипирены действуют на начальных стадиях процесса горения, предотвращая разогрев и вызывая дегидратацию полимера, ускоряя его коксование, поэтому они больше подходят для зоны пиролиза.

Характеристики фосфорсодержащих добавок могут быть улучшены путем синтеза новых полифункциональных интумесцентных систем на основе фосфор-, бор-, азот-, галогенсодержащих соединений, при совместном введении которых в полимерные связующие наблюдается синергический эффект, заключающийся в реализации эффектов вспучивания и образования защитного коксового слоя [3].

При введении соединений, содержащих бром или азот, количество фосфора, необходимое для придания материалу требуемой огнестойкости, может быть снижено. При этом синергический эффект системы возрастает в три раза. По-видимому это можно объяснить уменьшением доступа кислорода в зону горения материала за счет выделяющегося при пиролизе

свободного азота. Эффективность других добавок в сочетании с фосфорсодержащими соединениями зависит, главным образом, от строения последних.

Таким образом, создание композиций огнезащитных добавок для повышения пределов огнестойкости полимерным материалам актуальная на сегодняшний день задача.

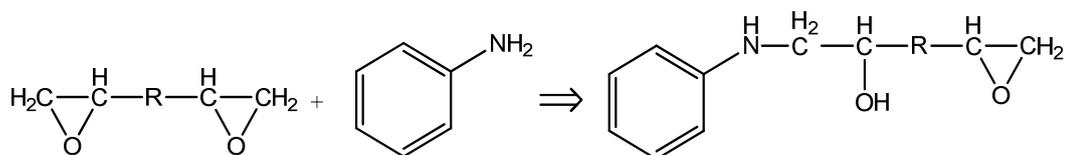
В ходе проведения исследований разработан новый фосфорборазотсодержащий олигомер, способствующий вспучиванию и коксообразованию полимерных композиций при воздействии пламени, а также повышению их огнетеплозащитных и адгезионных свойств.

В ходе работы были отработаны технологические режимы получения фосфорборазотсодержащего модификатора на основе фосфорборсодержащего олигомера (ФБО) и аминоксисоединений – ФЭДА [4].

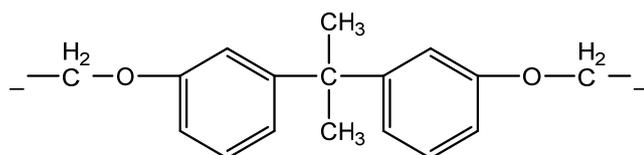
Известно, что ФБО проявляет огнезащитный эффект по двум механизмам: инициирует процесс образования тонкой пленки, препятствующей поступлению кислорода, и способствует образованию «коксовой шапки», которая имеет пористую структуру и низкую теплопроводность.

Установлено, что при взаимодействии ФБО с эпоксидной диановой смолы ЭД-20 и анилином при массовом соотношении 2,5:1:2,5 образуется продукт – фосфорборазотсодержащий олигомер (ФЭДА). Реакция протекает в две стадии:

1 стадия: взаимодействие анилина с эпоксидной смолой ЭД-20 в мольном соотношении 1:1 с образованием связи С–ОН.

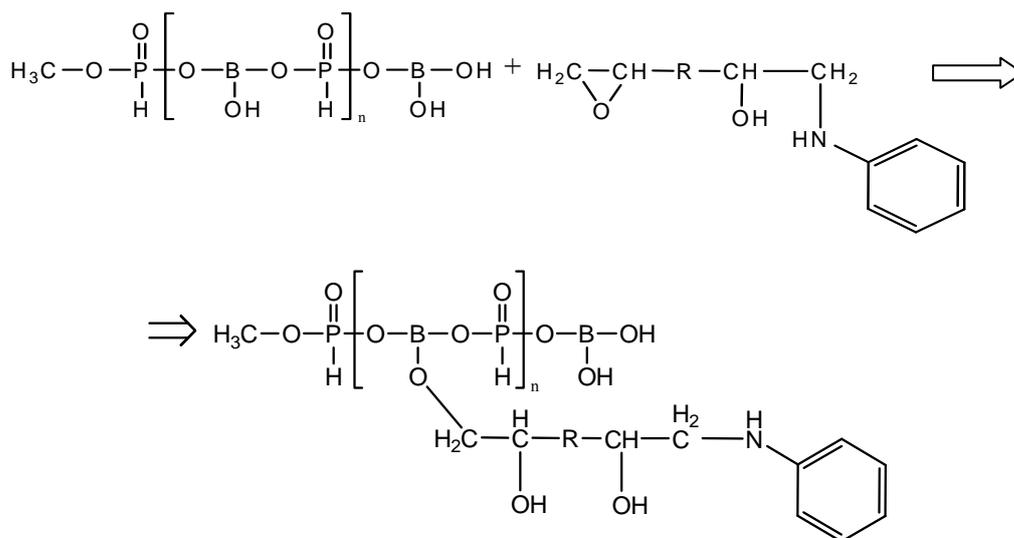


где R:



2 стадия: к образовавшемуся промежуточному продукту первой стадии постепенно добавляется рассчитанное количество фосфорборсодержащего олигомера. Взаимодействие

протекает по связи В–ОН и эпокси-группе смолы ЭД-20 с разрывом эпоксидного кольца и образованием гидроксильной группы и связи –В–О–С–.



Некоторые физические свойства разработанной модифицирующей добавки представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства полученных модифицирующих добавок

Тип модифицирующей добавки	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С	Содержание летучих веществ, %	Показатель преломления
ФЭДА	1,491–1,517	88,0	0,75	1,510–1,522

В результате проведенных исследований подобраны условия реакций, исключающие гелеобразование в процессе синтеза и обеспечивающие длительную стабильность полученного продукта.

Указанный продукт содержит в своем составе –P=O, –P–O–B–, –B–O–H– и –C–N–H–, C–OH группы, наличие которых подтверждено данными ИК–спектральных исследований.

Структура, состав, наличие гидроксильных групп, высокое содержание групп –P=O, –B–OH в продуктах усиливает его огнетеплозащитную эффективность и обуславливает возможность использования разработанного продукта в качестве антипирена для полимерных материалов.

Кроме того, наличие в продуктах групп первичных и вторичных аминов, являющихся адгезионно-активными, позволяет говорить об усилении адгезионного взаимодействия полимерного материала, содержащего разработанный продукт.

В настоящее время все отчетливее проявляется тенденция использования мер пассивной огнезащиты с помощью составов терморасширяющегося типа. Под воздействием пламени терморасширяющиеся покрытия резко увеличиваются в объеме в несколько раз с образованием вспененного слоя, представляющего со-

бой закоксовавшийся расплав негорючих веществ (минеральный остаток), который защищает поверхности. Этот слой имеет низкую теплопроводность и высокую устойчивость по отношению к огню. Эффективность материалов терморасширяющегося типа определяется тем, что для защиты от огня достаточно нанесения очень тонких покрытий – толщиной от нескольких десятых долей миллиметра до нескольких миллиметров.

Основные преимущества данного типа огнезащитных материалов: обеспечение довольно большого ряда значений пределов огнестойкости; маленькие толщины покрытий – до 4 мм, небольшой расход и соответственно небольшие нагрузки на конструкции; высокие декоративные качества.

**Исследование влияния фосфорборазотсодержащего олигомера на огнетеплозащитные и адгезионные свойства защитных покрытий на основе перхлорвиниловой смолы для стеклопластика**

Для возможности применения огнезащитных покрытий необходимо решение непростой задачи по обеспечению требуемой адгезии между покрытиями и полимерными материалами, а также их огнестойкости и долговечности при эксплуатации.

Повысить огнестойкость покрытий на основе перхлорвиниловой смолы возможно путем введения в состав композиции ингибитора горения, представляющего собой фосфорборазот-содержащий олигомер.

Исследования покрытий на огнетеплозащитные свойства проводились воздействием на покрытый образец стеклопластика открытого пламени.

Таблица 2

Влияние содержания ФЭДА на огнетеплозащитные свойства покрытия на основе ПХВС

Наименование показателя	Содержание ФЭДА, %								
	Без покрытия	0		2,5		5,0		7,5	
Толщина покрытия, мм		0,7	1,0	0,7	1,0	0,7	1,0	0,7	1,0
Коэффициент вспучивания	–	1,55	2,7	4,89	5,55	5,12	6,0	5,64	6,47
Температура необогреваемой стороны подложки через 25 с, °С	–	247	223	131	115	116	108	109	102
Время достижения предельного состояния, с	18	29	32	44	52	48	57	55	63

Установлено (табл. 2), что увеличение содержания ФЭДА в составе покрытия повышает огнетеплозащитные свойства покрытия – растет коэффициент вспучивания, увеличивается время прогрева защищаемого материала. Это обусловлено высокой вспучивающей способностью добавок, выделением при их разложении газообразных веществ, способствующих более интенсивному образованию кокса на поверхности защищаемого материала [5–6].

Необходимо отметить, что преимуществом разработанных добавок является проявление огнезащитного эффекта по двум механизмам. Первый из них заключается в том, что при воздействии открытого пламени на покрытие, а также во время его деструкции и окисления, входящие в состав рецептуры модификатора фосфорборсодержащие соединения образуют полифосфорные и борсодержащие кислоты, которые в виде тонкой пленки распределяются по поверхности материала и препятствуют поступлению кислорода, что прекращает процесс горения. В соответствии со вторым механизмом, фосфорборсодержащие соединения в процессе горения способствуют протеканию реакций циклизации, конденсации и карбонизации продуктов деструкции и образованию в результате этих процессов слоя кокса, который имеет пористую структуру и низкую теплопроводность, что препятствует проникновению теплового потока к внутренним слоям, и тем самым замедляет выделение в зону горения продуктов деструкции с одновременным резким снижением их концентрации в газовой фазе [7–8].

Для сравнения огнезащитной эффективности ФЭДА были испытаны образцы стеклопла-

стика с нанесенным покрытием толщиной 0,7 мм (содержание добавки 7,5 %). Выявлено, что время достижения предельного состояния – потеря целостности – начало деструкции стеклопластика при прогреве образца до 280–300 °С – в 2 раза больше по сравнению с покрытием, не содержащим модификатор.

Необходимым условием высокой огнетеплозащитной эффективности является начало вспучивания покрытия при более низкой температуре, так как термостойкость защищаемых полимерных конструкционных материалов составляет 95–110 °С. Разработанное покрытие, содержащее ФЭДА, начинает вспучиваться при 100–110 °С, что не уступает другим покрытиям, применяемым на практике.

Следует отметить, что повышение содержания ФЭДА выше 7,5 % снижает огнестойкость покрытия вследствие образования крупнопористой пены, характеризующейся худшими теплоизолирующими свойствами. Кроме того, появляется тенденция нарушения целостности вспученного теплоизолирующего слоя за счет интенсивного газовыделения.

Процесс вспучивания покрытия можно охарактеризовать несколькими последовательными стадиями. На рис. 1 представлены данные, характеризующие изменение температуры исследованных образцов во времени.

Как видно по графику, процесс достижения образцом критической температуры начала деструкции стеклопластика можно разделить на три периода.

В начальный период (до 12 с) происходит интенсивный прогрев образца защищаемого материала с покрытием до 30–60 °С. Изменения

состояния покрытия при этом не наблюдается.

На втором этапе в результате дальнейшего повышения температуры покрытия до 100–110 °С начинается процесс вспучивания покрытия. Это способствует формированию вспученного теплоизоляционного слоя на поверхности покрытия.

Образовавшаяся вспученная масса характери-

зуется низкими значениями коэффициента теплопроводности и высоким термическим сопротивлением, это и определяет огнезащитную эффективность покрытия. На этом этапе нагрева образца продолжающиеся процессы вспучивания менее прогретых слоев покрытия уравниваются начавшимся процессом разрушения поверхностных слоев защитного покрытия.

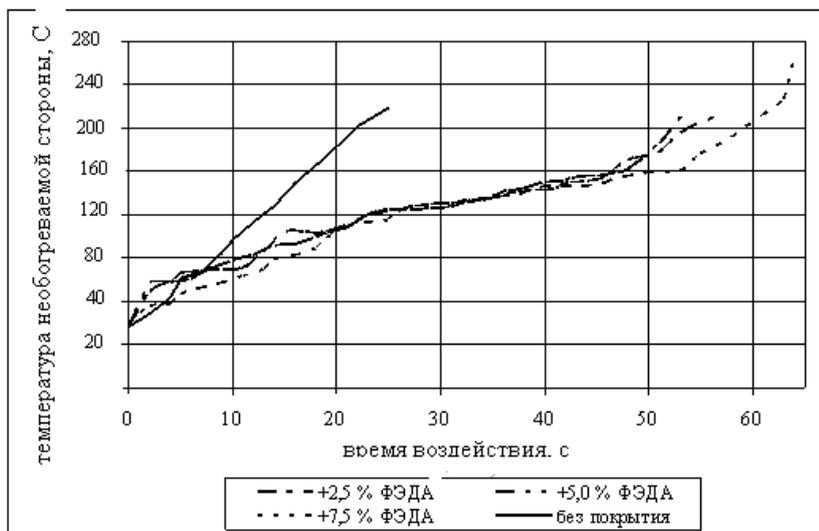


Рис. 1. Температурно-временные зависимости прогрева образца стеклопластика с покрытием, модифицированным ФЭДА

В качестве достоинств данного периода следует отметить, что вплоть до 48–53 секунды наблюдается стабильное существование вспученного слоя защитного покрытия на поверхности защищаемой конструкции. Таким образом, температура прогрева образца в течение продолжительного времени удерживается в пределах 100–160 °С, что позволяет увеличить время достижения материалом предельного состояния.

В заключительном периоде эволюции вспучивающегося покрытия происходит разрушение пористой структуры (55–65 секунда) и отмечается быстрый рост температуры прогрева образцов стеклопластика до 260–280 °С. При этом наступает предельное состояние образца, и испытание прекращается. В результате толщина вспученного слоя составляет 6,5–7,5 мм (рис. 2).

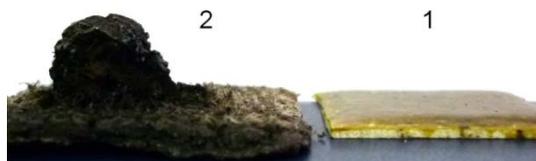


Рис. 2. Образцы стеклопластика с разработанным покрытием:  
1 – перед испытанием; 2 – после испытания

Важным показателем для огнетеплозащитных покрытий является их способность к коксообразованию, на которую существенное влияние оказывает количество фосфора в составе покрытия как наиболее эффективного катализатора коксообразования. При сочетании в модификаторе атомов фосфора, бора и азота можно говорить об усилении коксообразующей способности покрытия за счет эффекта синергизма [9–11].

Установлено, что покрытие, содержащее ФЭДА, обладает стойкостью к горению и может быть отнесено к группе огнестойкости 1 (трудно-сгорающие), увеличение содержания ФЭДА приводит к росту коксового остатка (табл. 3).

Таблица 3

**Влияние содержания ФЭДА на горючесть пленок покрытия на основе ПВХС**

Содержание ФЭДА, %	Стойкость к горению	Коксовый остаток при 600 °С через 30 мин, %
0	Горит	7,1
2,5	Самозатухает через 2 с	15,0
5,0	Самозатухает через 1 с	16,9
7,5	Не горит	20,4

Исследование огнестойкости покрытия показывает, что введение в композицию ФЭДА способствует образованию значительного слоя кокса, покрытие не горит, наличие в модификаторе синергического сочетания атомов фосфора, бора и азота усиливает огнетеплозащитный эффект.

Повышение коксообразующей способности покрытия можно объяснить тем, что под действием высокой температуры модифицированные участки покрытия, подвергаясь частичной деструкции, образуют закоксованную массу.

При этом полученный кокс морфологически не однороден по толщине. На поперечном срезе кокса визуальнo можно выделить несколько слоев, отличающихся структурой: тонкий слой исходного покрытия, зона физико-химических

превращений (вспененный слой) и слой пенококса (рис. 3).

Зона превращений представляет собой вспененную массу черного цвета с крупными порами (до 3 мм), образующимися в процессе интенсивного газообразования.

Пенококс представляет собой пену серого цвета с большим количеством мелких пор, равномерно распределенных по объему вспученной массы.

Можно предположить, что поры заполняются вспенивающейся массой. На основании литературных данных и проведенных экспериментальных исследований установлено, что такой пенококс должен обладать высокими огнетеплозащитными свойствами [12–13].

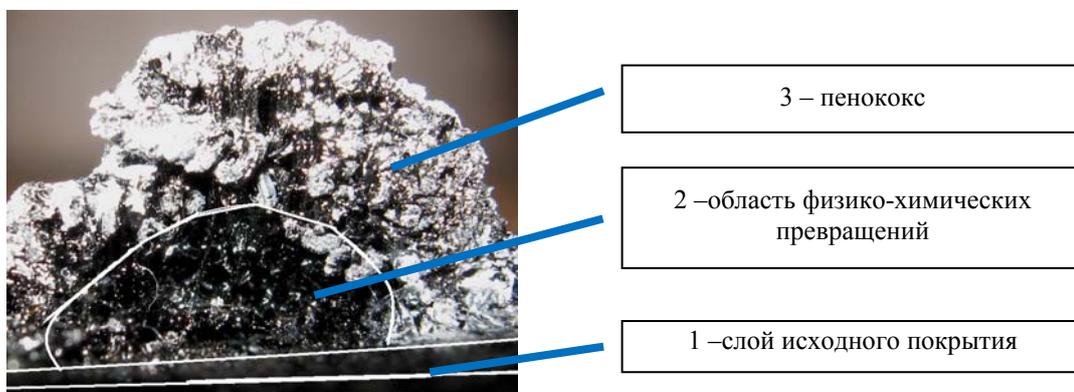


Рис. 3. Морфология кокса (поперечный срез) покрытия на основе ПХВС модифицированного ФЭДА

Таким образом, наличие в составе композиции ФЭДА атомов фосфора, бора и азота, являющихся ингибиторами процессов горения и окисления, придает огнестойкость композиции на основе ПХВС. Кроме того, значительное содержание фосфора и бора в структуре модифицирующей добавки способствует достижению максимального огнезащитного эффекта, не прибегая к использованию больших концентраций [14–15].

Немаловажным является и то, что покрытия, используемые для огнезащиты, должны иметь высокую прочность связи с защищаемым материалом. Были проведены исследования влияния типа и содержания разработанной модифицирующей добавки на адгезионную прочность связи покрытия на основе ПХВС со стеклопластиком (табл. 4).

Так, при введении ФЭДА в количестве 0,5–7,5 % адгезионная прочность связи покрытия с подложкой увеличивается в два-четыре раза. Наилучшие показатели достигаются при содержании модифицирующей добавки в количестве 5,0 %.

Таблица 4

Зависимость адгезионной прочности связи покрытия на основе разработанных составов со стеклопластиком

Содержание модифицирующей добавки ФЭДА, %	Прочность при сдвиге, МПа
0,0	0,72
0,1	0,86
0,5	1,47
1,0	1,23
1,5	1,55
2,5	1,87
5,0	<b>2,94</b>
7,5	1,87
10,0	0,76

Эффективность покрытий в значительной мере зависит также от способности покрытия сохранять целостность при эксплуатации. Влияние содержания ФЭДА на физико-механические свойства покрытия представлены в табл. 5.

Таблица 5

## Физико-механические свойства покрытия на основе ПХВС

Содержание ФЭДА, %	Поверхностное натяжение $\sigma$ , кгс/см <sup>2</sup>	Когезионная прочность, МПа	Условная вязкость, с	Относительная плотность, кг/м <sup>3</sup>
0	22,93	23,1	51,6	0,898
2,5	25,95	25,5	68,7	0,900
5,0	28,59	22,4	93,3	0,904
7,5	24,96	11,4	112,0	0,910

Испытания покрытия на водопоглощение показали, что происходит незначительное вымывание ФЭДА из образцов ввиду небольшой диффузии избытка модифицирующей добавки на поверхность пленки, однако это не влияет на стойкость покрытия к горению. При исследовании коррозионной стойкости покрытия под воздействием агрессивных сред – растворов 25 %-ной серной кислоты и 3 %-ного хлорида натрия – наблюдается отслаивание немодифицированного покрытия от стеклопластика уже через трое суток. На покрытиях, содержащих ФЭДА, изменений через трое суток не замечено, отслаивание зафиксировано через 20 суток.

В ходе исследований были также изучены прочность покрытий при ударе и стойкость покрытия к воздействию переменных температур.

Установлено, что модифицированное покрытие, обладает повышенной ударной прочностью, многократное изменение температуры образцов стеклопластика не приводит к нарушению целостности покрытия. Прочность покрытия при ударе после такого воздействия ухудшается на 7–10 % по количеству механических повреждений.

Таким образом, установлено, что разработанное авторами огнетеплозащитное покрытие на основе перхлорвинилового смолы модифицированной фосфорборазотсодержащим олигомером позволяет повысить стойкость конструкций из стеклопластика. Покрытие обладает повышенной огнетеплостойкостью, высокой адгезионной прочностью, стойкостью к термоокислительной деградации, водостойкостью и коррозионной стойкостью, атмосферостойкостью и эластичностью.

#### Исследование влияния фосфорборазотсодержащего олигомера на огнетеплозащитные и адгезионные свойства защитных покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена для резин

В связи с широким применением резиновых изделий возникла необходимость создания резин, не поддерживающих горения или полно-

стью негорючих. Указанное выше может быть достигнуто путем применения огнезащитных покрытий для резин с улучшенными адгезионными свойствами.

В качестве защитных эластичных покрытий наибольшее распространение получили составы на основе хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ).

Исследуемые композиции представляли собой 15 %-ные растворы ХСПЭ в толуоле, содержащие в качестве модификатора ФЭДА.

Важным фактором эффективной защиты покрытий для резиновых изделий является использование адгезионных составов с активными функциональными группами, увеличение числа которых возможно за счет введения адгезионных добавок, что позволяет повысить прочность связи указанных композиций к резинам из неполярных и полярных каучуков.

Наибольший вклад в повышение прочности крепления композиций к вулканизатам на основе различных каучуков вносит модификатор ФЭДА с содержанием 0,5–2,0 %, при этом наблюдается повышение адгезионной прочности на 10–25 %.

Исследования покрытий, содержащих разработанные добавки ФЭДА, на огнезащитные свойства проводились по разработанной методике путем воздействия на покрытый образец вулканизата источника огня. В ходе испытаний фиксировалось изменение температуры на обогреваемой поверхности образца с течением времени с помощью пирометра С-300.3. Результаты испытаний представлены на рис. 4.

Установлено, что разработанные модифицированные покрытия на основе ХСПЭ позволяют образцу достичь температуры 110 °С за 79 с (при толщине защитной пленки 1 мм), причем за это время образец без покрытия полностью прогорает.

Оценка огнезащитных свойств покрытий на основе ХСПЭ содержащих ФЭДА показала, что при вынесении защитной пленки из открытого огня она мгновенно затухает.

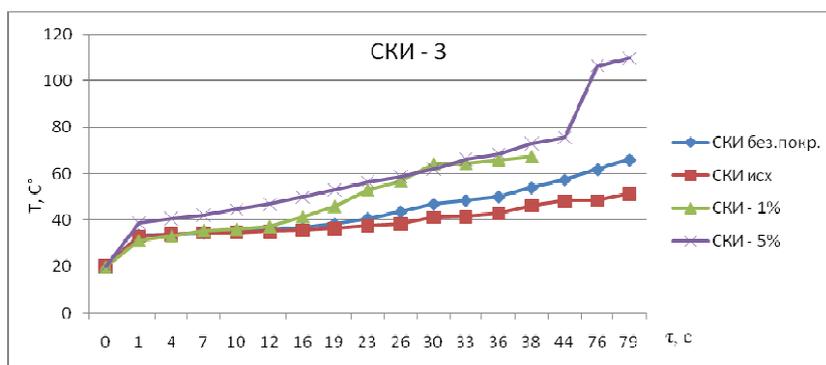


Рис. 4. Исследование влияния модификатора типа ФЭДА на огне- и теплостойкость покрытий на основе ХСПЭ на вулканизате СКИ-3 при толщине защитной пленки 1 мм

Проведение пиролиза модифицированных пленок на основе ХСПЭ также показало, что модификатор ФЭДА вносит существенный вклад в повышение термостойкости (табл. 6).

Таблица 6

**Оценка стойкости пленок на основе ХСПЭ к термоокислительной деструкции**

Содержание модифицирующей добавки ФЭДА, %	Температура, °C								
	300 °C			400 °C			500 °C		
	Время, мин.								
	10	20	30	10	20	30	10	20	30
Коксовый остаток, %									
Без модификатора	90,0	85,9	62,8	64,0	62,6	52,1	33,0	14,8	3,1
0,5	93,0	91,9	81,6	65,7	58,3	54,4	34,8	24,1	7,1
1,0	91,9	79,9	74,6	70,1	60,8	53,3	22,1	12,1	8,9
2,0	91,2	85,8	74,0	67,5	62,8	58,6	22,4	18,2	16,7

Оценка динамической выносливости эластомерных образцов с нанесенным защитным покрытием позволяет говорить, что модифицированные покрытия сохраняют свою целостность на образце резины и не отслаиваются от подложки до полного разрушения образца, при частоте колебаний 250 Гц/мин.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что фосфорборазотсодержащие добавки типа ФЭДА способствуют повышению огне-, тепло- и термостойкости покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена [16].

**Исследование влияния фосфорборазотсодержащего олигомера на технологические, вулканизационные и физико-механические свойства теплостойких эластомерных композиций**

Проведенные ранее исследования показали, что фосфорборазотсодержащий модификатор проявляет способность к эффективному регулированию теплозащитных свойств и огнестойкости полимерных покрытий.

Исследование влияния введения в состав эластомерной композиции модификатора ФЭДА проводилось в составе резиновых смесей на основе каучука СКЭПТ. Фосфорборазотсодержащий модификатор ФЭДА вводился в базовую смесь в различных количествах, однако оптимальной является дозировка 5 масс. ч.

Введение в состав эластомерной композиции указанного модификатора приводит к снижению максимального крутящего момента и  $\Delta M$ , при этом незначительно увеличивается индукционный период и показатель скорости вулканизации. Однако данные изменения в кинетике вулканизации не ухудшают физико-механические характеристики композиции.

Теплозащитные свойства при введении в состав резиновой смеси разработанного модификатора ФЭДА значительно улучшаются – время прогрева образца до 100 °C увеличивается более чем в три раза – с 45 до 145 с.

При этом роль модификатора заключается в иницировании коксообразования, формировании более плотного и мелкопористого кокса

(величина вспучивания – не менее 2,5). Такая структура пиролизного и предпиролизного слоя приводит к лучшим теплозащитным свойствам.

Модифицированные образцы эластомеров характеризуются также меньшей толщиной зоны деструкции по сравнению с исходным материалом. Дополнительным положительным фактором является увеличение коксового остатка при пиролизе, что связано с повышенным коксообразованием фосфорборазотсодержащих материалов.

Таким образом, разработанный фосфорборазотсодержащий олигомер является высокоэффективным модификатором полифункционального действия для полимерных материалов различного назначения.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Кодолов, В. И.* Замедлители горения полимерных материалов / В. И. Кодолов. – М.: Химия, 1980.
2. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 422 с.
3. Патент РФ № 2254327 С1 С07 С 69/54, С07 F 9/40, С09 К 21/12, С08 L 29/04, С07 F 5/02, С08 G 79/04. Фосфорборсодержащий метакрилат в качестве ингибитора горения пленочных материалов на основе поливинилового спирта / Шиповский И. Я., Бондаренко С. Н., Тужиков О. И., Горайнов И. Ю. – Оpubл. 20.06.05
4. *Лобанова, М. С.* Синтез нового фосфорборазотсодержащего олигомера и эффективность его применения как антипирена в составе вспучивающегося огнезащитного покрытия / М. С. Лобанова, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, А. Н. Гаращенко // Олигомеры – 2013: сб. тр. XI Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров, Ярославль, 9–14 сент. 2013 г. / Ин-т хим. физики им. Н.Н. Семенова РАН, ИПФХ РАН, Ярославский ГТУ. – М.; Черноголовка; Ярославль, 2013. – Т. 2. – С. 64.
5. *Лобанова, М. С.* Клеевые составы на основе перхлорвинилового смолы с повышенной адгезией к полимерным эластичным материалам / М. С. Лобанова, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – № 8. – С. 17–19.
6. *Каблов, В. Ф.* Adhesive compositions based on perchlorovinyl resin with enhanced adhesion to polymeric elastic materials / В. Ф. Каблов, М. С. Лобанова, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко // Polymer Science – Series D. – 2012. – Vol. 5, № 1. – С. 35–37. – Англ.
7. *Каблов, В. Ф.* Исследование эффективности огне-теплозащитного вспучивающегося покрытия на основе перхлорвинилового смолы для стеклопластика / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, М. С. Лобанова, А. Н. Гаращенко, Г. Е. Заиков // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 13. – С. 119–122.
8. *Лобанова, М. С.* Огнезащитные вспучивающиеся покрытия на основе перхлорвинилового смолы для стеклопластика / М. С. Лобанова, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, А. Н. Гаращенко // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2013. – № 8. – С. 207–210.
9. *Лобанова, М. С.* Разработка адгезионно-активных составов на основе перхлорвинилового смолы для стекло-

пластика / М. С. Лобанова, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко // Сб. трудов междунар. конф. «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии», Дзержинск, 17–19 сент. 2013 г. – Н. Новгород: Гладкова О. В., 2013. – С. 201–203.

10. *Лобанова, М. С.* Синтез нового фосфорборазотсодержащего олигомера и эффективность его применения как антипирена в составе вспучивающегося огнезащитного покрытия / М. С. Лобанова, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, А. Н. Гаращенко // Олигомеры – 2013: сб. тр. XI Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров, Ярославль, 9–14 сент. 2013 г. / Ин-т хим. физики им. Н. Н. Семенова РАН, ИПФХ РАН, Ярославский ГТУ. – М.; Черноголовка; Ярославль, 2013. – Т. 2. – С. 64.

11. *Суровцев, И. С.* К вопросу выбора связующего для создания термоогнестойких вспучивающихся композиций: энциклопедический справочник / И. С. Суровцев, Т. Д. Никулина, В. А. Поляков, О.Б. Рудаков. – 2010. – № 8. – С. 12–18.

12. *Ненахов, С. А.* Влияние концентрации газообразующего агента на закономерности развития пенококса огнезащитных составов / С. А. Ненахов, В. П. Пименова // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – Т. 19. – № 3. – С. 14–26.

13. *Ненахов, С. А.* Влияние наполнителей на структуру пенококса на основе полифосфата аммония / С. А. Ненахов, В. П. Пименова, Л. И. Натейкина // Пожаровзрывобезопасность. – 2009. – Т. 9. – № 7. – С. 12–17.

14. *Лобанова, М. С.* Огнезащитные вспучивающиеся покрытия на основе перхлорвинилового смолы для стеклопластика / М. С. Лобанова, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, А. Н. Гаращенко // Материалы VII Междунар. конф. «Полимерные материалы пониженной горючести», Таганрог, 6–10 окт. 2013 г. – Таганрог: ЮФУ, 2013. – С. 249–252.

15. *Берлин, А. А.* Основы адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басин. – М.: Химия, 1969 – 320 с.

16. Патент № 2540645. Состав для огнезащитных покрытий резин / Кейбал Н. А., Каблов В. Ф., Бондаренко С. Н., Савченко А. В. Оpubл. 10.02.15.

#### REFERENCES

1. *Kodolov, V. I.* Zamedliteli gorenija polimernyh materialov. – M.: Himija, 1980.
2. Gorenje, destrukcija i stabilizacija polimerov / pod red. G. E. Zaikova. – SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologii. 2008. – 422 s.
3. Patent RF №2254327 S1 S07 S 69/54, S07 F 9/40, S09 K 21/12, S08 L 29/04, S07 F 5/02, S08 G 79/04. Fosforborsoderzhashhij metakrilat v kachestve ingibitora gorenija plenochnyh materialov na osnove polivinilovogo spirta / Shipovskij I.Ja., Bondarenko S.N., Tuzhikov O.I., Gorajnov I.Ju. – Opubl. 20.06.05
4. *Lobanova, M. S.* Sintez novogo fosforborazotsoderzhshhego oligomera i jeffektivnost' ego primenenija kak anti-pirena v sostave vspuchivajushhegosja ognezashhitnogo pokrytija / M.S. Lobanova, V.F. Kablov, N.A. Kejbal, S.N. Bondarenko, A.N. Garashhenko // Oligomery – 2013: sb. tr. XI Mezhdunar. konf. po himii i fizikohimii oligomerov, Jaroslavl', 9–14 sent. 2013 g. / Int him. fiziki im. N.N. Semjonova RAN, IPFH RAN, Jaroslavskij GTU. – M.; Chernogolovka; Jaroslavl', 2013. – Т. 2. – С. 64.
5. *Lobanova, M. S.* Kleevye sostavy na osnove perchlorvinilovoj smoly s povyshennoj adgeziej k polimernym jelastichnym materialam / M.S. Lobanova, V.F. Kablov, N.A. Kejbal, S.N. Bondarenko // Klei. Germetiki. Tehnologii. – 2011. – № 8. – С. 17–19.

6. *Kablov, V.F.* Adhesive compositions based on perchlorovinyl resin with enhanced adhesion to polymeric elastic materials / V.F. Kablov, M.S. Lobanova, N.A. Kejbal, S.N. Bondarenko // *Polymer Science – Series D.* – 2012. – Vol. 5, № 1. – С. 35–37. – Angl.
7. *Kablov, V.F.* Issledovanie jeffektivnosti ogneteplozashhitnogo vspuchivajushhegosja pokrytija na osnove perhlorvinilovoj smoly dlja stekloplastika / V.F. Kablov, N.A. Kejbal, S.N. Bondarenko, M.S. Lobanova, A.N. Garashhenko, G.E. Zaikov // *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta* – 2013. – № 13. – С. 119–122.
8. *Lobanova, M.S.* Oгнеzashhitnye vspuchivajushhiesja pokrytija na osnove perhlorvinilovoj smoly dlja stekloplastika / M.S. Lobanova, V.F. Kablov, N.A. Kejbal, S.N. Bondarenko, A.N. Garashhenko // *Izvestija JuFU. Tehnicheskie nauki.* – 2013. – № 8. – С. 207–210.
9. *Lobanova, M.S.* Razrabotka adgezionno-aktivnyh sostavov na osnove perhlorvinilovoj smoly dlja stekloplastika / M.S. Lobanova, V.F. Kablov, N.A. Kejbal, S.N. Bondarenko // *Sbornik trudov. Tezisy dokladov mezhdunar. konf. «Sovremennye dostizhenija v oblasti kleev i germetikov. Materialy, syr'e, tehnologii»*, Dzerzhinsk, 17-19 sent. 2013 g. - N. Novgorod: Gladkova O.V., 2013. – С. 201-203
10. *Lobanova, M.S.* Sintez novogo fosforborazotsoderzhashhego oligomera i jeffektivnost' ego primeneniya kak antipirena v sostave vspuchivajushhegosja ognезashhitnogo pokrytija / M.S. Lobanova, V.F. Kablov, N.A. Kejbal, S.N. Bondarenko, A.N. Garashhenko // *Oligomery* – 2013: sb. tr. XI Mezhdunar. konf. po himii i fizikohimii oligomerov, Jaroslavl', 9-14 sent. 2013 g. / *Int him. fiziki im. N.N. Semjonova RAN, IPFH RAN, Jaroslavskij GTU.* - M.; Chernogolovka; Jaroslavl', 2013. - T. 2. - С. 64.
11. *I.S. Surovcev, T.D. Nikulina, V.A. Poljakov, O.B. Rudakov* K voprosu vybora svjazujushhego dlja sozdaniya termoognestojkih vspuchivajushhiesja kompozicij / *Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravocnik.* – 2010. - № 8. – С. 12-18.
12. *Nenahov S.A., Pimenova V.P.* Vlijanie koncentracii gazoobrazujushhego agenta na zakonmernosti razvitiya penoksa ognезashhitnyh sostavov // *Pozharovzryvobezopasnost'.* – 2010. – T. 19. – № 3. – С. 14–26.
13. *Nenahov S.A., Pimenova V.P., Natejkina L.I.* Vlijanie napolnitelej na strukturu penoksa na osnove polifosfata ammonija // *Pozharovzryvobezopasnost'.* – 2009. – T. 9. – № 7. – С. 12–17.
14. *Lobanova, M.S.* Oгнеzashhitnye vspuchivajushhiesja pokrytija na osnove perhlorvinilovoj smoly dlja stekloplastika / M.S. Lobanova, V.F. Kablov, N.A. Kejbal, S.N. Bondarenko, A.N. Garashhenko // *Materialy sed'moj mezhdunar. konf. «Polimernye materialy ponizhennoj gorjuchesti»*, Taganrog, 6-10 okt. 2013 g. – Taganrog: JuFU, 2013. – С. 249–252.
15. *Berlin A.A., Basin V.E.* Osnovy adgezii polimerov. – M.: Himija, 1969 – 320 s.
16. Patent №2540645 Sostav dlja ognезashhitnyh pokrytij rezin / Kejbal N.A., Kablov V.F., Bondarenko S.N., Savchenko A.V. 10.02.15.

*V. F. Kablov, N. A. Keybal*

**SYNTHESIS AND USE PHOSPHORUS-BORON-NITROGEN-CONTAINING OLIGOMERS FOR IMPROVING FIRE THERMAL PROTECTIVE AND ADHESIVE PROPERTIES OF POLYMERIC MATERIALS**

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

**Abstracts.** Developed a new phosphorus-boron-nitrogen-containing oligomer promotes swelling and coke formation of polymer compositions upon exposure of the flame, and to improve their heat thermal barrier and adhesive properties.

**Keywords:** phosphorus-boron-nitrogen-containing oligomers, adhesion, heat thermal protection.

УДК 678.01

*Т. С. Истомина, Т. Г. Тиунова, Р. М. Якушев, И. В. Москалев*

**ОГНЕ- И ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАУЧУК-ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ И КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук,  
г. Пермь**

E-mail: IstominaS@yandex.ru

По данным термического анализа определено влияние наполнителей на скорость деструкции отвержденного материала и выход коксового остатка, рассчитаны величины тепловых эффектов термоокислительной деструкции материалов. Показано влияние ввода наполнителей на механические свойства материалов.

**Ключевые слова:** теплоизолирующие материалы, полимерная матрица, каменноугольный пек, термоокислительная деструкция полимеров.

Интумесцентные огнезащитные материалы известны уже более 20 лет. Они представляют собой сложные многокомпонентные системы,

состоящие из полимерной матрицы и наполнителей, инициирующих частичное вспенивание и коксование покрытия [1]. Наибольшее рас-

пространение в последнее время получили интумесцентные материалы на основе эпоксидных смол и интеркалированного графита [2]. Данные материалы под действием высоких температур образуют пенококсы, создавая физический барьер между защищаемой поверхностью и пламенем. Однако значительное время, необходимое для прогрева до температуры вспенивания, и низкая эластичность ограничивают область их применения.

Известно, что каучук-эпоксидные композиции характеризуются высокими деформационными свойствами и способностью сохранять текучесть при большом объемном наполнении [3], а каменноугольные пеки вспучиваются под воздействием пламени и обладают высоким содержанием углерода (до 98 %). Наполнение каучук эпоксидной матрицы каменноугольными пеками может способствовать образованию огне- и теплозащитных материалов с высокими

механическими свойствами [4].

Цель исследования – изучить влияния ввода пеков на свойства каучук-эпоксидной матрицы.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Авторами исследовались материалы на основе карбоксилфункционального олигодиена (содержание карбоксильных групп – 2,8 %, ММ составляет 3200 г/моль) и эпоксидной смолы (содержание эпоксидных групп – 19,3 %, ММ составляет 450 г/моль), в мольном соотношении 1:1,5. В качестве коксо- и порообразующей добавки были использованы каменноугольные пеки, полученные из смеси среднетемпературного пека и антраценовой фракции (АФ) каменноугольной смолы. Отверждение проводилось в присутствии катализатора 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенола при 100 °С в течение 24 часов. Исследованные составы приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Состав отверждаемых эластомеров**

№ образца	Состав	Содержание наполнителей (в мас. ч.) сверх 100 мас.ч. полимерной матрицы
1	Полимерная матрица	Без наполнителя
2	Полимерная матрица+пек ВТП – 0 АФ	20
3	Полимерная матрица+пек ВТП – 60 АФ	20
4	Полимерная матрица +пек СТП – 100 АФ	20

Механические испытания полученных материалов на основе смесей олигомеров проводили на универсальной испытательной машине «INSTRON 3365» при скорости растяжения (500 мм/мин) при (25±1) °С и (50±1) °С на образцах-лопатках (табл. 2)

Термические свойства материалов и наполнителей были изучены методом синхронного анализа на термоанализаторе «TGA/DSC 1» фирмы «Mettler» (Toledo). Программированный нагрев осуществлялся со скоростью 20 градусов в минуту от комнатной температуры до 1000 °С в атмосфере воздуха (держатель образца – тигли из оксида алюминия, 70 мкл). Так же образцы подвергали нагреву в изотермическом

режиме в муфельной печи при температуре 600 °С в течение двух минут (рис., табл. 3 и 4).

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

По данным физико-механических испытаний, представленных в табл. 2, установлено, что ввод в полимерную матрицу наполнителей при комнатной температуре увеличивает деформационные свойства материалов, но в случае с пеком СТП – 100АФ – снижает прочностные свойства. При 50 °С деформационные свойства материалов увеличиваются, однако при введении в полимерную матрицу пека ВТП – 0 АФ увеличиваются не только деформационные, но и прочностные свойства.

Таблица 2

**Механические свойства исследуемых материалов**

№ образца	1		2		3		4	
Температура испытания, °С	25	50	25	50	25	50	25	50
Условная прочность, МПа	1,74	1,2	1,97	1,5	2,01	1,39	1,55	1,2
Относительная деформация, %	205	205	215	162	273	177	269	209
Условный модуль 100 %, МПа	1,15	1.07	1,4	1,2	1,24	1,09	0,94	0,81
Остаточная деформация, %	0	0	1-2	1	2	1	1-2	0

Результаты исследования термических свойств материалов представлены на рисунке и в табл. 3.

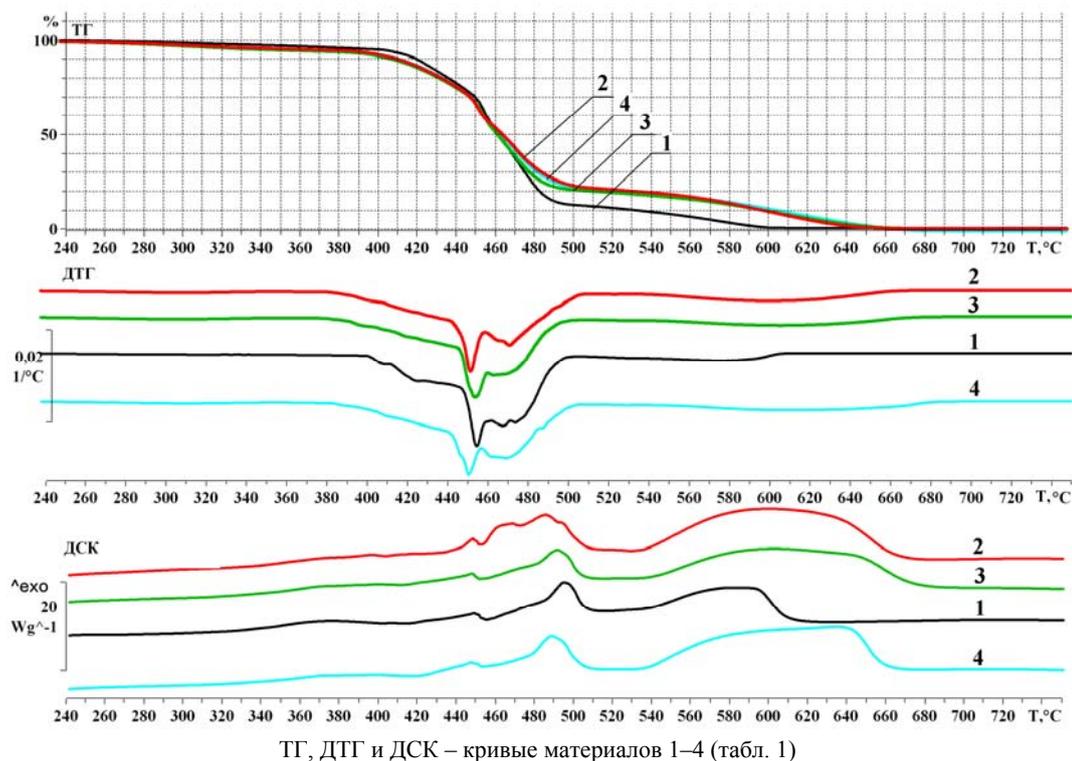


Таблица 3

Термогравиметрический анализ термоокислительной деструкции полимерных композитов

№ образца	Температура, °С			Величина коксового остатка, % (по кривым ТГ) при температурах:		Величина коксового остатка (в %), определенная в изорежиме при температуре 600 °С	Кислородный индекс (КИ)
	5 % потери массы	10 % потери массы	50 % потери массы	T = 500 °С	T = 600 °С		
1	398	419	462	13	0,7	1,3	18
2	361	409	463	23	9	21	26
3	337	406	461	21	9	13	23
4	356	409	463	22	11	9	21

По данным, представленным выше, можно сделать вывод о том, что наполненные полимерные материалы обладают меньшей, чем полимерная матрица термоокислительной стабильностью. Вместе с тем введение наполнителей увеличивает коксовый остаток и кислородный индекс (КИ) материала, что приводит к уменьшению выхода газообразных продуктов

из зоны деструкции, способствует улучшению теплоизоляции и понижению горючести материала. Наибольшее увеличение коксового остатка и КИ при нагреве как в динамическом, так и в изотермическом режиме дает пек ВТП – 0 АФ.

В табл. 4 приведены тепловые эффекты термоокислительной деструкции материалов.

Таблица 4

Тепловые эффекты термоокислительной деструкции материалов

№ образца	Тепловой эффект (Дж/г) и его величина по кривой ДСК			
	Первый этап	Второй этап	Третий этап	Четвертый этап
1	128	55	426	1085
2	62	52	892	2810
3	105	52	411	2176
4	126	48	430	2567

По представленным данным видно, что на начальном этапе, соответствующем 5 % потере массы, тепловой эффект деструкции материала с ВТП-0АФ почти в три раза меньше, чем у других материалов. На втором этапе – этапе разрушения полимерной матрицы и образования кокса, тепловые эффекты практически идентичны для всех материалов. На третьем и четвертом этапах происходит дальнейшее образование кокса и его выгорание, при этом наибольшее количество тепла выделяется при выгорании коксового остатка материала с ВТП – 0 АФ.

#### Выводы

Исследованы материалы, наполненные тремя видами каменноугольных пеков. Определено, что наибольшее увеличение коксового остатка при нагреве как в динамическом, так и в изотермическом режиме дает материал с пеком ВТП – 0 АФ. На начальном этапе разложения данный материал выделяет в три раза меньше тепла, чем другие материалы и, следовательно, обладает лучшими теплоизолирующими свойствами. Наибольшим КИ так же обладает материал, наполненный ВТП – 0 АФ, что говорит о его низкой горючести. Высокие деформационные свойства материала, подтвержденные результатами механических испытаний, позволяют расширить область применения огне- и теплозащитного покрытия.

*T. S. Istomina, T. G. Tiunova, R. M. Jakushev, I. V. Moskalev*

### FLAME RETARDANT AND HEAT SHIELDING MATERIALS BASED ON RUBBER-EPOXIDE MATRIX AND COAL-TAR PITCHES

The Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian academy of science

**Abstract.** The influence of the fillers on degradation rate of a cured material and the coke residue yield has been determined and heat effects of thermal oxidative degradation of the materials have been calculated from the thermal analysis data. The influence of the filler introduction on mechanical properties of the materials has been demonstrated.

**Keywords:** heat insulating materials, polymer matrix, coal-tar pitch, thermal oxidative degradation of polymers.

УДК: 541.64:66.092

*Н. В. Костромина, Ю. В. Олихова, В. С. Осипчик*

### ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ОГНЕСТОЙКОСТИ ПОЛИОЛЕФИНОВ ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»

E-mail: kostroma2008loko@rambler.ru

В работе показана возможность получения трудновоспламеняемых композиций на основе полиэтилена с использованием безгалогенных антипиренов и слоистых алюмосиликатов. Установлено влияние содержания алюмосиликатов на огнестойкость композиций.

**Ключевые слова:** антипирены, слоистые алюмосиликаты, огнестойкость, полиэтилен.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Buckmaster, J.* A model for Intumescent paints / Buckmaster J., Anderson Ch., Nachman A. // *Int. J. Engng. Sci.* – 1986. – V. 24, № 3. – P. 263–276.
2. Пат. 2130953 РФ, МПК C08L9/02. Состав для получения огнезащитного материала/ И.А. Годунов; В.В. Авдеев; Н.Г. Кузнецов; Н.Н. Яковлев; В.Н. Овчинников; Н.Е. Сорокина; О.А.Тверезовская; Н.И. Серебряников; В.П. Воронин; И.Т. Горюнов; Б.А. Саков; Б.В. Ломакин. – Заявл. 29.09.1997; опубл. 27.05.1999, Бюл. № 3.
3. *Чалых, А. Е.* Структура и свойства эпоксидно-каучуковых композиций / А. Е. Чалых [и др.] // *Пластические массы.* – 1981. – № 4. – С. 25–27.
4. *Москалев, И. В.* Получение изотропного кокса термообработкой антраценовой фракции под давлением / И. В. Москалев, Д. М. Кисельков, В. Н. Стрельников, В. А. Вальцифер, К. А. Лыкова // *Кокс и химия.* – 2014. – № 3. – С. 14–20.

#### REFERENCES

1. *Buckmaster J., Anderson Ch., Nachman A.* A model for Intumescent paints. // *Int. J. Engng. Sci.* – 1986. – V. 24. – No. 3. – pp. 263-276.
2. Pat. 2130953 RF, MPK C08L9/02. Sostav dlja polucheniya ognезashhitnogo materiala/ I.A. Godunov; V.V. Avdeev; N.G. Kuznecov; N.N. Jakovlev; V.N. Ovchinnikov; N.E. Sorokina; O.A.Tverezovskaja; N.I. Serebriannikov; V.P. Voronin; I.T. Gorjunov; B.A. Sakov; B.V. Lomakin. – Zjavl. 29.09.1997; opubl. 27.05.1999, Bjul. № 3.
3. *Chalyh, A.E.* [i dr.]. Struktura i svojstva jepoksidno-kauchukovyh kompozicij // *Plasticheskie massy.* 1981. – № 4. – S. 25–27.
4. *I. V. Moskalev, D. M. Kiselkov, V. N. Strelnikov, V. A. Valtifer, K. A. Lykova.* Production of isotropic coke by thermo cracking of the anthracene fraction of coal tar // *Coke and Chemistry*, 2014, Vol. 57, № 3, pp. 98–105.

В настоящее время для повышения огнестойкости полимерных материалов широко используются антипирены, которые состоят из галогенсодержащих соединений, соединений фосфора, азота, а также из целого ряда неорганических соединений [1, 2]. При их использовании возникают проблемы, связанные с вредным воздействием на окружающую среду и здоровье человека. Поэтому задача поиска экологически безопасных антипиренов для полимеров является актуальной. Одним из возможных путей повышения огнестойкости полимерных материалов, может быть введение в полимерную матрицу слоистых природных неорганических структур, которые встречаются в алюмосиликатных глинах [3, 4]. Но сами глины имеют гидрофильную природу, в связи с чем не совмещаются с полимерной матрицей. Несовместимость этих неорганических и органических компонентов – основная проблема, которую приходится преодолевать при создании таких материалов. Эта проблема может быть решена путем модификации глины.

Для исследований в работе использовали минеральное сырье с содержанием глинистых минералов – монтмориллонита и папыгорскита в различных пробах 20–54 % и 6–38 % соответственно, их размеры – менее 200–300 нм. Исходное минеральное сырье кроме глинистых минералов в значительной мере содержало кластический материал: кварц, альбит, кальцит, доломит, пирит. Его суммарное количество – от 33 до 54 %. Технология обогащения глин (удаление кластического материала) предусматривала диспергирование глин в воде и удаление кластического материала, модификацию для придания им органophilности с последующей сушкой глины перед ее введением в полимер.

Исследования состава минерального сырья, очищенной глины и полимер-силикатных композитов проводили методом рентгеновской ди-

фракции с использованием рентгеновских дифрактометров D/MAX-2200, фирмы «Rigaku».

Суспензию (6 масс. %) предварительно очищенных и переведенных в натриевую форму путем обработки различными количествами жидкого стекла глинистых минералов готовили диспергированием в дистиллированной воде при нагревании до 50 °С и интенсивном перемешивании в течение 6–8 ч. Количество модификатора рассчитывали, чтобы оно равнялось емкости катионного обмена данного образца глинистых минералов. Образовавшийся осадок отфильтровывали через тонкопористый фильтр на водоструйном насосе, дважды промывали дистиллированной водой и далее сушили.

Показатель емкости катионного обмена проводился на основании определения количества метиленового голубого, адсорбированного на 1 г глины. У исходного очищенного образца значение емкости катионного обмена очень низкое, в нем мало обменных ионов натрия и много кальция и магния. Введение жидкого стекла, содержащего ионы натрия, приводит к изменению количества обменных катионов натрия и двухвалентных ионов на поверхности глинистых минералов, находящихся в суспензии (в холостом опыте обнаружено, что само жидкое стекло никакой обменной емкости в процессе стандартного определения емкости катионного обмена не обнаруживает). При обработке сырья жидким стеклом наблюдалось увеличение численности обменных катионов натрия в суспензии глины с 10 мг-экв/100 г до значения 40,1 мг-экв/100 г глины. До количества  $\text{Na}^+$ , введенного в суспензию минералов с жидким стеклом 66,4 мг-экв/100г глины происходит увеличение численности обменных катионов натрия в суспензии глины до значения 40,1 мг-экв/100 г глины. Можно констатировать, что при этом емкость катионного обмена глины возрастает в 4 раза по сравнению с исходной очищенной в гидроциклоне (табл. 1).

Таблица 1

**Емкость катионного обмена после обработки алюмосиликатного наполнителя жидким стеклом в суспензии по натрию и двухвалентным элементам ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ )**

Количество введенных в суспензию минералов с жидким стеклом $\text{Na}^+$ , мг-экв/100г	Емкость катионного обмена, мг-экв $\text{Na}^+$ /100 г	Содержание $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ , мг-экв /100г	Межплоскостное расстояние, нм
0	10	112	1,52
10,7	24,8	126	1,29
30,6	33	47	1,32
66,4	40,1	40	1,29

Представленные результаты показывают, что после обработки предварительно диспергированного и очищенного от большей части кластической фазы на гидроциклоне минерального сырья дополнительная обработка полученной суспензии жидким стеклом и выдержка в течение некоторого времени приводит к седиментации, в результате этого образуется плотный осадок. При этом в суспензии остаются только мелкие частицы менее 1 мкм, которые после

сушки использовали в качестве наполнителя и вводили в расплав полиэтилена совместно с безгалогеновым антипиреном.

Методами термического анализа были исследованы сравнительные характеристики безгалогенных композиций на основе полиэтилена. Результаты экспериментального определения теплоты сгорания полимерного листа с применением разработанных композиций представлены в табл. 2.

Таблица 2

Теплота сгорания разработанных композиций на основе полиэтилена

Показатель	Наименование композиции		
	10 %-ный безгалогеновый антипирен	7 %-ный безгалогеновый антипирен + 0,5 %-ный алюмосиликат	7 %-ный безгалогеновый антипирен + 1 %-ный алюмосиликат
Теплота сгорания, МДж/кг	14.47	13.47	9.78

Установлено снижение максимальной величины теплоты сгорания для композита с содержанием 1 %-ный алюмосиликатной глины приблизительно на 30 % по сравнению с композитом, наполненным 10 %-ным безгалогеновым антипиреном. При сгорании образца, модифицированного алюмосиликатом, на его поверхности образуется коксовый слой, который является тепловым и диффузионным барьером на пути распространения фронта пламени. Образование карбонизо-

ванного слоя на поверхности полимера является особенностью композитов с модифицированным алюмосиликатом.

Термическая деструкция наполненных композитов с модифицированным алюмосиликатом, исследовалась методом термогравиметрического анализа в атмосфере воздуха при скорости нагрева 20 °С/мин. Взаимное влияние количества антипиренов и алюмосиликатной глины на разложение полиэтилена представлено в табл. 3.

Таблица 3

Данные результатов термогравиметрического анализа

Наименование композиции	Температура начала деструкции, °С	Конечная относительная масса образца при T=850 °С, (%)	Температуры максимумов скорости потери относительной массы		
			1 стадия	2 стадия	3 стадия
10 %-ный безгалогеновый антипирен	225	50,1	316	507	512
7 %-ный безгалогеновый антипирен + 0,5 %-ный алюмосиликат	310	53,1	298	494	535
7 %-ный безгалогеновый антипирен + 1 %-ный алюмосиликат	360	54,5	486	528	596

Установлено, что термодеструкция наполненных композиций полиэтилена протекает в три стадии. Сравнение полученных данных терморазложения позволило установить, что максимальные скорости разложения композита, содержащего 1 % алюмосиликата, на всех трех стадиях составляют 486 °С, 528 °С, 596 °С, тогда как для композита без алюмосиликатной глины температуры скорости разложения существенно ниже на всех трех стадиях и составляют 316 °С, 507 °С, 512 °С соответственно.

Для сравнительной оценки огнестойкости листов на основе полиэтилена использовался метод определения кислородного индекса. Кислородный индекс соответствует минимальному содержанию кислорода в кислородно-азотной смеси, обеспечивающему свечеподобное горение материала в условиях испытаний, выраженное в объемных процентах. Этот метод позволяет сравнивать горючесть разных полимерных композиционных материалов. Результаты определения кислородного индекса представлены в табл. 4.

Таблица 4

## Результаты определения кислородного индекса

Состав	10 %-ный безгалогеновый антипирен	7 %-ный безгалогеновый антипирен + 0,5 %-ный алумосиликат	7 %-ный безгалогеновый антипирен + 1 %-ный алумосиликат
Кислородный индекс	28 % O <sub>2</sub>	30 % O <sub>2</sub>	35% O <sub>2</sub>

Для объяснения влияния слоистых силикатов на процесс горения полимеров предлагается два механизма понижения горючести: формирование карбонизованного слоя, влияющего на массо- и теплоперенос между зоной горения и полимерным материалом [5]. Другой вариант учитывает каталитическую активность алюмосиликатов в процессе термической деструкции полимера, которая позволяет смещать процесс в сторону понижения теплового эффекта.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Копылов, В. В. Полимерные материалы с пониженной горючестью / В. В. Копылов, С. Н. Новиков. – М.: Химия, 1986. – 224 с.
2. Асеева, Р. М. Горение полимерных материалов / Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. – М.: Наука, 1981. – 280 с.
3. Ломакин, С. М. Полимерные нанокompозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов / С. М. Ломакин, Г. Е. Заиков // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2005. – Т. 47. – № 1. – С. 104–120.
4. Каблов, В. Ф. Исследование влияния соединений переходных металлов на огнестойкость эластомерных композиций / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Ко-

четков, А. В. Лапина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 22 (149) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 13). – С. 68–71.

5. Ломакин, С. М. Замедлители горения для полимеров / С. М. Ломакин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 7. – С. 71–86.

## REFERENCES

1. Kopylov, V. V. Polimernye materialy s ponizhennoj gorjuchest'ju / V.V. Kopylov, S.N. Novikov. – M.: Khimija, 1986. – 224 s.
2. Aseeva, R. M. Gorenje polimernyh materialov / R.M. Aseeva, G.E. Zaikov. – M.: Nauka. 1981. – 280 s.
3. Lomakin, S. M. Polimernye nanokompozity ponizhennoj gorjuchesti na osnove sloistyh silikatov / S.M. Lomakin, G. E. Zaikov // Vysoko-molekuljarnye soedinenija. Serija A. – 2005. – T. 47. – № 1. – S. 104–120.
4. Kablov, V. F. Issledovanie vlijaniya soedinenij perehodnyh metallov na ogneplostojkost' jelastomernyh kompozicij / V.F. Kablov, O.M. Novopol'ceva, V.G. Kochetkov, A.V. Lapina // Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta. – 2014. – V. 13. – № 22 (149). – S. 68–71.
5. Lomakin, S. M. Zamedliteli gorenija dlja polimerov / S.M. Lomakin [i dr.] // Vestnik Kazanskogo tehnologičeskogo universiteta. – 2012. – T. 15, № 7. – S. 71–86.

*N. V. Kostromina, Yu. V. Olikhova, V. S. Osipchik*

## APPLICATION OF ALUMOSILICATE FILLER FOR INCREASING OF THE FIRE RESISTANCE OF POLYOLEFINS

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

**Abstract.** The possibility of obtaining flammable compositions based on polyethylene using a halogen-free retardants and layered aluminium silicates has been studied. The influence of aluminum silicates on fire resistance has been found.

**Keywords:** retardant, layered aluminium silicates, fire resistance, polyethylene.

УДК 678.743.22:678.049:678:019.391

*И. В. Мусов, Л. Х. Кучменова, С. Ю. Хаширова*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АНТИПИРЕНОВ И ИХ СМЕСЕЙ НА ОГНЕСТОЙКОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНОГО ПЛАСТИКАТА

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова

E-mail:ismel@mail.ru

В работе изучено влияние неорганических антипиренов и их смесей на огнестойкость ПВХ-пластиката. Исследовано совместное влияние антипиренов на огнестойкость ПВХ-пластиката.

**Ключевые слова:** ПВХ-пластикат, антипирены, огнестойкость, кабельная продукция.

Повышение пожаробезопасных характеристик полимерных кабельных материалов долгие годы привлекает пристальное внимание специалистов как во всем мире, так и в России. Причина лежит на поверхности: самая значительная доля пожаров связана с возгоранием кабельных изделий и дальнейшим распространением огня по ка-

белям и кабельным коммуникациям. Поэтому требования по показателям пожарной безопасности к кабельной продукции постоянно растут, а создание пожаробезопасных полимерных кабельных материалов, обладающих высокими эксплуатационными свойствами, является высокоприоритетной задачей.

Основным кабельным материалом в России по-прежнему остается ПВХ пластикат (70 % рынка), объем его потребления для этих нужд за последние два года вырос более чем на 40 %. Разработка новых современных рецептур пожаробезопасных кабельных пластикатов с повышенными эксплуатационными свойствами является актуальной и востребованной промышленностью [1–2].

Действие антипиренов основано на изоляции одного из источников пламени – тепла, горючего или кислорода [3]. Для защиты изделий из пластмасс обычно используются комбинации антипиренов разного типа действия, обладающие синергическим эффектом. Опыт показывает, что самое опасное при пожаре – это густой дым и токсичные продукты горения, поэтому в последнее время разработки в области антипиренов направлены именно на предотвращение образования дыма и токсичных газов.

В связи с этим цель настоящей работы состояла в исследовании влияния неорганических антипиренов и их смесей на огнестойкость ПВХ-пластиката.

Для повышения огнестойкости разрабатываемых ПВХ-пластикатов были выбраны такие антипирены, как: гидроксид магния, гидроксид алюминия, оксид сурьмы и борат цинка, а также их смеси [4–5].

Гидроксиды алюминия и магния занимают первое место среди антипиренов по объему применения (более 40 % всего объема антипиренов). Применение гидроксидов в качестве антипиренов постоянно возрастает, что обусловлено их нетоксичностью и низкой стоимостью по сравнению с системами на основе галогенов или фосфора [6].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в работе служили ПВХ-пластикат марки И40-13А, антипирены: гидроксид магния фирмы «NuovaSima», марки Hydrofy G 2.5., гидроксид алюминия фирмы «NuovaSima», марки Alufy 6., оксид сурьмы и борат цинка, а также их смеси.

Приготовление ПВХ-пластикатов для исследования проводилось следующим образом.

В двухскоростном смесителе R600/HC 2500 производства фирмы «Diosna», конструкция которого обеспечивает интенсивное турбулентное смешение с высокой гомогенизацией композиции, смешивали компоненты в следующем порядке:

– ПВХ и малые компоненты (свинец сернистокислый трехосновный, дифинилпропан (ДФП), кислота стеариновая, кальция стеарат,

эпоксидированное соевое масло (ЭСМ), ионол) до 60 °С;

– наполнители и антипирены (мел, гидроксид магния, гидроксид алюминия, бората цинка, трехокись сурьмы) до 115 °С.

После интенсивного перемешивания всех компонентов ПВХ-пластиката в горячем смесителе при температуре 110–115 °С до получения сыпучей, высоко гомогенизированной смеси, композицию охлаждают до температуры 40 °С и выгружают из бункера. Полученный порошок подают в двухшнековый экструдер для дальнейшего экструдирования и гранулирования. Температура по зонам экструдера: I – 145 °С, II – 150 °С, III – 155 °С, IV (головка) – 165 °С. Скорость вращения шнека – 44 об/мин.

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на машине «Politest» компании «Ray-Ran» при температуре материального цилиндра 210–220 °С, температуре формы 60 °С и давлении запаривания 8 бар.

Отлитые образцы извлекались из формы и кондиционировались в стандартной атмосфере по ГОСТ 12423–66 не менее 16 ч.

Горючесть по методу кислородного индекса (КИ) (индекс воспламеняемости при ограниченном содержании кислорода) ISO 4589 (ASTMD 2863) определяют по ГОСТ 12.1.044 на образцах формой в виде бруска длиной 80–120 мм, шириной (10±0,5) мм и толщиной 3–4 мм.

Физико-механические испытания композиций на растяжение проводили на образцах в виде лопаток согласно ГОСТ 14236-81. Данные растяжения получены при температуре 20±3 °С и скорости подвижного захвата разрывной машины 10 мм/мин.

Зависимости напряжения-деформации при растяжении определяют следующим образом. Образец, имеющий форму двойной лопатки, растягивают на испытательной машине GT-2000, соответствующую ГОСТ 4648-71, с постоянной скоростью и регистрируют приложенную нагрузку и удлинение. После этого вычисляют напряжения и деформации.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования зависимости относительного удлинения при растяжении и кислородного индекса ПВХ-пластиката марки И40-13А от содержания гидроксидов алюминия и магния приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, введение в состав ПВХ-пластиката различных концентраций гидроксидов магния и гидроксидов алюминия оказывает практически одинаковое влияние на кислородный индекс и относительное удлинение при растяжении [7–9].

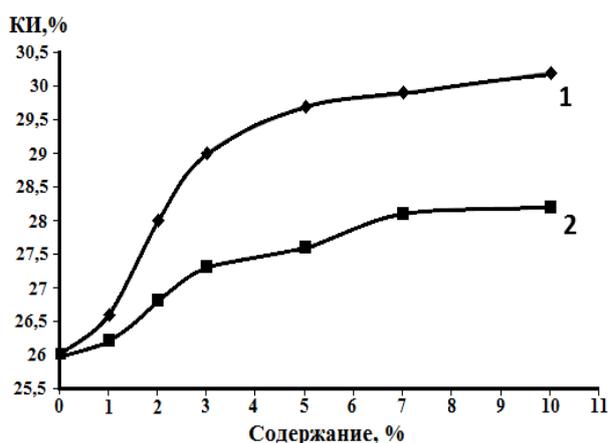
Таблица 1

Влияние гидроксида магния и гидроксида алюминия на относительное удлинение при растяжении и огнестойкость ПВХ-пластиката

Свойства Содержание, %	Кислородный индекс, %		Относительное удлинение при растяжении, %	
	Mg(OH) <sub>2</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>
0	26,0	26,0	240	240
6	28,4	28,0	225	233
8	29,7	30,0	228	230
10	31,2	31,0	230	224
15	32,0	31,7	210	220
25	33,2	33,0	200	213
30	33,5	33,1	190	200

Повышение концентрации гидроксидов до 30 масс. % позволяет повысить кислородный индекс до значения 34 %. Однако тенденция повышения кислородного индекса, начиная с 15 %-ного содержания до 30 %, выражена незначительно, КИ (кислородный индекс) повышается всего на 2 единицы при увеличении наполнения в два раза. При этом наблюдается снижение относительного удлинения испытуемых образцов, что естественно при высоком содержании минеральных наполнителей. Поэтому авторы посчитали нецелесообразным дальнейшее повышение содержания данных антипиренов в ПВХ-пластикате.

Далее было исследовано влияние на огнестойкость ПВХ-пластиката оксида сурьмы и бората цинка как по отдельности, так и при совместном применении.



Зависимость влияния оксида сурьмы (1) и бората цинка (2) на значение кислородного индекса ПВХ-пластиката

Известно, что эффективное огнезащитное действие смесей оксида сурьмы с галогенсодержащими соединениями определяется соотношением сурьмы и галогенсодержащего по-

лимера. Так, при добавлении в исследуемый пластикат до 10 масс. % оксида сурьмы кислородный индекс повышается до 30 %. Как видно из рисунка, начиная с содержания в пластикате 5–6 % оксида сурьмы, КИ меняется незначительно, что позволяет считать данную концентрацию оптимальной.

Огнегасящие свойства бората цинка в основном являются следствием его способности образовывать прочное угольное покрытие после первоначального высвобождения содержащейся в нем кристаллизационной воды. Индивидуальное воздействие бората цинка на огнестойкость пластиката, как и ожидалось, ведет к повышению КИ, но не настолько, чтобы использовать его отдельно или полностью заменить им оксид сурьмы. Стоит отметить, что борат цинка, как и оксид сурьмы, оказывает влияние на кислородный индекс пластиката только до определенных концентраций [10]. В случае бората цинка оптимальная концентрация его содержания в ПВХ-пластикате, обеспечивающая повышение КИ, составляет 7 %.

Известно, что борат цинка и трехокись сурьмы являются синергистами, и их совместное использование значительно усиливает их эффективность. При введении в базовую рецептуру ПВХ-пластиката небольших концентраций смеси бората цинка и оксида сурьмы наблюдается ощутимое повышение КИ. Как видно из табл. 2, при соотношении 2/2 этих антипиренов в пластикате удается повысить КИ на 6,5 пункта по сравнению с исходным пластикатом.

Дальнейшее повышение концентрации антипиренирующей смеси не оказывает влияния на значение КИ. Данный факт благоприятен тем, что эффект повышения огнестойкости достигнут практически при минимальном содержании

оксида сурьмы, так как использование последнего, в мировой практике, считается нежела-

тельным, из-за его токсичности, хотя однозначного подтверждения этому пока нет.

Таблица 2

**Влияние концентрации антипиреновой смеси борат цинка – трехокись сурьмы на кислородный индекс ПВХ-пластиката**

№ п/п	Концентрация ПВХ-пластиката, %	Концентрация смеси борат цинка – трехокись сурьмы, %	Кислородный индекс, %
1	100	0	26,0
2	96	2/2	32,5
3	94	3/3	32,5
4	92	4/4	32,4

Обобщая полученные данные по влиянию исследуемых антипиренов по отдельности на огнестойкость пластиката, можно сказать, что, несмотря на достигнутые положительные эффекты, этого недостаточно для получения огнестойкого ПВХ-пластиката, соответствующего требуемым в настоящее время стандартам к пожаробезопасной кабельной продукции.

Поэтому с учетом полученных экспериментальных результатов представляло интерес исследование совместного влияния исследо-

ванных антипиренов на огнестойкость ПВХ-пластиката.

В табл. 3 приведены данные по влиянию на КИ следующих смесей антипиренов:

1) гидроксид магния (83 м.ч.) %+ оксид сурьмы + борат цинка (17 м.ч.) на 100 м.ч. ПВХ;

2) гидроксид алюминия (83 м.ч.) %+ оксид сурьмы + борат цинка (17 м.ч.) на 100 м.ч. ПВХ;

3) гидроксид магния (50 м.ч.)+гидроксид алюминия (50 м.ч.)+оксид сурьмы + борат цинка (22 м.ч.) на 100 м.ч. ПВХ.

Таблица 3

**Результаты исследования огнестойкости и относительного удлинения при растяжении ПВХ-пластиката в зависимости от содержания различных смесей антипиренов и пластификаторов**

№ п/п	Добавки к ПВХ	Содержание на 100 м.ч. ПВХ	Кислородный индекс, %	Относительное удлинение при растяжении, %
1 (И40-13А)	Mg(OH) <sub>2</sub> Al(OH) <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +БЦ ДОФ	0 0 0 44	26,0	240
2	Mg(OH) <sub>2</sub> Al(OH) <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +БЦ ДОФ+ДИНФ	83 0 17 66	34,0	200
3	Mg(OH) <sub>2</sub> Al(OH) <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +БЦ ДОФ+ДИНФ	0 83 17 66	34,6	200
4	Mg(OH) <sub>2</sub> Al(OH) <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +БЦ ДОФ+ДИНФ	50 50 19 76	35,2	220

Образцы с содержанием первых двух соотношений показали максимально приближенные к необходимому показателю значения КИ: 34 % для первой смеси антипиренов и 34,6 % для второй. Примечательно, что для достижения

КИ, равного 32–33 %, достаточно использования предложенных антипиренов по отдельности в установленных концентрациях; но при совместном введении тех же концентраций, тех же антипиренов, суммирование их эффектов не

наблюдается. Однако при совместном использовании всех четырех антипиренов проявляется синергизм. Так, наибольшее значение КИ-35,2 наблюдается при введении в состав третьей смеси всех исследованных антипиренов, при этом все образцы сохраняют высокие значения относительной деформации при растяжении.

Таким образом, выявлено, что при совместном использовании в качестве антипиренов гидроксидов алюминия и магния, оксида сурьмы и бората цинка значительно повышается кислородный индекс ПВХ-пластиката. При этом антипирены, действуя по различным механизмам и проявляя синергический эффект, оказывают комплексное воздействие на огнестойкость и основные физико-химические свойства поливинилхлоридного пластиката. Показано, что наиболее оптимальным содержанием (суммарное) антипиренов на 100 ч. ПВХ является 80–90 м. ч.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Николаев, В. Г. К вопросу создания ПВХ-пластикатов с пониженной пожарной опасностью и кабелей на их основе / В. Г. Николаев, Н. И. Китайгора, Е. А. Головенко, М. К. Каменский, Т. Г. Тараскина // Первая Международная конференция по полимерным материалам пониженной горючести. – 1990. – Т. 2. – С. 135.
2. Каменский, М. К. Состояние и перспективы производства электрических кабелей с повышенными показателями пожарной безопасности / М. К. Каменский, И. Б. Пешков // Кабели и провода. – 2003. – № 6. – С. 3–8.
3. Мухин, Ю. Ф. Современное состояние проблемы снижения горючести пластифицированного поливинилхлорида / Ю. Ф. Мухин, С. А. Чернецкий, А. Я. Корольченко // Пожаровзрывобезопасность. – 1998. – № 2. – С. 20–28.
4. Уилки, Ч. Поливинилхлорид. / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниэлс; пер. с англ.; под ред. Г.Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. – 728 с.
5. Шеков, А. А. Влияние органо-неорганических наполнителей на пожарную опасность полимерных материалов / А. А. Шеков, А. Н. Егоров, В. В. Анненков // Вестник Восточно-Сибирского института МВД России. – 2004. – Т. 28. – № 1. – С. 89–92.
6. Халтуринский, Н. А. Горение полимеров и механизм действия антипиренов / Н. А. Халтуринский, Т. В. Попова, А. Л. Берлин // Успехи химии. – 1984. – Т. 53. – № 2. – С. 326–346.
7. Качановская, Л. Д. Огнестойкие полимерные композиции. Обзорная информация. Серия «Общепромышленные вопросы» / Л. Д. Качановская, Л. М. Самохвалова, Л. П. Синчук. – М.: НИИТЭХИМ, 1987. – № 9. – С. 66.
8. Мусов, И. В. Разработка поливинилхлоридных композиций с повышенной огнестойкостью / И. В. Мусов, М. У. Шокумова, Х. Х. Сапаев // Материалы Всерос. научно-практич. конф., посвященной 10-летию со дня основания КНИИ РАН «Наука и образование в Чеченской Республике: состояние и перспективы развития». – Грозный, 2011. – С. 235–237.
9. Мусов, И. В. Поливинилхлоридный пластикат с повышенной огнестойкостью / И. В. Мусов, А. С. Виндижева, С. Ю. Хаширова, Х. Х. Сапаев; А. К. Микитаев // Научные технологии. – 2012. – № 1. – С. 27–30.
10. Мазина, Л. А. Бромсодержащие антипирены для поливинилхлоридных пластикатов / Л. А. Мазина, Д. Л. Фомин // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: сб. тезисов Всерос. молодежной конф. – Уфа. – 2012. – 118 с.

#### REFERENCES

1. Nikolaev V.G., Kitaygora N.I. Golovenko E.A., Kamensky M.K. Taraskina TG In eget PVC - quae in iiselitfunesque PVC aleam cum imminutosignem. // First International Conference on polymeric materiareducitur flammability. – 1990. – Т. 2. – P. 135.
2. Kamensky, M. K. IB PeshkovStatumetexpectatione-productioniselectrica cables riusignissalus // Cables etfilis. – 2003. – № 6. – P. 3–8.
3. Yu. Mukhin, Chernetskii S.A., Korolchenko A.Y. Current civitasproblemnatis flammability of redigo plasticized polyvinyl chloride. // Igniset explosion salutem. – 1998. – № 2. – P. 20–28.
4. PVC. / C. Wilkie, J. Aestivorum., Daniels Charles Lane.with English.; ed. G.E.Zaikova. –SPb.: Professio 2007. – 728 pp.
5. Shekov, A.A., Egorov A.N. veroAnnenkov V.V. Effectusorganicumetanorganicusuolemis super ignemcapitispericulo polymeric materia. // Bulletin Orientis Siberian Institute of the Russian interior. – 2004. – Т. 28. – № 1. – P. 89–92.
6. Khalturinsky, N.A., Popova T.V., Berlin, A.L. Etpolymerorner mechanism actionis retardants combustiognis. // Chemical Russian. – 1984. – Т. 53. – № 2. – P. 326–346.
7. Kachanovsky, L.D. Samohvalova, L.M., erit LP SinchukFlamma retardant polymerumcompositiones. Series overview "Industry exitibus-wide". – М.: НИТЕХИМ, 1987. – № 9. – P. 66.
8. Musov, I.V. Progressionem PVC compositiones cum amplioresistentiaflamma. / Musov I.V., Shokumova M.U., H.H. Sapaev. // Acta All-Russian scientific-practica colloquium dicata 10 anniversarioconditricum KNII RAS "Science et educatio, Chechen Repu Status et Expectationes pro chartaenti". – Terribilis, 2011. – P. 235–237.
9. Musov, I.V. PVC compositum cum amplioresistentiaignis. / Musov I.V., Vindizheva A.S., Khashirov S.Y., Sapaev J.J., A.K. Mikitaev // High Tech. – 2012. – № 1. – P. 27–30.
10. Mazin L.A., Fomin D.L. Brominated flamma retardants pro PVC. // Synthesis earumqueproprietatesmodificatioetprocessussummushypothetica compounds: collectioabstrahitOmnium-Russian Youth Conference. – Ufa, 2012. – P. 118.

I. V. Musov, L. H. Kuchmenova, S. Yu. Khashirova

#### STUDY OF INFLUENCE OF INORGANIC FIRE RETARDANTS AND THEIR MIXTURES ON FIRE RESISTANCE OF POLYVINYLCHLORIDE PLASTICATES

Kabardin-Balkar State University named after H. M. Berbekov

**Abstract.** In this paper studied the effect of inorganic flame retardants, and mixtures thereof for fire resistance of PVC plasticate. A combined effect of fire retardant PVC - plasticate. Studied the combined effect of flame retardants for fire resistance retardant PVC - plasticate.

**Keywords:** PVC-plasticate, plasticizers, flame retardants, flame resistance, cable products.

УДК 699.812.3

*С. В. Уткин, Н. В. Семенова, С. А. Кондратьев***ПРОБЛЕМЫ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ  
ДЛЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ****ФГБУ Судебно-экспертное учреждение федеральной противопожарной службы  
«Испытательная пожарная лаборатория по г. Санкт-Петербургу», Санкт-Петербург**

E-mail: ipl.spb@gmail.com

В работе приведены результаты исследования по оценке эффективности огнезащитных покрытий для металлических конструкций. Исследовано влияние внешних факторов на эффективность составов. В качестве метода оценки эффективности предложен метод термомеханического анализа.

**Ключевые слова:** пожарная безопасность, огнезащита, оценка эффективности огнезащитных составов, покрытия для металлических конструкций.

Огнезащита металлических конструкций является одной из актуальных проблем повышения огнестойкости зданий и сооружений. Отличительной чертой российского рынка является наличие большого количества разнообразных составов, которые производятся (или перепродаются) небольшими компаниями, размещающими свои производства в не приспособленных помещениях с использованием оборудования, выработавшего необходимый эксплуатационный ресурс. Как правило, подразделения по контролю качества с соответствующим лабораторно-аналитическим оснащением у них отсутствуют. В данном случае говорить о соответствующем качестве предлагаемой на рынке продукции можно с очень большой долей вероятности.

Не менее важная задача – оценка качества проведенных работ по огнезащите конструкций. Даже при условии качественного состава нет гарантии его качественного использования. На сегодняшний день данная оценка осуществляется путем замера толщины покрытия, а насколько эффективен состав, в том числе под действием временных и погодных условий, остается большим вопросом.

В СЭУ ФПС ИПЛ по г. Санкт-Петербургу были проведены лабораторные исследования по изучению огнезащитных свойств покрытий для металлических конструкций различных составов, используемых на территории РФ с учетом их эксплуатации. Составы будут обозначены как объект I, объект II, объект III, объект IV, объект V соответственно. Анализировались пробы неизменных огнезащитных составов, а также пробы огнезащитных составов, подвергшихся искусственному старению по ГОСТ 9.401-91 на 3 года, 6 лет и 9 лет. В ходе работы провере-

ны теплоизолирующие свойства огнезащитных покрытий различной толщины сухого слоя огнезащитного покрытия. Огнезащитные составы исследовались на приборе синхронного термического анализа «STA 449 F3 Jupiter» и на приборе термомеханического анализа «ТМА 4000».

В первой части исследования, проведенной в 2012–2013 годах, исследовались огнезащитные материалы, подвергшиеся ускоренным климатическим испытаниям, имитирующим условия эксплуатации 3 и 6 лет. Изучение термических свойств образцов показало, что можно разделить область термоаналитических кривых ТМА и ТГА на три интервала. Первый (начальный), который находится в диапазоне от 30 °С до примерно 150–170 °С. В данной области не происходит значительного изменения массы, кривая ТГ-представляет собой прямую линию. Согласно [4] при данных температурах происходит удаление свободной и связанной влаги.

Второй (средний) интервал находится в температурном диапазоне от 180–300 °С. В этом интервале происходят структурные изменения в материалах (размягчение и плавление пленкообразующих компонентов), которые определяют физико-механические свойства, но не приводят к существенному изменению материала [4]. Структурные изменения, происходящие в материале, подтверждаются эндотермическим эффектом, появляющимся в районе температуры 190 °С.

Третий (конечный) интервал находится в диапазоне температур примерно 300–500 °С. В данной области объем материала увеличивается в десятки раз. За счет интенсивного удаления газообразных продуктов образуется высокопористый коксовый слой, предотвращающий пе-

регрев защищаемой поверхности и определяющих огнезащитные свойства материала [4]. Вспучивание огнезащитного состава сопровождается эндотермическим эффектом на ДСК-кривой образцов в районе 300 °С.

У образцов I и III, состаренных на 6 лет, на ДСК кривой наблюдается только один эндотермический пик. Возможно, это связано с меньшей величиной вспучивания указанных огнезащитных составов, по сравнению с другими огнезащитными составами.

Изменение вида термоаналитических кривых некоторых образцов свидетельствует об изменении физико-химических свойств огнезащитных покрытий в процессе их эксплуатации (старение до 6 лет).

В ходе первого этапа работы было выявлено, что установить качество огнезащитной обработки, изменения огнезащитной способности покрытия в процессе его эксплуатации исключительно методами СТА невозможно, однако можно провести идентификацию огнезащитного состава при наличии его характеристик в базе данных прибора.

Далее исследования по проверке теплоизолирующих свойств огнезащитных покрытий по металлу проводились на установке по определению теплоизолирующих свойств огнезащитных покрытий по металлоконструкциям.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что структура пенококсового слоя изменяется от времени эксплуатации состава. Время прогревания пластин с нанесенным огнезащитным составом уменьшается для каждого исследуемого образца. Чем больше срок эксплуатации огнезащитного покрытия, тем меньше время прогрева пластины.

При воздействии на огнезащитные составы образцов I–V высоких температур происходило увеличение объема покрытия в несколько раз. На поверхности пластины образовывалось двухцветное вещество: верхняя часть белого цвета, нижняя (прилегающая к металлу) – черная (коксовый остаток). Белая часть – рыхлое, пеплоподобное вещество (зольный остаток). Черная часть представляет собой пористую упругую пену. При изъятии пластин с образцами из объема экспериментальной установки (печи) происходило частичное опадение верхней вспененной части (зольного остатка). При увеличении срока эксплуатации увеличивается количество зольного остатка и уменьшается величина коксового остатка.

Также были проведены сравнительные исследования теплоизолирующих свойств огнезащитных составов, которые хранились в лаборатории в транспортной таре в течение одного года, со свойствами аналогичных материалов, имеющих срок эксплуатации не более одного месяца с момента их изготовления.

На основании проведенных экспериментов было установлено, что огнезащитные составы имеют значительные ограничения по сроку хранения с момента производства до момента использования. Еще более значимые ограничения они имеют к условиям хранения и транспортировки. Можно предположить, что огнезащитный состав, при условии дальней транспортировки, преодолевая различные климатические зоны, может значительно утратить свои функциональные характеристики и потерять свою эффективность. Необходимо особо заострить внимание на данном обстоятельстве, так как сегодня отсутствуют обязательные требования к входному контролю продукции и методы его проведения.

На завершающем этапе работы перед исследователями стояла задача выбора достаточно эффективного инструмента для определения объемного расширения огнезащитной системы. При анализе рынка лабораторно-аналитических приборов термомеханического анализа существует достаточно ограниченный выбор оборудования, позволяющего реализовать стоящие перед исследователями задачи. В данном случае сертифицированными в Российской Федерации и занесенными в Единый реестр средств измерений являются: TMA-402 (F1/F3) NETZCH, TMA/SDTA1 METTLER-TOLEDO, Q400 TA INSTRUMENTS, TMA 4000 PerkinElmer.

На основании проведенного взвешенного анализа TMA 4000 PerkinElmer, по мнению исследователей, является оптимальным инструментом для решения стоящих задач как с точки зрения функциональных и потребительских характеристик, так и с точки зрения базовой стоимости оборудования.

Применение методов TMA для оценки свойств огнезащитных составов позволяет полноценно проанализировать интумисцентную реакцию и сделать объективный и достоверный вывод о характеристиках формирующегося в ходе реакции пенококса. Оценка свойств пенококса как теплоизолирующего слоя являются основополагающей при формировании вывода о возможности огнезащитной системы выполнять свои функции.

Исследуемые огнезащитные материалы имеют существенные ограничения по условиям транспортировки и условиям длительного хранения. Декларируемые производителями феноменальные возможности по обеспечению огнезащитной эффективности огнезащитных систем, созданных с применением производимых ими материалов, по своей сути являются голословными и не подтверждаются проведенными исследованиями и экспериментами.

В ходе проведенного исследования, по мнению авторов, достаточно объективно проведен анализ рынка приборов термомеханического анализа для проведения дальнейших научных исследований в данной области с выбором наиболее оптимального для решения поставленных задач термомеханического анализатора с точки зрения оснащения экспертных подразделений.

Использованный метод термомеханического анализа дает наиболее полную и объективную картину, позволяющую оценить функциональные характеристики как огнезащитного состава, так и созданной на его основе огнезащитной системы на всех жизненных циклах создания составов и систем на их основе. Данный метод наиболее обоснован при проведении входного контроля материалов и проведения строительного контроля результатов выполненных работ. Метод термомеханического анализа обладает высокой точностью и воспроизводимостью полученных результатов, что позволит применять его в практике производства судебных пожарно-технических экспертиз.

Проведенное исследование в очередной раз подчеркивает остроту проблемы несовершенства нормативно-правового регулирования в сфере обеспечения пожарной безопасности и необходимость незамедлительного реагирования на сущность данной проблемы. В сфере обеспечения безопасности ценовой критерий должен быть второстепенным, первостепенным критерием должно служить качество материалов

и созданных на их основе систем противопожарной защиты. При этом нормативная правовая база должна содержать исчерпывающий набор требований и методов исследований, направленных на подтверждение качества элементов системы или отдельных его элементов, и, что характерно, с однозначной трактовкой, чтобы исключить вероятность «ИЛИ» для недобросовестных поставщиков материалов и услуг в области пожарной безопасности.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вахитова, Л. Н. Срок службы огнезащитных покрытий вспучивающегося типа / Л. Н. Вахитова, М. П. Лапушкин, К. В. Калафат // Ассоциация «Огнезащита и аудит»: международная общественная организация. – Режим доступа: URL: [http://audignis.com/srok\\_ecspluatacii.html](http://audignis.com/srok_ecspluatacii.html).

2. Колпациков, В. Л. Изучение процессов старения вспучивающихся огнезащитных покрытий / В. Л. Колпациков, М. Г. Сыскова, А. Г. Яцукович. – Режим доступа: URL: [http://www.itmo.by/pdf/mif\\_2008\\_ru/Section%202/2-17.pdf](http://www.itmo.by/pdf/mif_2008_ru/Section%202/2-17.pdf)

3. Дудеров, Н. Г. Термоокислительная деструкция вспучивающихся графитов / Н. Г. Дудеров, Ю. К. Нагановский [и др.] // Пожарная опасность материалов и средства огнезащиты: сб. науч. тр. / под ред. В. А. Яроша. – М. : ВНИИПО, 1992. С. 7–9.

4. Troitzsch, J.; International plastics flammability handbook: principles, regulations, testing. – 2nd.Ed. – München [u.a.]: Hanser, 1990.

#### REFERENCES

1. Srok sluzhbyi ognenezaschitnyih pokrytityi vspuchivayuschegosya tipa/ Vahitova L.N., Lapushkin M.P., Kalafat K.V. // Assotsiatsiya «Ognenezaschita i audit»: mezhdunarodnoe obshchestvennaya organizatsiya. – URL: [http://audignis.com/srok\\_ecspluatacii.html](http://audignis.com/srok_ecspluatacii.html).

2. Izuchenie protsessov stareniya vspuchivayuschihsys ognenezaschitnyih pokrytityi/ V.L. Kolphachikov, M.G. Syiskova, A.G. Yatsukovich. URL: [http://www.itmo.by/pdf/mif\\_2008\\_ru/Section 2/2-17.pdf](http://www.itmo.by/pdf/mif_2008_ru/Section 2/2-17.pdf)

3. Duderov, N.G., Naganovskiy Yu.K. i dr. Termookislitel'naya destruktziya vspuchivayuschihsys grafitov.// Pozharnaya opasnost materialov i sredstva ognenezaschityi: sb. nauch. tr./ pod red. V.A. Yarosha. – M. : VNIPO, 1992. S.7–9.

4. Troitzsch, J.; International plastics flammability handbook: principles, regulations, testing. – 2nd.Ed. – München [u.a.]: Hanser, 1990.

*S. V. Utkin, N. V. Semenova, S. A. Kondratyev*

#### PROBLEMS OF THE ASSESSMENT OF EFFICIENCY OF FIREPROOF COVERINGS FOR METAL DESIGNS

Federal State Budgetary Institution judicial and expert establishment of a federal fire service "Test fire laboratory across St. Petersburg", St. Petersburg

**Abstract.** Results of research on an assessment of efficiency of fireproof coverings for metal designs are given in work. Influence of external factors on efficiency of structures is investigated. As a method of an assessment of efficiency the method of the thermomechanical analysis is offered.

**Keywords:** fire safety, fire protection, an assessment of efficiency of fireproof structures, coverings for metal designs.

УДК 620.197.6:678.049.91:532.72

В. М. Балакин<sup>1</sup>, М. А. Красильникова<sup>2</sup>

АЗОТФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ  
ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА  
АЛИФАТИЧЕСКИМИ ДИ- И ПОЛИАМИНАМИ

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет»,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия

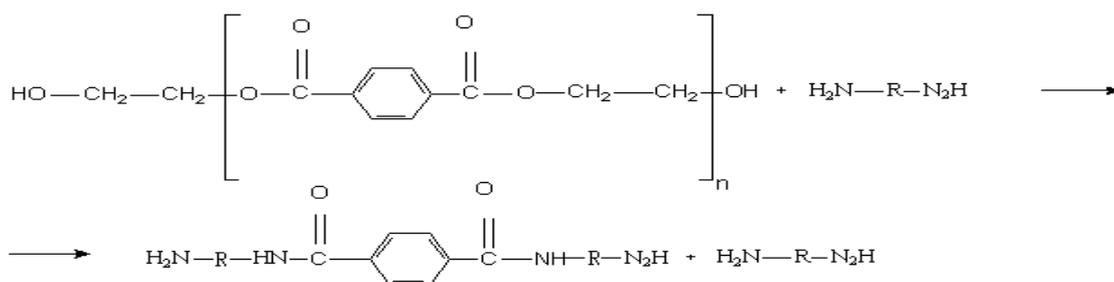
E-mail: balakin\_v.m@mail.ru<sup>1</sup>; Krasilnikova79@mail.ru<sup>2</sup>

В работе изучена реакция аминолита полиэтилентерефталата с ди- и полиаминами. Методами ИК-спектроскопии, элементного анализа и газо-жидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией, установлена структура продуктов аминолита полиэтилентерефталата с ди- и полиаминами. Из продуктов аминолита получены фосфорсодержащие замедлители горения, изучена их огнезащитная эффективность для древесины.

**Ключевые слова:** огнезащитный состав для древесины, деструкция, полиэтилентерефталат, ди- и полиамины.

В данной работе описано получение огнезащитных составов (ОЗС) для древесины из продуктов аминолита полиэтилентерефталата (ПЭТФ) алифатическими ди- и полиаминами путем их фосфорилирования по реакции Кабачника-Филдса [1]. В качестве алифатических аминов использованы этилендиамин (ЭДА), гексаметилендиамин (ГМДА), полиэтиленполиамин (ПЭПА). В качестве ПЭТФ использовались отходы производства ЗАО «Ада-Уралпласт», г. Екатеринбург. Молекулярная масса ПЭТФ определена вискозиметрическим методом [2] и составила 82000.

Аминолиз ПЭТФ проводили при соотношении ПЭТФ:амин 1:2 в диапазоне температур 90–160 °С в течение 2–5 часов. Продукты аминолита полиэтилентерефталата полиэтиленполиамином (ПЭТФ-ПЭПА) представляют собой вязкую однородную жидкость светло-коричневого цвета, а продукты аминолита полиэтилентерефталата-этилендиамином (ПЭТФ-ЭДА) и гексаметилендиамином (ПЭТФ-ГМДА) представляют собой однородный вязкий расплав светло-желтого цвета, затвердевающий при охлаждении, состоящий из смеси диамида терефталевой кислоты (ТФК) и не прореагировавшего амина.



где  $H_2N-R-N_2H$ :  $H_2N-(CH_2)_2-N_2H$ - ЭДА; (I)

$H_2N-(CH_2)_6-N_2H$ - ГМДА; (II)

$H_2N-(CH_2-CH_2-NH)_n-N_2H$ - ПЭПА; (III)

Полученные продукты аминолита ПЭТФ с ЭДА и ГМДА промывали соляной кислотой (17,5 %) от не прореагировавшего амина, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали при 90 °С до постоянной массы. Полученный осадок был проанализирован ме-

тодами ИК-спектроскопии в диапазоне от 500 до 3000  $cm^{-1}$  (рис. 1) и газо-жидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией (рис. 2).

По данным газо-жидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией продукта аминолита (1), следует, что в нем содержится не прореагировавший избыток этилендиамины (4,753 min) и полученный в ходе деструкции этиленгликоль (5,508 min).

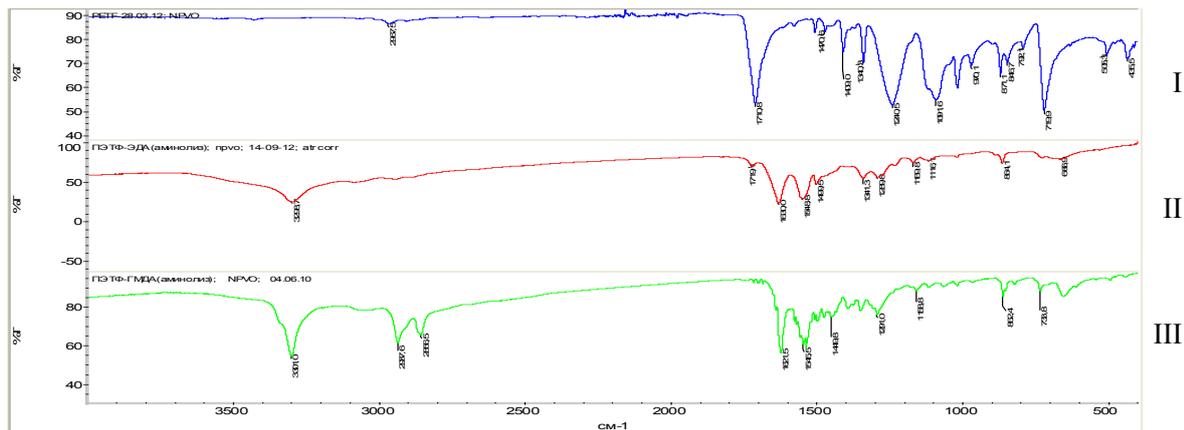
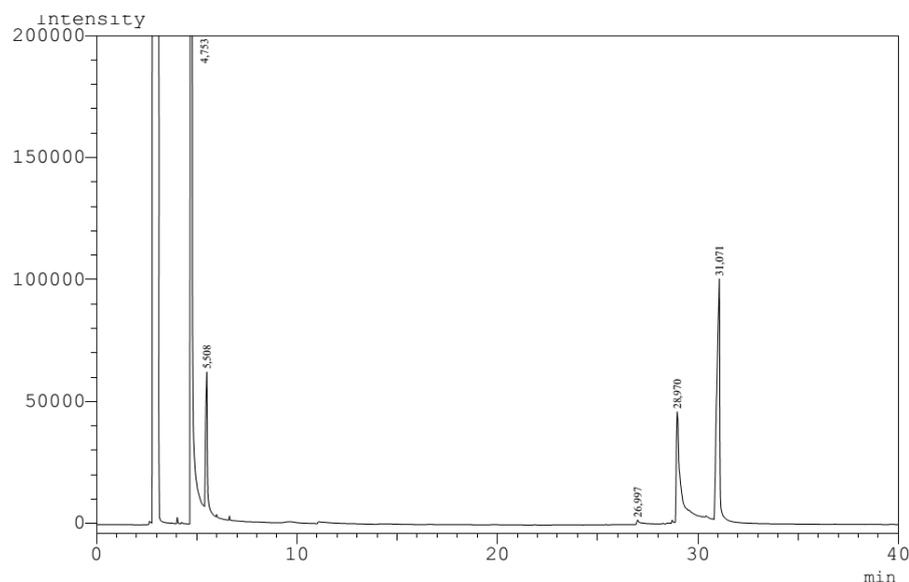


Рис. 1. ИК-спектры исходного ПЭТФ(I) и продуктов аминолиза ПЭТФ-ЭДА(II), ПЭТФ-ГМДА(III)



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Площадь%	Конс.
1	4,753	8901583	1825684	82,1152	82,115
2	5,508	340558	55895	3,1416	3,142
3	26,997	10534	1608	0,0972	0,097
4	28,970	591583	44823	5,4572	5,457
5	31,071	996100	98792	9,1888	9,189
<b>Сумма</b>		<b>10840358</b>	<b>2026802</b>	<b>100,0000</b>	<b>100,000</b>

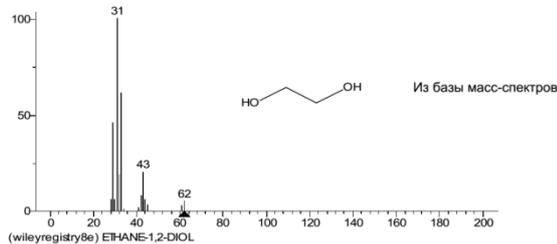
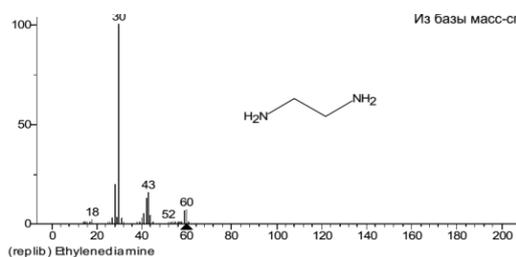


Рис. 2. Данные газо-жидкостной хроматографии продукта взаимодействия ПЭТФ этилендиамином

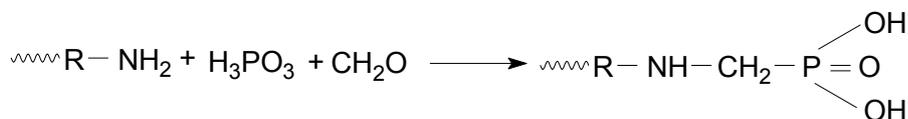
На основе данных исследований можно сделать вывод, что деструкция ПЭТФ этилендиамином идет по механизму аминолиза с образованием диамидов терефталевой кислоты и этиленгликоля.

Продукты аминолиза ПЭТФ и аминов, представляющие смесь диамидов терефталевой ки-

слоты (ТФК) и не прореагировавших аминов, были использованы для получения фосфорсодержащих огнезащитных составов (ОЗС). Продукты аминолиза подвергались обработке формальдегидом, соляной и фосфористыми кислотами при температуре 90 °С в течение 2 часов. В этих условиях происходит гидролиз диамидов

терефталевой кислоты с образованием ТФК. Избыток диамин и образовавшийся амин в результате гидролиза диамида ТФК подвергается

фосфорилированию с образованием смеси  $\alpha$ -аминометиленфосфоновых кислот [4].



Полученные водные растворы аминометиленфосфоновых кислот были нейтрализованы водным раствором аммиака до значения pH=7.

Из литературы известно, что аммонийные соли  $\alpha$ -метиленфосфоновых кислот являются эффективными замедлителями горения древесины [5–7].

Для определения группы огнезащитной эффективности полученных ОЗС (ОЗС-1,2 в таблице) применялся метод, описанный в ГОСТ 16363-98 [8], с использованием установки ОТМ (огневая труба модифицированная) на образцах древесины сосны размерами 150-60-30 мм. Результаты испытаний приведены на рис. 3.

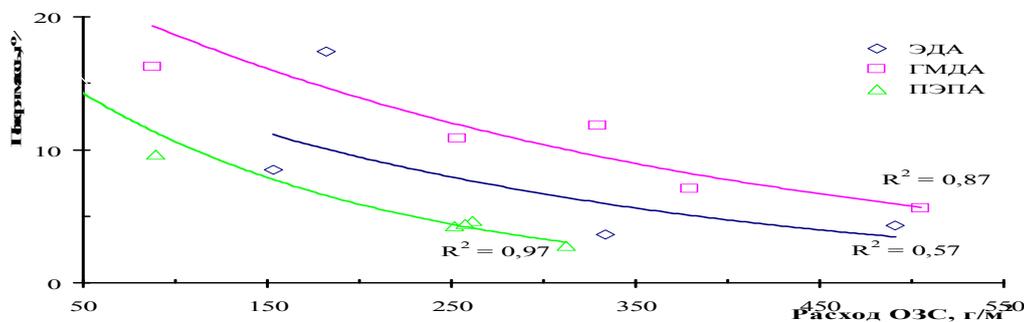


Рис. 3. Зависимость потери массы образца от расхода ОЗС

Из рисунка видно, что все полученные ОЗС обладают высокой эффективностью. Для ОЗС на основе ПЭПА имеет наибольшую огнезащитную эффективность при расходе 150 г/м², потеря массы составляет менее 10 %. Соответственно этот огнезащитный состав можно отнести к второй группе огнезащитной эффективности.

Таким образом, изучена реакция аминолита ПЭТФ алифатическими аминами. На основе продуктов аминолита получены фосфорсодержащие ОЗС, обладающие высокой огнезащитной эффективностью для древесины. В дальнейшем планируется проведение испытаний полученных огнезащитных составов согласно СП 2.13130.2009 «система противопожарной защиты. Обеспечение огнестойкости объектов защиты».

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Черкасов, Р. А. Реакция Кабачника-Филдса: синтетический потенциал и проблема механизма / Р. А. Черкасов, В. И. Галкин // Успехи химии. – 1998. – № 67(10). – С. 940–968.
2. Рафиков, С. Р. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соедине-

ний / С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова. – М.: АН СССР, 1963. – 337 с.

3. Браун, Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери ; пер. с англ. – М.: Мир, 1992. – 300 с.

4. Красильникова, М. А. Химические методы утилизации полиэтилентерефталата / М. А. Красильникова, А. В. Стародубцев, А. В. Дворовой, А. П. Киселева, В. М. Балакин // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XX Рос. молодеж. науч. конф. – Екатеринбург, 2010. – С. 146.

5. Балакин, В. М. Исследование аминометиленфосфонатов в качестве антипиренов для древесных плит / В. М. Балакин, В. С. Таланкин, Ю. И. Литвинец [и др.] // Технология древесных плит и пластиков: межвуз. сб. – Свердловск: УПИ, 1983. – С. 76–79.

6. Балакин, В. М. Возможность использования в качестве антипиренов для древесных плит / В. М. Балакин, В. С. Таланкин, Ю. И. Литвинец [и др.] // Технология древесных плит и пластиков: межвуз. сб. – Свердловск: УПИ, 1985. – С. 75–79.

7. ГОСТ 17088-71. Пластмассы, метод определения горючести.

8. ГОСТ 16363-98. Средства огнезащитные для древесины. Метод определения огнезащитных свойств.

#### REFERENCES

1. Cherkasov, R. A. Reakciya Kabachnika-Fildsa: sinteticheskij potencial i problema mekhanizma / R.A. Cherkasov, V.I. Galkin // Uspekhi himii. – 1998. – № 67(10). – S. 940–968.

2. Rafikov, S. R. Metody opredeleniya molekulyarnykh vesov i polidispersnosti vysokomolekulyarnykh soedinenij / S. R. Rafikov, S. A. Pavlova, I. I. Tverdohlebova. – M.: AN SSSR, 1963. – 337 s.

3. D. Braun, A. Flojd, M. Sejnzberi Spektroskopiya organicheskikh veshchestv: perevod s angl. – M.: Mir, 1992. – 300 s.

4. Krasil'nikova, M.A., Starodubcev A.V., Dvorovoj A.V., Kiseleva A.P., Balakin V.M. Himicheskie metody utilizacii poliehtilenterefalata. // Problemy teoreticheskoy i ehksperimental'noj himii: tez. dokl. HKH Ros. molodezh. nauch. konf. – Ekaterinburg, 2010. – S. 146.

5. Balakin, V. M. Issledovanie aminometilenfosfonatov v ka-

chestve antipirenov dlya drevesnykh plit/ V. M. Balakin, V.S. Talankin, YU. I. Litvinec [i dr.] // Tekhnologiya drevesnykh plit i plastikov: mezhvuz. sb. – Sverdlovsk: UPI, 1983. – S. 76–79.

6. Balakin, V. M. Vozmozhnost' ispol'zovaniya v kachestve antipirenov dlya drevesnykh plit/ V.M. Balakin, V.S. Talankin, YU.I. Litvinec [i dr.]// Tekhnologiya drevesnykh plit i plastikov: mezhvuz. sb. – Sverdlovsk: UPI, 1985. – S. 75–79.

7. GOST 17088-71. Plastmassy, metod opredeleniya go-ryuchesti.

8. GOST 16363-98. Sredstva ognezashchitnye dlya drevesiny. Metod opredeleniya ognezashchitnykh svojstv.

*V. M. Balakin<sup>1</sup>, M. A. Krasilnikova<sup>2</sup>*

### АЗОТФОСФОСОДЕРЖАЩИЕ ОГНЕЗАДЕРЖИВАЮЩИЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА АЛИФАТИЧЕСКИМИ ПОЛИАМИНАМИ

<sup>1</sup>The Ural State Forest Engineering University

<sup>2</sup>Federal The Ural Institute of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequence of Natural Disasters

**Abstract.** We studied the reaction of aminolysis of PET with di-, polyamine. By IR-spectroscopy and elemental analysis established the structure of products aminolysis of PET di-, polyamine. Of the products obtained by aminolysis of phosphorus flame retardants, studied the effectiveness of their fire-retardant wood.

**Keywords:** fireproof structure for wood, destruction, polyethyleneterephthalate, di- and polyamines.

УДК 630.432

*В. В. Богданова, О. И. Кобец*

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ РЕГУЛИРОВАНИЯ ОГНЕЗАДЕРЖИВАЮЩЕЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЗОТ-ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ И ТОРФА

Учреждение Белорусского государственного университета  
«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,

E-mail: Bogdanova@bsu.by

Получены новые азот-фосфорсодержащие суспензии (ОТС) с заданными свойствами, обладающие огнезащитным и огнетушащим эффектом по отношению к лесным горючим материалам и торфу, и исследованы их огнезадерживающие, физико-химические и термические свойства. Установлено, что во время термолитического разложения образцов древесины и торфа изменяется тепло- и массообмен за счет образования поверхностных вспененных структур, экранирующих расплавов, теплопоглощающей способности, коксообразующих свойств ОТС, а также выделения в газовую фазу летучих продуктов их терморазложения – ингибиторов горения. Полученные данные позволяют направленно регулировать огнезащитно-огнетушащие свойства разрабатываемых замедлителей горения для древесины и торфа.

**Ключевые слова:** замедлители горения, огнезащитная, огнетушащая эффективность, древесина, торф.

Горение природных горючих материалов (древесины и торфа) – многостадийный процесс разложения, испарения и сгорания летучих горючих продуктов, который можно представить как совокупность отдельных процессов, протекающих в конденсированной и газовой фазах. Известно, что прекращение горения и тления древесины и торфа возможно при одновременном воздействии огнезамедлительных средств на процессы тепло- и массопереноса между пламенной зоной и подвергающимся

термическому разложению в конденсированной фазе горючим материалом.

Наиболее перспективными с экологической точки зрения являются органические и неорганические азот-фосфорсодержащие замедлители горения [1, 2]. Согласно литературным данным [3, 4], механизм огнезадерживающего действия этих веществ обусловлен сдвигом термического разложения огнезащитных целлюлозных материалов в сторону образования карбонизованного остатка и воды, в результате чего сни-

жается выход летучих горючих продуктов за счет образования коксового слоя на поверхности материала, а также экранирование его от воздействия теплового потока из зоны пламени. Однако в литературе отсутствуют однозначные данные относительно корреляции между эффективностью антипиренов и количественным образованием кокса, не обнаружено работ, за исключением единичных, исследующих влияние ингибирования радикальных процессов в газовой фазе на погасание целлюлозных материалов. Ингибирование горения торфа с помощью химических агентов до работ авторов в литературе не рассматривалось.

При разработке эффективных и экономичных огнезадерживающих составов для древесины и торфа необходимо иметь информацию о процессах, оказывающих определяющее влияние на прекращение их горения. Исходя из того, что горение древесины и торфа – сложный окислительный процесс, которому присущи особенности как гомогенного, так и гетерогенного беспламенного горения (тления), поиск лимитирующей стадии связан с исследованием термоллиза горючих материалов и влиянием на него химического состава и физико-химических свойств замедлителей горения.

С целью разработки путей направленного создания эффективных огнезадерживающих средств для древесины и торфа, сочетающих в себе физические и химические способы прекращения горения, синтезированы дисперсии фосфатов двух- и трехвалентных металлов-аммония и исследованы зависимости их огнетушащей и огнезащитной эффективности от химического состава и физико-химических свойств.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Огнезащитно-огнетушащие водные металлофосфатные суспензии получали в две стадии с использованием золь-гель технологии [5]. Огнезащитные свойства синтезированных продуктов по отношению к древесине определяли в лабораторных условиях по ГОСТ 16363-98 с дополнительной фиксацией температуры отходящих газов. Огнетушащие свойства металлофосфатных суспензий по отношению к торфу определяли по трем основным параметрам (смачивающая способность торфа растворами ОТС, потеря массы огнезащитных образцов торфа при горении и их зольность) [6]. Эффективность этих же суспензий при тушении древесины определяли по лабораторной методике

[7], учитывающей пожарную нагрузку, коэффициент поверхности горения нормативных очагов. Изолирующую способность огнетушащих средств сравнивали по высоте образовавшегося вспененного слоя при их нагревании до температур 300–350 °С в течение фиксированного времени. Температурный интервал выбран в соответствии с данными о температурах, реализующихся в предпламенной зоне конденсированной фазы на первой стадии термического разложения природных горючих материалов. Растекаемость расплавов продуктов синтеза характеризовали согласно лабораторной методике [8]. Калориметрические и термогравиметрические (ДСК, ТГ, ДТГ) данные для синтезированных продуктов и огнезащитных ими образцов древесины и торфа сняты в интервале температур 20–600 °С (скорость нагрева 10 К/мин в атмосфере кислород/азот) на установке Netzsch STA 449 C «Jupiter». Теплопоглощающие свойства исследуемых образцов определяли как суммарную теплоту  $Q$ , Дж/г, поглощенную в процессе физико-химических превращений синтезированных продуктов в интервале температур 20–350 °С. Расчет проводили с помощью программного приложения по площади комплексных пиков эндотермических эффектов при обработке кривых ДСК.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез проводили по методикам [9, 10], в реакционную массу дополнительно вводили соединения щелочных металлов, а взамен алюминий-, цинк- и кремнийсодержащих соединений применяли недефицитные природные алюмо- или алюмокальцийсодержащие силикаты и/или магнийсодержащие соединения, взаимодействующие с фосфорсодержащими компонентами с образованием легкоплавких стекол или теплоизолирующих вспененных структур в интервале температур 200–500 °С, реализуемом в предпламенной зоне конденсированной фазы при горении древесины и торфа. Одновременно в синтезируемых продуктах варьировали содержание азота и фосфора.

В табл. 1 и 2 приведены данные по химическому составу и огнезащитно-огнетушащим свойствам продуктов синтеза.

Сравнением огнезащитно-огнетушащей эффективности синтезированных продуктов по отношению к древесине и торфу установлено, что наиболее высокая комплексная (суммарная) эффективность присуща ОТС 5 и ОТС 6. Кроме

того, обращает на себя внимание ОТС 9, эффективность которого при тушении торфа наиболее высокая (минимальная  $\Delta m$ ) по сравнению с другими составами. Наиболее низкая эффективность по отношению к древесине ( $\Delta m = 18,8\%$ ; температура дымовых газов –  $317\text{ }^\circ\text{C}$ ) характерна для ОТС 8. В соответствии с этими данными для исследования факторов, оказы-

вающих определяющее влияние на огнезадерживающую эффективность, отобраны ОТС 6, 8 и 9, отличающиеся огнезадерживающей эффективностью, элементным составом и физико-химическими свойствами. В качестве составов сравнения использовали ОТС 1 и ОТС 2, которые получены с использованием стандартных химических реагентов.

Таблица 1

## Содержание основных компонентов в суспензиях ОТС

№ ОТС	Молярное содержание основных компонентов ОТС										
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	MgO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HCl	NH <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
1	1	2,4	0	0	17,3	0	0	0	3,9	0	0
2	1	2,4	0	0	30,3	0	0,4	0	8,9	0	0
3	0,32	0	0	0,8	15,9	7,9	0	0	8	2	0
4	0,32	0	0	0,8	15,9	7,9	0	0	8	0	2
5	0,32	0	0	0,8	14,9	0	0	2,6	10,1	2,4	0
6	0,32	0	0	0,8	14,9	0	0	2,6	10,1	0	2,4
7	0,17	0	0	0	8,0	5,9	0	0	2,5	5,5	0
8	0,17	0	0	0	8,0	5,9	0	0	2,5	0	5,5
9	0,17	0	0,4	0	11,7	0	0	2,8	3,4	0	4,8

Примечание. Содержание SiO<sub>2</sub> во всех суспензиях одинаково – 1.

Таблица 2

## Огнезащитные и огнетушащие свойства продуктов синтеза

№ ОТС	Огнезащитная эффективность по отношению к древесине, ГОСТ 16363		Огнетушащая эффективность			
	$\Delta m, \%$	$T_z, ^\circ\text{C}$	по отношению к древесине, дм <sup>3</sup> /м <sup>2</sup>	по отношению к торфу		
				$\Delta m, \%$	смачивающая способность, %/г	зольность, %
вода	39,1	627	0,31	46,6	7,6	10,9
1	8,6	268	0,18	5,8	14	21
2	10,0	272	0,25	5,1	14	22,6
3	8,1	194	0,17	2,2	15,7	23,3
4	6,4	199	0,17	2,0	14,9	23,3
5	6,7	172	0,13	1,6	17,1	25,7
6	6,2	174	0,11	1,8	17,1	25,2
7	11,6	269	0,16	3,7	14,1	25,1
8	18,8	317	0,20	2,9	11,8	25,4
9	8,7	201	0,21	1,1	16,1	22,8

Примечание. Содержание сухих ОТС на всех образцах древесины одинаково – 7,5 %

При исследовании теплопоглощающих свойств, вспенивающей способности, растекаемости и температуры начала образования расплавов продуктов синтеза, проявляющих различные огнезащитно-огнетушащие свойства по отношению к древесине и торфу (табл. 3), уста-

новлено, что вспенивание ОТС в области температур 20–350 °C зависит от природы компонентов и их количественного содержания. Так, ОТС 8 и 9 с низким содержанием алюминия имеют более высокую вспенивающую способность по сравнению с ОТС 6, который в свою

очередь является более текучим. Температура начала образования расплава характеризует экранирующие свойства ОТС, при этом для мало-

эффективного ОТС 8 эта температура выше по сравнению с другими продуктами синтеза.

Таблица 3

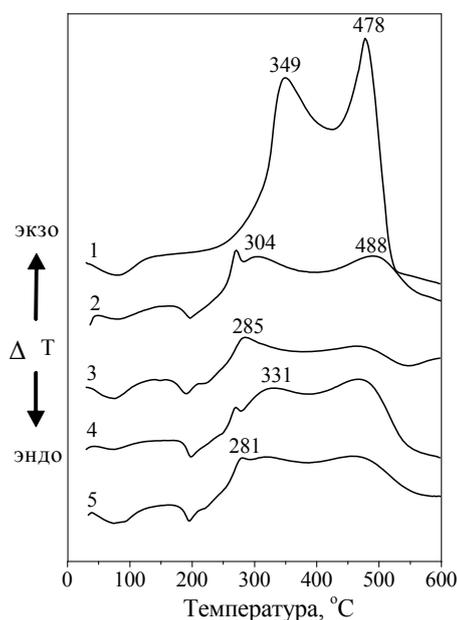
Данные о термических свойствах ОТС

№ ОТС	Температура начала образования расплавов, °С	Высота вспененного слоя ОТС, мм	$\Sigma Q$ эндо-эффектов ДСК для ОТС, Дж/г	Коэффициент растекаемости расплавов ОТС, Fs
1	210	2,5	168	1
2	190	1,3	189	1,25
6	200	2,0	416	1,30
8	220	4,1	418	0,91
9	200	4,0	345	1,03

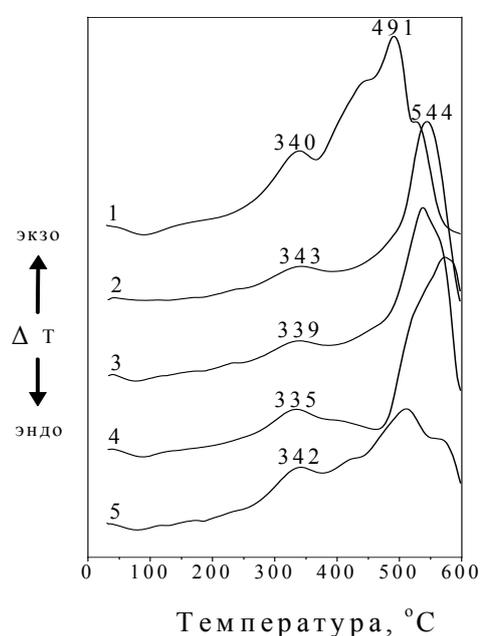
Исследованием термических превращений индивидуальных огнепреграждающих средств методом ДСК установлено, что на термограммах всех исследуемых ОТС в области температур 100–350 °С имеются серии перекрывающихся эндотермических эффектов, обусловленных удалением воды, конденсацией, разложением компонентов огнезащитно-огнетушащих составов. При этом суммарное теплопоглощение для ОТС 6, ОТС 8, ОТС 9 примерно

в два раза больше по сравнению с ОТС 1 и ОТС 2 (табл. 3).

На ДСК-граммах огнезащищенных древесины и торфа не обнаруживаются эффекты, присущие индивидуальным ОТС. Вместе с тем характер термического разложения древесины и торфа в присутствии ОТС существенно изменяется, о чем свидетельствует резкое снижение интенсивности экзо-пиков и изменение температур их максимумов (см. рисунок).



а



б

Данные ДСК для исходных и огнезащищенных древесины и торфа:

а – кривые ДСК для древесных опилок: 1 – исходных; 2, 3, 4, 5 – обработанных композициями 1, 6, 8, 9;  
б – кривые ДСК для торфа: 1 – исходного; 2, 3, 4, 5 – обработанного композициями 2, 6, 8, 9

Для огнезащищенной древесины наблюдается сдвиг первой стадии ее разложения в сторону более низких температур с одновременным уменьшением общей потери массы по

сравнению с исходным горючим материалом. Этот факт свидетельствует о дегидратационном разложении компонентов древесины, которое катализируется высвобождающейся в результа-

те нагревания ОТС фосфорной кислотой. Для огнезащищенного торфа такого сдвига температур первого экзо-эффекта не наблюдается, так как в его составе присутствует лишь незначительная часть (до 7 %) целлюлозы [11]. Предположительно сдвиг второго экзоэффекта для обоих огнезащищенных материалов в высокотемпературную область может быть обусловлен образованием экранирующих расплавов, теплоизолирующих структур и/или ингибированием продуктами термоллиза ОТС радикально-цепных процессов в пламени.

Более высокая огнетушащая эффективность характерна для ОТС 6 и ОТС 9 (табл. 3), тогда как ОТС 8, несмотря на хорошие теплоизоляционные и теплопоглощающие свойства, не эф-

фективен. Одновременно, несмотря на низкую теплопоглощающую и изолирующую способность, ОТС 1 и ОТС 2 имеют удовлетворительные огнезадерживающие свойства. Отсюда следует, что физические факторы не оказывают определяющего влияния на прекращение горения древесины и торфа. Для дальнейшего выявления причин различной огнезадерживающей эффективности исследуемых синтетических продуктов по отношению к древесине и торфу проведено исследование количественного поступления в газовую фазу летучих азот- и фосфорсодержащих соединений при термическом разложении огнезащищенных ими древесины и торфа в температурном интервале 200–500 °С (табл. 4).

Таблица 4

**Поступление летучих азот- и фосфорсодержащих соединений в газовую фазу при термическом разложении огнезащищенной древесины и торфа в температурном интервале 200–500 °С**

№ ОТС	Суммарные потери азота и фосфора огнезащищенным материалом (содержание в непрогретом образце), г			
	древесина		торф	
	N	P	N	P
1	16,42 (8,53)	2,95 (13,5)	-	-
2	-	-	19,4 (8,1)	2,9 (14,7)
6	17,8 (8,04)	3,1 (10,4)	5,27 (5,03)	1,06 (5,24)
8	8,8 (4,13)	0,23 (6,25)	4,5 (4,98)	0,25 (4,06)
9	6,95 (4,34)	1,83 (8,75)	7,29 (5,5)	3,7 (4,7)

Примечание. Данные по суммарным потерям азота и фосфора (время термообработки – 10 мин) приведены в пересчете на 100 г навески

Полученные данные позволили обнаружить корреляцию между огнезамедлительными свойствами исследуемых ОТС и суммарным поступлением летучих соединений азота в газовую фазу при пиролизе огнезащищенных древесины и торфа. Найдено, что суммарное поступление азотсодержащих соединений в газовую фазу в присутствии ОТС 6 и ОТС 9 согласуется с максимальной огнезащитной и огнетушащей эффективностью этих составов на древесине и торфе.

При исследовании огнезащитно-огнетушащих, физико-химических и термических свойств азот-фосфорсодержащих огнезамедлительных систем, ответственных за прекращение горения природных полимерных материалов (древесина, торф), установлено, что доминирующим процессом является ингибирование радикальных реакций в газовой фазе летучими азотсодержащими продуктами термоллиза. Вместе с тем при создании эффективных и эконо-

мичных огнезамедлительных средств необходимо учитывать роль процессов, протекающих в конденсированной фазе с образованием изолирующих вспененных, экранирующих легкоплавких стеклообразных покрытий и карбонизованных структур.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Балакин, В. М. Азот-фосфорсодержащие антипирены для древесины и древесных композиционных материалов (литературный обзор) / В. М. Балакин, Е. Ю. Полищук // Пожаровзрывобезопасность. – 2008. – Т. 17, № 2. – С. 43–51.
2. Богданова, В. В. Синтез и физико-химические свойства фосфатов двух- и трехвалентных металлов-аммония (обзор) / В. В. Богданова, О. И. Кобец // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, Вып. 10. – С. 1385–1399.
3. Леонович, А. А. Огнезащита древесины и древесных материалов / А. А. Леонович. – СПб: СПбГЛТА, 1994. – 148 с.
4. Покровская, Е. Н. Механизм и эффективность огнезащиты фосфоркремнийорганических систем для древесины / Е. Н. Покровская // Пожаровзрывобезопасность. – 2009. – Т. 18, № 3. – С. 44–48.
5. Богданова, В. В. Огнегасящий эффект замедлителей горения в синтетических полимерах и природных горю-

чих материалах / В. В. Богданова // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. – Минск: БГУ, 2003. – Вып. 2. – С. 344–375.

6. Богданова, В. В. Модифицирование металлофосфатных водных дисперсий для повышения эффективности при тушении торфа / В. В. Богданова, О. И. Кобец // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск, 2008. – Вып. 4. – С. 125–133.

7. Богданова, В. В. Огнетушащая эффективность жидкостных химических составов при тушении пожаров класса А распылительными устройствами пожаротушения / В. В. Богданова [и др.] // Вестник Команд.-инж. ин-та МЧС Респ. Беларусь. – № 1. – 2008. – С. 35–41.

8. Методика определения растекаемости расплавов огнетушащих химических составов (ОХС) для предотвращения и тушения лесных и торфяных пожаров по ГОСТ Р 50045-92: МИ 100050710.0097-2011, введ. 16.07.2011 / НИИ ФХП БГУ, ГУО КИИ МЧС РБ. – Минск, 2011. – 5 с.

9. Богданова, В. В. Исследование огнезащитной эффективности составов на основе аммонийных фосфатов двух- и трехвалентных металлов в зависимости от условий получения / В. В. Богданова, О. И. Кобец // Вестник БГУ. Сер. 2. Химия, биология, география. – 2009. – Вып. 1. – С. 34–39.

10. Богданова, В. В. Исследование огнезащитных и огнетушащих свойств суспензий ортофосфатов, полученных на основе природных минералов / В. В. Богданова, О. И. Кобец // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск: БГУ, 2013. – Вып. 9. – С. 28–36.

11. Лиштван, И.И. Основные свойства торфа и методы их определения / И. И. Лиштван. – Минск, 1985. – 168 с.

#### REFERENCES

1. Balakin, V.M. Azot-fosforsoderzhashhie antipireny dlya drevesiny I drevesnykh kompozitsionnykh materialov (Literaturny obzor) / V. M. Balakin, E. E. Ju.Polishhuk // Pozharovzryvobezopasnost'– 2008. – Т. 17, № 2. – С. 43–51.

2. Bogdanova, V. V. Synthesis and physicochemical properties of di- and trivalent metal-ammonium phosphates / V.V. Bogdanova, O.I. Kobets // Russian Journal of Applied Chemistry. –

2014. – Vol. 87, №. 10. – P. 1387–1401. – DOI: 10.1134/S1070427214100012

3. Leonovich, A.A. Ognезashchita drevesiny i drevesnykh materialov / A.A. Leonovich. – SPb: SPbGLTA, 1994. – 148 s.

4. Pokrovskaya, E.N. Mekhanizm i effektivnost' ognезashchity fosforkremniorganicheskikh system dlia drevesiny/ E.N. Pokrovskaya // Pozharovzryvobezopasnost'. – 2009. – Т.18, № 3. – С. 44–48.

5. Bogdanova, V.V. Ognegasiaschcii effekt zamedlitelei gorenii v sinteticheskikh polimerakh i prirodnykh goriuchikh materialakh / V.V. Bogdanova // Khimicheskie problemy sozdaniia novykh materialov i tekhnologii. – Minsk: BGU, 2003. – Vyp. 2. – S. 344–375.

6. Bogdanova, V.V. Modifitsirovanie metallofosfatnykh vodnykh dispersii dlia povysheniia effektivnosti pri tushenii torfa/ V.V. Bogdanova, O.I. Kobets // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск, 2008. – Вып. 4. – С. 125–133.

7. Ognетushashchaia effektivnost' zhidkostnykh khimicheskikh sostavov pri tushenii pozharov klassa A raspylitel'nymi ustroistvami pozharotusheniia / V.V. Bogdanova [i dr.] // Vestnik Komand.-inz. in-ta MChS Resp. Belarus'. – № 1.– 2008. – С. 35–41.

8. Metodika opredeleniia rastekaemosti rasplavov ognетushashchikh khimicheskikh sostavov (OKhS) dlia predotvrashcheniia i tusheniia lesnykh i torfianykh pozharov po GOST R 50045-92: MI 100050710.0097-2011, vved. 16.07.2011 / НИИ ФХП БГУ, ГУО КИИ МЧС РБ. – Минск, 2011. – 5 с.

9. Bogdanova, V.V. Issledovanie ognезashchitnoi effektivnosti sostavov na osnove ammoniinykh fosfatov dvukh- i trekhvalentnykh metallov v zavisimosti ot uslovii polucheniia / V.V. Bogdanova, O.I. Kobets // Vestnik BGU. Ser. 2.Khimiia, biologiia, geografiia. – 2009. – Vyp. 1. – S. 34–39.

10. Bogdanova, V.V. Issledovanie ognезashchitnykh i ognетushashchikh svoistv suspenzii ortofosfatov, poluchennykh na osnove prirodnykh mineralov / V.V. Bogdanova, O.I. Kobets // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск: БГУ, 2013. – Vyp. 9. – S. 28–36.

11. Lishtvan, I.I. Osnovnye svoistva torfa i metody ikh opredeleniia / I.I. Lishtvan. – Минск, 1985. – 168 s.

V. V. Bogdanova, O. I. Kobets

### STUDY OF APPROACHES TO REGULATION OF THE FIRE RETARDING EFFICIENCY OF SYNTHETIC NITROGEN-PHOSPHORUS INHIBITORS FOR WOOD AND PEAT

Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus

**Abstract.** New low cost nitrogen-phosphorus flame retardant chemicals for wood and peat were synthesized. Fire-resistant, fire-extinguish, physico-chemical and thermal properties of the resulting products were studied. It is shown that thermal decomposition of treated with the fire-retardant sawdust and peat was accompanied by a change in heat and mass transfer. It was caused by generation of surface foam structures and insulating melts of fire-retardant additives. Simultaneously the heat-absorbing, coke-forming as well as a flame volatile inhibitors emission into the gaseous phase are took place during pyrolysis of treated with FRC wood or peat.

**Keywords:** fire extinguishing compositions, flame retardant efficiency, control of forest and peat fires.

УДК 678.067.5:536.468

*М. Н. Слитков, А. А. Кульков, В. И. Плотников, Р. В. Плотников*  
**ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВЫХ КОНСТРУКЦИЙ,  
ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ СНИЖЕНИЕ ГОРЮЧЕСТИ И ЗАЩИТУ  
ОТ МНОГОРАЗОВЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ**

**ОАО «ЦНИИ специального машиностроения» (ОАО «ЦНИИСМ»),  
г. Хотьково, Московская область, Россия**

E-mail: tsniism@tsniism.ru

Дана характеристика трех способов теплозащиты конструкций из стеклопластика, испытывающих многократные воздействия высокотемпературного газового потока. Представлены рецептуры новых разработанных материалов СК-О и СЭП, относящихся к классу теплозащиты сублимирующего типа и получивших подтверждения работоспособности в натуральных условиях.

**Ключевые слова:** стеклопластиковая конструкция, теплозащита, коксующийся материал, материал сублимирующего типа.

В настоящее время используются конструкции из стеклопластика в виде труб, плит и др., для которых характерно многократное воздействие высокотемпературного газового потока. Возможны три способа теплозащиты изделий: коксующимся материалом, материалом так называемого сублимирующего типа и комбинированной теплозащитой, сочетающей применение материалов обоих типов.

Теплозащита *коксующимся материалом* обеспечивает понижение теплового потока, подводимого к рабочей поверхности, за счет теплопоглощения при термическом разложении, фильтрации газообразных продуктов разложения ПКМ через прококсованный слой и их вдува в пограничный слой. В таком качестве может выступать часть силового слоя самой стеклопластиковой конструкции. Чаще всего используются слои из стеклотканей объемного плетения (например, ВПР-10 или МТБС-1,1 толщиной порядка 1,3 мм), пропитанных эпоксидным связующим ЭХД-У, продукты разложения которого обладают свойствами самозатухания.

Толщина теплозащиты коксующегося типа выбирается из условия, что на границе ее с силовой оболочкой в наиболее прогретой зоне температура к моменту окончания теплового воздействия не превысит величины температуры термического разложения, при которой происходит нарушение межслоевых связей, и теплозащитный слой может отслоиться и оторваться газовым потоком. Для стеклопластиков температура разложения имеет величину 320–350 °С.

Многолетняя практика создания изделий из стеклопластика показала, что при определен-

ной длительности и интенсивности высокотемпературного воздействия в поверхностных слоях стеклопластиковых конструкций накапливается критический запас теплоты, и после контакта с атмосферным воздухом происходит воспламенение и горение конструкций.

В результате проведенных исследований установлено, что исключить воспламенение и существенно снизить уровень нагрева элементов при высокотемпературных воздействиях удастся при использовании покрытий *сублимирующего типа*. Следует отметить, что такие материалы названы сублимирующими условно. В действительности они образуют при нагреве относительно непрочный кокс, частицы которого могут легко уноситься газовым потоком по мере их образования.

Эффект такой теплозащиты заключается, как и для коксующихся материалов, в понижении подводимого к его рабочей поверхности теплового потока за счет поглощения тепла при термическом разложении, а также за счет вдува продуктов термического разложения в пристенный слой газового потока. При работе таких материалов реализуется поверхностный унос массы в виде отрыва мелкодисперсных частиц кокса газовым потоком, в результате чего не аккумулируется теплота, которая могла бы перераспределяться по толщине конструкции. В этом случае количество теплоты, накопленной в поверхностных слоях стеклопластиковой конструкции, не превышает критическую величину и условия для воспламенения конструкции не создаются. Важнейшим фактором является и то, что, как показало математическое моделирование и замеры при соответствующих

испытаниях, уровень прогрева стеклопластиковых конструкций при их защите сублимирующими покрытиями оказывается значительно ниже, чем при использовании теплозащиты коксующегося типа.

К теплозащите так называемого сублимирующего типа относятся композиты на основе тканей или пленок, а также пастообразные составы.

Разработанные в свое время композит ТАСМ на основе ткани ТЭМС-К(М) и связующего и пленка АПГ на основе вулканизирующегося полиэтилена получили многократное подтверждение эффективности на ряде изделий, разработанных в ОАО «ЦНИИСМ».

В качестве пастообразного теплозащитного сублимирующегося покрытия могут использоваться разработанные авторами материалы марки СК-О или СЭП. Это составы с относительно простой рецептурой, технологией их приготовления и нанесения на стеклопластиковые конструкции. В состав рецептурных компонентов композиции СК-О входит эпоксидная смола ЭД-20, модифицированная эпоксидная смола К-153, нафтам-4, аэросил и графит. Для выбора оптимальной рецептуры использовались данные термического анализа, определялись физико-механические и технологические свойства при различном содержании рецептурных компонентов. Подобным образом проводилась разработка состава СЭП. Его компонентами являются шпатлевочная паста ЭП-0020, аэросил и растворитель.

Возможность использования указанных составов подтверждена при испытаниях стеклопластиковых конструкций в условиях реальных высокотемпературных воздействий. При этом продемонстрирована возможность обеспечения многократности использования изделий при использовании подобных покрытий. В этом смысле пастообразные составы являются наиболее удобными, поскольку позволяют проводить повторное нанесение при срабатывании первоначально нанесенного покрытия после определенного количества эксплуатационных воздействий. Этому способствует то, что технология приготовления составов, а также технология нанесения их на поверхности конструкций с помощью шпателя или напылением отличается достаточной простотой. Она может быть реализована не только в производственных условиях.

В связи с востребованностью подобных пастообразных покрытий в настоящее время проводятся работы по их дальнейшему совершен-

ствованию. Кроме уточнения рецептур и исследований составов типа СК-О и СЭП представляется перспективной разработка других пастообразных композиций. Например, целесообразно продолжить исследования и оценить эффективность использования для конкретных стеклопластиковых изделий теплозащитного покрытия на основе перхлорвинилового смолы, в состав которого вводится фосфорборхлорсодержащий олигомер, который обеспечивает более высокую термостабильность полимера. Наличие в нем атомов фосфора и галогена может способствовать усилению процесса карбонизации полимера. Ожидаются также высокие адгезионные показатели такого покрытия.

Требуемая толщина слоя материала сублимирующего типа складывается из величины уноса материала и толщины остатка. В свою очередь, толщина остатка должна быть такой, чтобы совместно с первым слоем стеклопластика силовой оболочки понизить температуру на границе его со вторым слоем силовой оболочки до уровня не выше температуры начала разложения. В этом случае первый слой силовой оболочки работает как коксующийся материал, и такой способ теплозащиты носит название *комбинированной*.

Величина уноса материала сублимирующего типа ( $\delta_y$ ) определяется величиной интегральной тепловой нагрузки в рассматриваемой зоне ( $Q$ ) и эффективной энтальпией материала ( $H_{эфф}$ ):

$$\delta_y = \frac{Q}{\rho H_{эфф}}, \text{ где } \rho - \text{плотность материала. Как}$$

видно, значение  $H_{эфф}$  в выборе толщины теплозащиты играет ключевую роль. Проведенные авторами исследования показали, что величина эффективной энтальпии должна определяться в экспериментах при максимально близком воспроизведении реальных условий высокотемпературного воздействия.

Таким образом, можно отметить, что в настоящее время имеется несколько типов материалов, которые могут использоваться в качестве теплозащиты конструкций из стеклопластика, в том числе и при многократных воздействиях на них высокотемпературного газового потока. Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности проведения дальнейших работ по увеличению номенклатуры и совершенствованию покрытий, обеспечивающих высокую теплозащитную эффективность, а также требуемые показатели пожаробезопасности стеклопластиковых конструкций.

*M. N. Slitkov, A. A. Kulkov, V. I. Plotnikov, R. V. Plotnikov*

**COATINGS FOR FIBERGLASS STRUCTURES PROVIDING  
COMBUSTIBILITY REDUCTION AND PROTECTION AGAINST  
REUSABLE HIGH-TEMPERATURE EFFECTS**

**Central Research Institute of Special Machinery, JSC (TSNIISM JSC)  
Khotkovo, Moscow Region, Russia**

**Abstract.** Three methods of protecting fiberglass structures undergoing reusable effects of high-temperature gas flow are characterized. Formulations of new developed SK-O and SEP materials falling into a sublimating-type thermal protection class that have verified their operability under full-scale conditions are presented.

**Keywords:** fiberglass structure, thermal protection, charring material, sublimating-type material.

УДК 678.049.91

*В. Ф. Каблов, А. А. Живаев, Н. А. Кейбал,  
Т. В. Крекалева, А. М. Белова, В. С. Дьяченко*

**РАЗРАБОТКА ОГНЕСТОЙКИХ НАПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ\***

**Волжский политехнический институт (филиал)  
Волгоградского государственного технического университета**

E-mail: kablov@volpi.ru

В работе исследована возможность применения гидрофильного наполнителя модифицированного фосфорборсодержащим олигомером в качестве добавки, повышающей огнестойкость отвержденных эпоксидных композитов на основе смолы ЭД-20. Установлено влияние содержания модифицированного гидрофильного наполнителя на огнестойкость композитов на основе эпоксидных олигомеров.

**Ключевые слова:** эпоксидные композиты, модифицированный гидрофильный наполнитель, полиакриламид, огнестойкость, фосфорборсодержащий олигомер.

В настоящее время существует более 200 видов наполнителей для полимеров, количество которых с каждым годом увеличивается, что связано с расширением областей применения полимерных материалов. Наблюдается тенденция к применению наполнителей многофункционального действия. Ведутся работы по поиску и разработке наполнителей, затрудняющих воспламенение и снижающих скорость распространения пламени, дымообразование, концентрацию образующихся токсичных продуктов горения.

В последние годы интенсивное развитие получило введение антипиреновых добавок в полимерные композиции в виде микрокапсул. Применение микрокапсулированных антипиренов позволяет создавать материалы с обогащенной антипиреном рабочей поверхностью, что увеличивает их огнестойкость без существенного изменения физико-механических свойств. Микрокапсулирование существенно улучшает технологические и функциональные свойства самых различных продуктов и значительно рас-

ширяет область их применения. Появляется возможность использовать в качестве антипиренов вещества, которые в не капсулированном виде для этих целей непригодны (например, воду), вещества с низкой температурой кипения, не совмещающиеся с полимерной матрицей [1–3]. Однако к недостаткам микрокапсулирования следует отнести стоимость процесса, многостадийность и периодический режим.

В данной работе для получения микрокапсул, содержащих воду, был использован гидрофильный наполнитель – сшитый полиакриламид, который при набухании образует полимерный гель [4]. В качестве замедлителей горения для коксующихся полимеров, к которым относятся эпоксидные связующие, можно эффективно использовать фосфорсодержащие замедлители горения. В последнее время стали применять не только низкомолекулярные, но и олигомерные фосфорсодержащие антипирены. Чтобы повысить огнезащитные свойства наполнителя, была проведена модификация гранул сшитого полиакриламида водным раствором

© Каблов В. Ф., Живаев А. А., Кейбал Н. А., Крекалева Т. В., Белова А. М., Дьяченко В. С., 2015

\* Работа выполнена в при поддержке проекта «Разработка модификаторов и функциональных наполнителей для огне-, теплозащитных полимерных материалов», выполняемого вузом в рамках государственного задания Минобрнауки России.

фосфорборсодержащего олигомера (ФБО).

Цель данной работы – разработка огнестойких эпоксидных композитов, наполненных гидрофильным наполнителем, модифицированным фосфорборсодержащим олигомером на основе смолы ЭД-20.

Композиции получали на основе эпоксидной смолы путем последовательного смешения компонентов: смолы ЭД-20, наполнителя – сшитого полиакриламида, модифицированного 20 %-ным раствором ФБО, отвердителя – полиэтиленполиамина. Полученные реакционные смеси заливали в формы и проводили отверждение без подвода тепла в течение 24 ч. Образцы для измерений имеют следующие разме-

ры: диаметр – 50 мм, толщина – 5 мм. В качестве контрольного образца применяли эпоксидную композицию, полученную без модифицированного гидрофильного наполнителя.

Для определения эффективности разработанных огнестойких композитов образец подвергали воздействию открытого огня, используя для этого универсальную газовую горелку Бунзена. С помощью пирометра С-300.3 (ГОСТ 28243-96) регистрировали изменение температуры на необогреваемой поверхности опытного образца до момента достижения им предельного состояния (потери целостности) или в течение заданного времени. Результаты этих испытаний приведены на рис. 1.

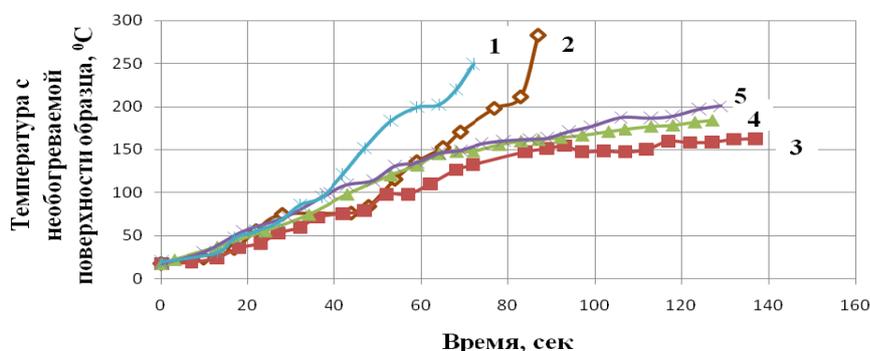


Рис. 1. Зависимость температуры образца с необогреваемой поверхности от времени воздействия открытого огня: исходного эпоксидного композита (1) и содержащего модифицированный гидрофильный наполнитель 5 масс.ч. (2), 10 масс.ч. (3), 15 масс.ч. (4) и 20 масс.ч. (5)

Как видно из рисунка, нарушение целостности контрольного образца происходит на 60 секунде, о чем свидетельствуют резкое увеличение температуры на кривой 1. Образец, содержащий 5 масс.ч. модифицированного гидрофильного наполнителя, сохраняет целостность до 80 секунд. Образцы, содержащие модифицированный гидрофильный наполнитель в количестве 10, 15, 20 масс.ч., сохраняют свою целостность в течение заданного времени (120 секунд). При нагревании эпоксидного композита происходит вскрытие микрокапсул, так как наблюдаются микровзрывы и антипирен попадает в зону пиролиза. При воздействии открытого пламени фосфорборсодержащий олигомер образует полифосфорные и борсодержащие кислоты, которые в виде тонкой пленки распределяются по поверхности материала и препятствуют поступлению кислорода, в отсутствие которого процесс горения прекращается. Присутствие антипирена в зоне пиролиза интенсифицирует процессы коксообразования на поверхности горящего полимера, что влияет на тепло- и массообмен между поверхностью по-

лимера и пламенем. Образовавшийся кокс характеризуется низкими значениями коэффициента теплопроводности и высоким термическим сопротивлением, это и определяет огнезащитную эффективность эпоксидного композита. Коэффициент вспучивания определяется как относительное увеличение высоты пористого коксового слоя по сравнению с первоначальной высотой покрытия. На рис. 2 представлены коэффициенты вспучивания модифицированных эпоксидных композитов.

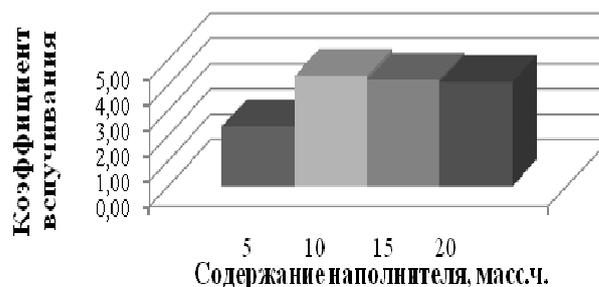


Рис. 2. Влияние содержания модифицированных гидрофильных наполнителей на коэффициент вспучивания эпоксидных композитов: при содержании модифицированного гидрофильного наполнителя 5 масс.ч. (1), 10 масс.ч. (2), 15 масс.ч. (3) и 20 масс.ч. (4)

При увеличении содержания модифицированного гидрофильного наполнителя коэффициент вспучивания увеличивается от 2,5 до 4,3.

При определении скорости распространения пламени по поверхности модифицированных эпоксидных композиций наблюдается уменьшение скорости горения с увеличением содержания наполнителя от 18 мм/мин до мгновенного затухания. Образец с 20 масс.ч. содержанием модифицированного гидрофильного наполнителя затухает через 2–3 секунды после удаления образца из пламени горелки.

Таким образом, в данной работе исследованы свойства огнестойких эпоксидных композитов, содержащих гидрофильный наполнитель, модифицированный водным раствором фосфорборсодержащего олигомера. В процессе горения фосфорборсодержащий олигомер способствует протеканию реакций циклизации, конденсации и карбонизации продуктов деструкции и образованию в результате этих процессов слоя кокса, который имеет пористую структуру и низкую теплопроводность, что препятствует дальнейшему горению и распространению пламени.

*V.F. Kablov, A.A. Zhivaev, N.A. Keibal, T.V. Krekaleva, A.M. Belova, V.S. Dyachenco*

#### DEVELOPMENT OF THE FIRE-RESISTANT FILLED EPOXY COMPOSITES

Volzhsky Polytechnical Institute (branch) of the Volgograd State Technical University,  
the city of Volzhsky, Russia

**Abstract.** In work possibility of application of the modified hydrophilic filler is investigated by a phosphorusboronincluded oligomer, as additives increasing fire resistance of hardened epoxy composites based on epoxy resin ED-20. The influence of modified hydrophilic filler content on the fire resistance of epoxy polymers based on epoxy oligomers has been established.

**Keywords:** epoxy composites, modified hydrophilic filler, acrylamide copolymer, fire resistance, phosphorusboronincluded oligomer.

УДК 614.841.1

*Ф. Н. Нуркулов, А. Т. Джалилов*

#### ИЗУЧЕНИЕ ОГНЕЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЛИГОМЕРНЫХ АНТИПИРЕНОВ AP-110 И AP-120 ДЛЯ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, Узбекистан

E-mail: nfayzulla@mail.ru

Приведены результаты исследований олигомерных антипиренов, исследованы огнезащитные свойства покрытий и пропиточных составов для древесины. Пропитанные изделия из древесины показали, что применение антипирена, при использовании в минимальных количествах, обеспечивает требуемые параметры огнезащищенности, не снизив и не ухудшив при этом эксплуатационных свойств древесины.

**Ключевые слова:** древесина, горючесть, олигомерный антипирен, огнезащитный состав.

© Нуркулов Ф. Н., Джалилов А. Т., 2015

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Халтуринский, Н. А.* Горение полимеров и механизм действия антипиренов / Н. А. Халтуринский, Т. В. Попова, А. А. Берлин // Успехи химии. – 1984. – Вып. 2. – С. 326–346.
2. *Кербер, М. Л.* Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин, Ю. А. Горбаткина, В. К. Крыжановский, А. М. Куперман, И. Д. Симонов-Емельянов, В. И. Халиулин, В. А. Бунаков ; под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
3. *Копылов, В. В.* Полимерные материалы с пониженной горючестью / В. В. Копылов, С. Н. Новиков. – М.: Химия, 1986. – 224 с.
4. *Каблов, В. Ф.* Исследование влияния гидрофильного наполнителя на огнестойкость эпоксидных композитов / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, Т. В. Крекалева, А. Г. Степанова, Г. Е. Заиков // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 13. – С. 123–124.

#### REFERENCES

1. *Khalturinsky, N.A.* Burning polymers and the mechanism of action of fire retardants / N.A. Khalturinsky, T.V. Popov, A.A. Berlin / Russian Chemical Reviews, 1984. Issue 2 – 326-346 s.
2. *Kerber, M.L.* Polimernye kompozitsionnye materialy: struktura, svoystva, texnologija: ucheb. posobie / Kerber M.L., Vinogradov V.M., Golovkin G.S., Gorbatkina Ju.A., Kryzhanovskii V.K., Kuperman A.M., Simonov-Emelqjanov I.D., Xaliulin V.I., Bunakov V.A. ; pod red. A.A. Berlina. – SPb: Professija, 2008. – 560 s.
3. *Kopylov, V.V.* Polimernye materialy s ponizhennoj gorjuchestju / V.V. Kopylov, S.N. Novikov. – M.: Ximija, 1986. – 224 s.
4. *Kablov, V.F.* Application of hidrophilic filler for increasing fire resistance of epoxy composites / V.F. Kablov, A.A. Zhivaev, N.A. Keibal, T.V. Krekaleva, A. G. Stepanova // Bulletin of Kazan Technological University, 2013. – T. 16, № 13. – С. 123–124.

Издавна серьезной проблемой для человека является пожар, сопровождающийся выделением огромного количества дыма и токсичных газов, наносящих вред окружающей среде и нарушающих экологический баланс.

В проблеме пожарной безопасности древесных композиционных материалов приоритетное значение имеют огнезащитные средства и их взаимодействие с материалом, с достижением заданного уровня качества. В научной литературе приводятся результаты разработки большого числа новых огнезащитных средств для древесных и целлюлозных материалов с использованием различных методов испытаний материалов на горючесть [1, 2]. В силу этого объективное сравнение антипиренов между собой в значительной мере затруднено. Необходимо системное изучение огнезащитной эффективности антипиренов с учетом влияния критерия ее оценки.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезированы новые полифункциональные олигомерные антипирены на основе продуктов взаимодействия фосфорборсодержащих соединений, при этом были изучены свойства антипиренов марок AP-110 и AP-120.

Методику испытания проводили следующим образом: испытываемые образцы древесины сосны подвешивали вертикально в трубе из черной кровельной стали длиной 166 мм и диаметром 50 мм. Под образец, выступающий из трубы на 5 мм, подводили пламя газовой или спиртовой горелки (в испытаниях применялась спиртовая горелка). Расстояние от верхней кромки горелки до образца составляло 10 мм. Время выдержки образца в пламени газовой горелки равно 1 мин, а в пламени спиртовой горелки – 1 мин 30 сек. После удаления горелки

фиксируют продолжительность самостоятельного горения и тления образца.

Настоящий эксперимент проводили по ГОСТ 16363-98. Сущность методов заключается в определении потери массы древесины, обработанной испытываемыми покрытиями или пропиточными составами, при огневом испытании в условиях, благоприятствующих аккумуляции тепла. Классификационный метод применяют для определения группы огнезащитной эффективности и при проведении сертификационных испытаний. Метод ускоренных испытаний применяют для контроля огнезащитной эффективности средств огнезащиты, прошедших классификационные испытания.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Действие антипиренов основано на том, что при наличии их определенной концентрации в древесине, они препятствуют ее горению без источника пламени. При воздействии огня на древесину происходят различные физико-химические процессы, на которые и оказывают огнезащитное действие антипирены.

Исследования огнезащитной эффективности проводились на деревянных элементах. Нанесение состава на обрабатываемую поверхность осуществлялось методом пульверизации. Нанесение производилось послойно (2 слоя). За один прием наносилось 500 г/м<sup>2</sup> состава. Интервал между обработками составил не менее 12 часов. На 1 м<sup>2</sup> обрабатываемой поверхности древесины по теоретическому расчету расходовался 1000 г такого состава без учета потерь. Результаты исследования составов AP-110 показали, что в среднем потеря массы образца составила 6,9 %, то есть огнезащитный состав обеспечивает I группу огнезащитной эффективности, согласно ГОСТ 16363-98 (табл.1).

Таблица 1

Огнезащитная эффективность AP-110

№ образцов	Время		Масса, г		Потеря массы	
	самостоятельное горение, с	тление, с	до испытания	после испытания	г	%
1	Отсутствует		135,66	125,84	9,82	7,24
2			139,04	128,59	10,45	7,52
3			136,72	127,58	9,14	6,69
4			134,19	124,88	9,31	6,94
5			138,58	129,13	9,45	6,82
6			136,33	127,43	8,90	6,53
7			134,85	125,62	9,23	6,85
8			136,97	126,46	10,51	7,68
9			133,89	125,39	8,50	6,35
10			137,41	128,37	9,04	6,58
			В среднем		6,9	

Раствор олигомерного антипирена готовили следующим образом: в теплой (температура воды 323–333К) воде (30 % сухого состава и 70 % воды) тщательно растворили (растворимость олигомера до 90 %) расчетное количество антипирена. Приготовленный раствор был тщательно перемешан и процежен через плотную

марлю, сложенную в два слоя.

Результаты исследования составов АР-120 показали, что в среднем потеря массы образца составила 8,2 %, то есть огнезащитный состав обеспечивает I группу огнезащитной эффективности, согласно ГОСТ 16363-98 (табл. 2).

Таблица 2

Огнезащитная эффективность АР-120

№ образцов	Время		Масса, г		Потеря массы	
	Самостоятельное горение, с	тление, с	до испытания	после испытания	г	%
1	Отсутствует		137,41	124,85	12,56	9,14
2			133,89	123,49	10,40	7,77
3			136,97	125,63	11,34	8,28
4			138,85	128,23	10,62	7,65
5			138,33	127,46	10,87	7,86
6			138,58	127,86	10,72	7,74
7			134,19	122,76	11,43	8,52
8			136,72	125,8	10,92	7,99
9			139,04	126,36	12,68	9,12
10			135,66	124,83	10,83	7,99
			В среднем		8,2	

Из данных пропиточных составов АР-110, АР-120 и из приведенных в табл. 3 можно увидеть, что олигомерные антипирены относятся к I группе огнезащитной эффективности. Растворы олигомерных композиций проникают

вглубь, промачивая поверхностный слой древесины. После испарения воды – носителя антипирена остается среди волокон клетчатка, благодаря чему создается защитный слой.

Таблица 3

Влияние пропитки для огнезащиты древесины

Наименование материала	Технология нанесения	Расход, кг/м <sup>2</sup>	Группа огнезащитной эффективности
АР-110	Кистью, валиком, распылением	0,6	I
АР-120		0,6	I

### Выводы

Огнезащитная эффективность составов АР-110 и АР-120 при потере массы составила 6,9–8,2 %. Анализ пути совершенствования огнезащитных пропиточных составов, их применение в строительном деле для повышения противопожарной устойчивости конструкций и изделий из древесины показал, что приоритетными являются составы, способные при минимальных затратах обеспечить требуемые параметры огнезащитности, не снизив и не ухудшив при этом эксплуатационных свойств древесины. Такой широкий спектр требований к современной огнезащите обязывает исследователей постоянно расширять научные изыскания.

Таким образом, анализ проведенной работы показывает перспективность разработки и применение композиционных материалов фосфорборсодержащих олигомерных антипиренов в качестве огнезащитных средств для древесины и древесных материалов.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Асеева, Р. М. Эффективность и механизм действия двух огнезащитных систем для древесины / Р. М. Асеева [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. – 2007. – Т. 16, № 5. – С. 23–30.
2. Афанасьев, С. В. Азотфосфорсодержащие антипирены пропитывающего действия для древесины / С. В. Афанасьев, Р. В. Коротков // Пожаровзрывобезопасность. – 2012. – Т. 12, № 6. – С. 38–42.

## REFERENCES

1. Effektivnost i mehanizm deystviya dvuh ognegaschitnyih sistem dlya drevesiny / R.M.Aseeva [i dr.] // Pozharovzryivobezопасnost. – 2007. – Т. 16, № 5. – С. 23–30.

2. Afanasev, S. V. Azotfosforsoderzhaschie antipirenyi propityivayuschego deystviya dlya drevesiny / S.V. Afanasev, R.V. Korotkov // Pozharovzryivobezопасnost. – 2012. – Т. 12, № 6. – С. 38–42.

*F. N. Nurkulov, A. T. Djalilov*

**THE STUDY OF FIRE-RETARDANTS OLIGOMERIC AP-110 AND AP-120 FOR WOOD**

**Tashkent Institute of Chemical Technology, Uzbekistan, Tashkent**

**Abstract.** The results of studies of oligomeric flame retardants, flame retardant properties are investigated coatings and wood preservatives. Impregnated wood products have shown that the use of flame retardant when used in minimal amounts, provides the required parameters flame retardancy without reducing or impairing the performance properties of the wood.

**Keywords:** wood, flammability, oligomeric flame retardants, flame retardant.

УДК 665.939.57

*В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, К. Ю. Руденко, А. А. Блинов, А. О. Мотченко*

**ВЛИЯНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА АДГЕЗИОННЫЕ И ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ\***

**Волжский политехнический институт (филиал)**

**Волгоградского государственного технического университета**

E-mail: asistent0@gmail.com

Проводились исследования о влиянии волокнистых наполнителей на адгезионные и огнетеплозащитные свойства композиций на основе полихлоропренового каучука. Было установлено, что наполнение различными видами волокон значительно улучшает адгезионные и огнезащитные свойства композиций, что в свою очередь может расширить области применения данного состава.

**Ключевые слова:** наполнитель, волокно, адгезия, композиции на основе полихлоропрена, покрытие, огнетеплозащита.

Использование огнестойких покрытий является одним из самых простых, экономичных и наиболее эффективных способов защиты материалов от огня, они легко обрабатываются и могут быть использованы в производстве. Покрытия предоставляют потребителю два основных преимущества: они могут защищать от проникновения тепла внутрь и от распространения пламени. Кроме того, они не изменяют внутренние свойства защищаемых материалов. Покрытия должны иметь высокую адгезию к подложке, а при использовании их для защиты полимерных и резиновых материалов должны обладать эластичными свойствами. Одними из таких представителей являются покрытия на основе полихлоропренового каучука.

К объектам исследования относят составы

на основе полихлоропрена серии 88. Модификация составов осуществлялась различными видами измельченных волокон: полиамидные размером 1–3 мм, углеродные размером 2–3 мм, базальтовые размером 5–10 мкм и асбестовые размером 2–3 мм [4].

Исследования проводились на вулканизированных резинах на основе различных каучуков.

При определении влияния типа и содержания волокнистых наполнителей на адгезионные свойства покрытий, описанных выше, было выявлено, что введение в композиции волокнистых наполнителей в количестве 0,5–1,5 % приводит к повышению адгезионной прочности связи покрытия с резиной в среднем на 30 % для состава 88-НТ и 40 % для состава 88-СА (табл. 1, 2) [1–3].

© Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., Руденко К. Ю., Блинов А. А., Мотченко А. О., 2015

\* Работа выполнена при поддержке проекта «Разработка модификаторов и функциональных наполнителей для огне- и теплозащитных полимерных материалов», выполняемого вузом в рамках государственного задания Минобрнауки России.

Таблица 1

Результаты испытаний адгезионной прочности связи покрытий на основе 88-НТ с вулканизатами

Тип наполнителя	Тип каучука в резине			
	СКИ-3	СКЭПТ-40	СКН-18	Неопрен
	Прочность клеевого шва на сдвиг, МПа			
Без наполнителя	0,58	0,62	0,85	0,85
Полиамидные волокна	0,81 (1%)	1,07 (1,5%)	0,93 (1%)	1,78 (0,5%)
Углеродные волокна	0,56 (0,5%)	0,84 (1%)	0,66 (1%)	1,23 (0,5%)
Асбестовые волокна	0,57 (1,5%)	0,58 (0,5%)	0,86 (1%)	0,61 (1%)
Базальтовые волокна	0,64 (1%)	0,99 (1,5%)	0,92 (1%)	1,78 (0,5%)

Примечание. В таблице указаны лучшие результаты, в скобках – количество наполнителя

Таблица 2

Результаты испытаний адгезионной прочности связи покрытий на основе 88-СА с вулканизатами

Тип наполнителя	Тип каучука в резине			
	СКИ-3	СКЭПТ-40	СКН-18	Неопрен
	Прочность клеевого шва на сдвиг, МПа			
Без наполнителя	0,7	0,63	0,71	0,92
Полиамидные волокна	0,67 (1,5%)	0,75 (1%)	1,16 (1%)	1,23 (0,5%)
Углеродные волокна	0,82 (1,5%)	1,14 (1%)	1,2 (1,5%)	1,2 (1,5%)
Асбестовые волокна	1,19 (1,5%)	1,09 (1%)	1,36 (1%)	0,93 (1%)
Базальтовые волокна	0,7 (1%)	0,95 (1%)	1,11 (1%)	1,18 (0,5%)

Примечание. В таблице указаны лучшие результаты, в скобках – количество наполнителя

На рис. 1 представлены микрофотографии распределения волокон в пленке покрытия при 50-кратном увеличении.

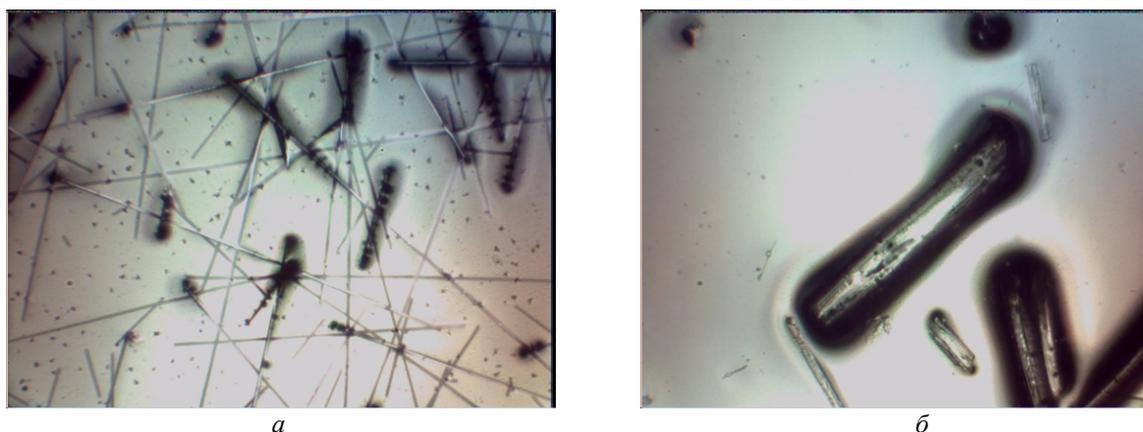


Рис. 1. Распределение волокон в пленке покрытия:  
а – углеродное волокно; б – асбестовое волокно

Как было установлено ранее [1], усиление адгезионного взаимодействия идет по двум механизмам.

Горизонтальное хаотичное расположение волокон усиливает когезионную прочность пленки. Данный механизм хорошо известен в

литературе и наглядно подтверждается микрофотографиями.

Кроме того, на поверхности пленок наблюдалось частичное вертикальное расположение волокон, что приводило к механическому заклиниванию их в порах и неровностях резино-

вой подложки, тем самым увеличивая адгезионную прочность связи между покрытием и подложкой.

Испытания составов 88-НТ и 88-СА в качестве огнетеплозащитных покрытий показали, что образцы на основе СКИ-3 без покрытия прогреваются до 200 °С за 110 с, а с нанесенным покрытием могут выдерживать более про-

должительный нагрев до 310 с – для состава 88-НТ. Аналогичные результаты получены с составом 88-СА. Установлено, что наилучшие теплозащитные результаты показали покрытия на основе состава 88-НТ, содержащие асбестовые волокна в количестве 1–1,5 %, и покрытия на основе 88-СА, содержащие асбестовые волокна 1,5 % (рис. 2).

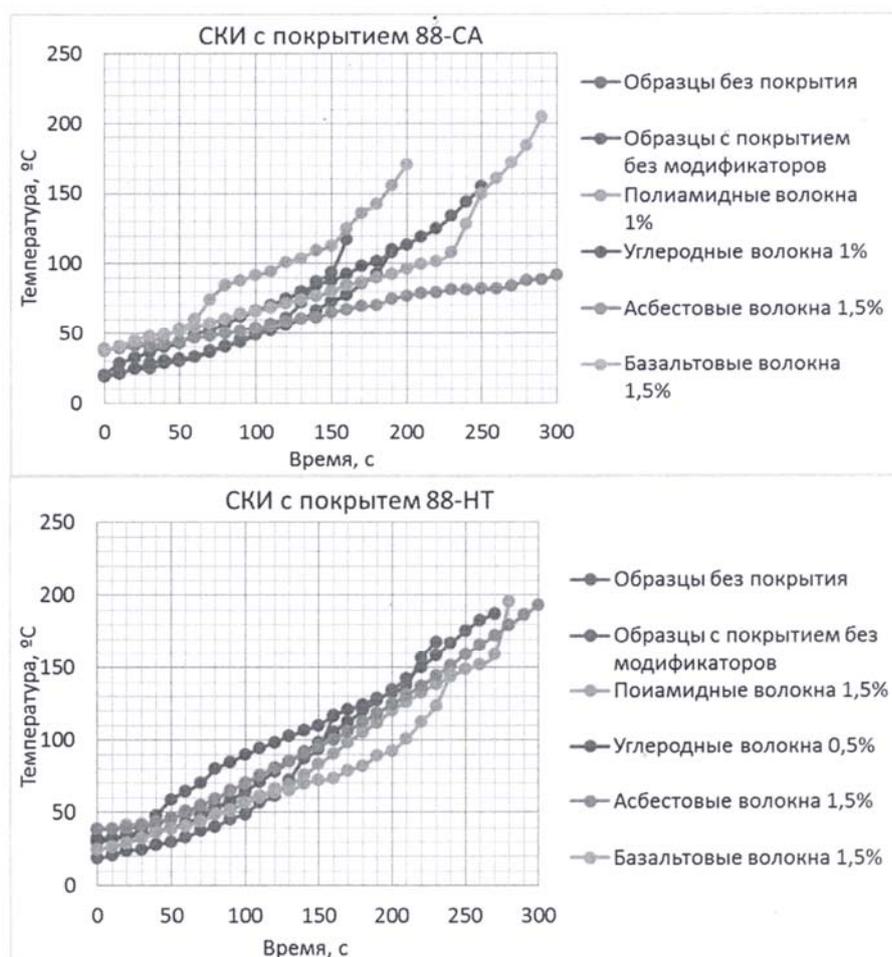


Рис. 2. Результаты испытаний покрытий на огнетеплозащитные свойства, нанесенные на подложку на основе СКИ-3

Таблица 3

Результаты испытаний покрытий на огнетеплозащитные свойства

Показатель	Время прогрева до предельного состояния, с	Время прогрева до 100 °С, с	Температура через 120 с, °С
88-НТ / 88-СА			
Без покрытия	160	152	61,3
С покрытием без наполнителя	230 / 190	125 / 182	98,5 / 56
Полиамидные волокна, 1 %	280 / 200	175 / 119	64 / 101,1
Углеродные волокна, 1 %	270 / 250	155 / 176	78 / 74,7
Базальтовые волокна, 1,5 %	240 / 290	207 / 215	66,2 / 71,3
Асбестовые волокна, 1,5 %	310 / 300	160 / 310	80,7 / 58,5

В результате проведенных исследований (табл. 3) было определено, что для состава 88-СА введение асбестовых волокон одновременно показало лучшие результаты как для адгезионных, так и для огнетеплозащитных свойств. Для состава 88-НТ по адгезионным показателям лучшими являются полиамидные волокна, которые, так же показали хорошие результаты по огнетеплозащитным свойствам.

Таким образом, введение волокнистых наполнителей в составы на основе полихлоропрена способствует не только увеличению адгезионных, но и огнетеплозащитных свойств покрытий на их основе, при защите эластомерных материалов от высокотемпературного воздействия.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. 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.

2. Пат. 2435805 РФ, МПК С 08 L 11/00. Клеевая композиция / Кейбал Н. А., Бондаренко С. Н., Каблов В. Ф., Ру-

денко К. Ю., Мунш Т. А. – Заявл. 17.06.2010; опубл. 10.12.2011, Бюл. № 34.

3. Пат. 2448997 РФ, МПК С 09 J 111/00. Клеевая композиция / Кейбал Н. А., Бондаренко С. Н., Каблов В. Ф., Руденко К. Ю. – Заявл. 17.06.2010; опубл. 27.04.2012, Бюл. № 12.

4. Кейбал, Н. А. Модификация эластичных клеевых составов и покрытий элементсодержащими промоторами адгезии: монография / В. Ф. Каблов, С. Н. Бондаренко, Н. А. Кейбал; ВПИ (филиал) ВолГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолГТУ, 2010. – 238 с.

#### REFERENCES

1. Rudenko, K. Yu. Modification of glue structures on the basis of polychloroprene fibrous fillers / K. Yu. Rudenko, N. A. Keybal, S. N. Bondarenko, V. F. Kablov // Glues. Sealants. Technologies. – 2011. – № 12. – Page 21–23.

2. Stalemate. 2435805 Russian Federation, MPK C 08 L 11/00. Glue composition / Keybal N. A., Bondarenko S. N., Kablov V. F., Rudenko K. Yu., Munsh T. A. – Zayavl. 17.06.2010; опубл. 10.12.2011, Bulletin № 34.

3. Stalemate. 2448997 Russian Federation, MPK C 09 J 111/00. Glue composition / Keybal N. A., Bondarenko S. N., Kablov V. F., Rudenko K. Yu. – Zayavl. 17.06.2010; опубл. 27.04.2012, Bulletin № 12.

4. Keybal, N. A. Modification of elastic glue structures and coverings elementsoderzhashchy promotors of adhesion: monograph / V. F. Kablov, S. N. Bondarenko, N. A. Keybal; VPI (branch) of VOLGTU. – Volgograd: IUNL to VOLGT, 2010. – 238 s.

*V. F. Kablov, N. A. Keybal, K. Y. Rudenko, A. A. Blinov, A. O. Motchenko*

#### INFLUENCE FIBROUS FILLERS OF ADHESION AND HEAT-SHIELDING PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS

**Volzhsky Polytechnical Institute (branch) of the  
Volgograd State Technical University, the city of Volzhsky, Russia**

**Abstract.** Conducted research on the influence of fibrous fillers adhesion and flame retardant properties compositions polychloroprene-based on rubber. It has been found that filling of different types of fiber greatly improves the adhesive and flame retardant properties compositions, which in turn can extend the application of this composition.

**Keywords:** filler, fiber, adhesion, compositions on polychloroprene-based, coating, flame retardant.

## CONTENTS

---

---

Предисловие к номеру.....	8
I. OLIGOMERS	
<i>Ivanenko S. Y., Lysenko S. N., Jakushev R. M.</i> SYNTHESIS OF POLYPROPYLENE OXIDE OLIGOMERES WITH MALEIMIDE TERMINAL GROUPS.....	9
<i>Bulgakov B. I., Popova M. N., Ushkov V. A., Solovieva E. V.</i> MODIFICATION PVC BY PHOSPHORUS-CONTAINING OLYGOESTERMETACRYLATE.....	12
<i>Kadykova Y. A., Lurye K. D.</i> POLIMERMATRICHNYE COMPOSITES BASED ON BASALT FIBERS OBTAINED BY METHOD OF POLYCONDENSATION FILLING.....	16
<i>Kichigina G. A., Kushch P. P., Kiryukhin D. P., Kuzina S. I., Mikhailov A. I.</i> KINETICS AND THE MECHANISM OF LOW-TEMPERATURE RADIATION SYNTHESIS OF TETRAFLUOROETHYLENE OLIGOMERS IN ACOHOLS.....	19
<i>Levkina N. L., Kononenko S. G.</i> CONTROL STRUCTURE MAGNITOPLASTOV AT THE SYNTHESIS STAGE BINDER.....	24
<i>Ergozhin E. E., Mukhitdinova B. A., Polimbetova G. S., Nikitina A. I., Borangaziyeva A. K., Tasmagambet A. T.</i> SYNTHESIS SULFUR-CONTAINING AMINOQUINOID OLIGOMERS TAKING INTO ACCOUNT POSITIONS OF GREEN CHEMISTRY.....	28
<i>Fadeeva N. V., Kurmaz S. V., Knerelman E. I., Davydova G. I.</i> THE FORMATION OF MESOPOROUS NETWORK COPOLYMERS OF N-VINILPYRROLIDONE WITH TRIETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYLATE. THE TEMPLATE APPROACH.....	31
<i>Tuzova S. Yu., Pestrikova A. A., Nikolaev A. Yu., Nikitin L. N.</i> A NEW ENVIRONMENTALLY FRIENDLY METHOD FOR PRODUCING WATER-REDISPERSIBLE OLIGOMERS.....	35
<i>Tuzova S. Yu., Nikolaev A. Yu., Nikitin L. N.</i> INFLUENCE OF THE POLYMER ON THE PROPERTIES OF THE REDISPERSIBLE PAINT.....	38
<i>Kozhaeva Z. T., Borukaev T. A.</i> INQUIRING INTO KINETICS AND INTENSITY OF POLYESTERIFICATION PROCESS OF ADIPIC ACID AND VARIOUS DIOLS.....	41
<i>Bukhryakova V. A., Lunina E. V., Milovidov V. N.</i> ACRYLAMIDE HYDROGEL AS CARRIER OF PROTECTIVE SUBSTANCES FOR PROTECTION OF AUTHENTICITY OF SECURITY PAPERS.....	44
<i>Beknazarov H. S.</i> RESEARCH OF ANTICORROSIVE PROPERTIES OF THE OLIGOMER INHIBITOR IKS-AEHG-1.....	47
<i>Senchikhin I. N., Zhavoronok E. S., Visotskii V. V., Urjupina O. Ya., Roldughin V. I.</i> MACROMOLECULES AGGREGATION IN THE MIXTURES OF DGEBA BASED AND ALIPHATIC EPOXY OLIGOMERS.....	50
<i>Zhavoronok E. S., Senchikhin I. N., Chalykh A. E., Roldughin V. I.</i> STRUCTURAL ORGANIZATION OF DIANE EPOXY OLIGOMERS WITH POLYGLYCIDYL ETHER OF OLIGOXYPROPYLENEPOLIOLES BINARY MIXTURES.....	54
<i>Zamuruev O. V., Petrovich O. M., Vovk A. I.</i> THE DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYMETHYLENE NAPHTHALENE SULFONATES.....	59
<i>Kulagina T. P., Kurmaz S. V., Vyaselev O. M., Karnaukh G. E., Sarmutkina A. S.</i> DETERMINATION OF STRUCTURE AND CORRELATION FUNCTION OF MOLECULAR MOBILITY IN BRANCHED POLYMETHYL METHACRYLATES STUDIED BY NMR.....	61
<i>Tselishchev Y. G., Senichev V. Y., Valtsifer V. A., Kiselkov D. M.</i> RHEOLOGICAL PROPERTIES OF OLIGOMER COMPOSITION AS INFLUENCED UPON BY DISPERSIVITY OF FILLER PARTICLES.....	64

<i>Rogovina S. Z., Aleksanyan K. V., Gorenberg A. Ya., Prut E. V.</i> INFLUENCE OF POLY(ETHYLENE GLYCOL) OLIGOMERS ON MECHANICAL PROPERTIES AND BIODEGRADABILITY OF COMPOSITIONS BASED ON PLA AND POLYSACCHARIDES.....	68
<i>Kablov V. F., Keibal N. A., Provotorova D. A., Mitchenko A. E.</i> APPLICATION OF PHOSPHORUS, BORON AND NITROGEN CONTAINING MODIFIER IN GLUING COMPOSITIONS BASED ON CHLORINE CONTAINING RUBBERS FOR IMPROVEMENT OF ADHESION CHARACTERISTICS.....	71
<i>Yakusheva D. E., Lysenko S. N., Borisova I. A., Karpunina T. I., Kiselkov D. M., Yakushev R. M.</i> POLYMER COATINGS ON MEDICAL POLYDIMETHYLSILOXANE DEVICES.....	75
<i>Kotova D. S., Zaharova N. A., Indeikin E. A.</i> INFLUENC OF MATTING ON THE OPTICAL PROPERTIES OF POWDER EPOXY-POLYESTER COATINGS.....	80
<i>Derevyanko D. I., Shelkovnikov V. V., Berezhnaya V. N., Loskutov V. A., Orlova N. A., Ogneva L. N., Mironnikov N. G., Korolkov V. P.</i> THERMOOPTICAL PROPERTIES OF HYBRID PHOTOPOLYMERIC MATERIAL BASED ON THIOL AND ACRYLATE OLIGOMERS. RECORDING OF DIFFRACTION MICROSTRUCTURE ON ITS BASE.....	82
<i>Tarankova O. A., Geraskina E. V., Kuznetsova Yu. L., Valetova N. B., Semenycheva L. L.</i> WASTE OF FISH PRODUCTION AS A SOURCE OF MARINE COLLAGEN HYDROLYZATE.....	85
<i>Vlasova N. P., Kostitsyn A. V., Indeykin E. A.</i> INFLUENCE OF THE NATURE OF THE CROSS-LINKING OLIGOMER ON HARDENING OF WATER DELUTED POLYESTER COMPOSITIONS.....	88
<i>Matkivskaya Yu. O., Chuhmanov E. P., Liogon'kaya T. I., Moikin A. A., Semenycheva L. L.</i> COPOLYMERS OF BUTYL ACRYLATE AND STYRENE AS VISCOSITY MODIFIERS OF DIOCTYL SEBACATE.....	92
<i>Mochalova E. N., Limarenko N. A., Galikhanov M. F., Deberdeev R. J.</i> INFLUENCE OF THE CONTENT OF THE CURING AGENT AND POLARIZATION ON THE HARDNESS OF COMPOSITES BASED OF EPOXYOLIGOMER DER-331.....	95
<i>Grishchenko V. K., Filipovich A. Yu., Brovko A. A., Bazaluk L. V., Shevchenko V. V.</i> THE VISCOELASTIC AND MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXYURETHANES OBTAINED BY EPOXY AND ALIPHATIC CYCLOCARBONATE OLIGOMERS.....	100
<i>Kablov V. F., Novopoltseva O. M., Keybal N. A., Kochetkov V. G., Kostenko N. V., Lapina A. G.</i> ELEMENTOORGANIC OLIGOMER MODIFIERS OF ELASTOMER COMPOSITION.....	103
<i>Kiryukhin A. M., Fedorova Z. D., Khisamutdinova O. Y., Spashchenko R. G.</i> THE POLYETHYLENE WAXES PRODUCED AT THE JSC GAZPROM NEFTEKHIMSALAVAT.....	106
<i>Shabunina N. A., Voronchikhin V. D., Ushmarin N. F.</i> DEVELOPMENT OF POLYMER-OLIGOMER COMPOSITES FOR USE IN HYDROCARBON ENVIRONMENTS.....	111
<i>Novakov I. A., Medvedev V. P., Murzin A. V., Davydova V. N., Barkauskajte A. Yu.</i> THE INFLUENCE OF THE CHAIN BRANCHING AGENT ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF DIENE-URETHANE ELASTOMERS.....	115
<i>Radchenko Ph. S., Ozerin A. S., Krotikova O. A.</i> SIZE CHARACTERISTICS DETERMINATION OF THE MACROMOLECULAR COILS OF POLYACRYLIC ACID, POLYETHYLENEIMINE AND THEIR COMPLEXES WITH SILVER IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS.....	121
<i>Chernyshova E. B., Tuzhikov O. I., Nevestenko M. A., Berezin A. S., Yudin V. E., Dobrovol'skaya I. P.</i> STUDY OF MODIFICATION OF CHITOSAN WITH LOW-MOLECULAR WEIGHT AND POLYMERIC ALDEHYDES.....	125

## II. POLYMER MATERIALS LOW FLAMMABILITY

<i>Kadykova Y. A., Ulegin S. V.</i> DIRECTIONAL CONTROL OF THE PROPERTIES OF A POSSIBLE DIRECTION.....	130
<i>Kablov V. F., Keybal N. A., Lobanov M. S., Garashchenko A. N., Plotnikov R. V.</i> ADHESION-ACTIVE THERMAL BARRIER COATING FOR PRODUCTS FROM FIBERGLASS.....	132
<i>Balakin V. M., Gallyamov A. A.</i> SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NITROGEN-PHOSPHORUS FLAME RETARDANTS BASED PRODUCTS AMINOLYSIS POLYURETHANES.....	135
<i>Kablov V. F., Keybal N. A.</i> SYNTHESIS AND USE PHOSPHORUS-BORON-NITROGEN-CONTAINING OLIGOMERS FOR IMPROVING FIRE THERMAL PROTECTIVE AND ADHESIVE PROPERTIES OF POLYMERIC MATERIALS.....	139
<i>Istomina T. S., Tiunova T. G., Jakushev R. M., Moskalev I. V.</i> FLAME RETARDANT AND HEAT SHIELDING MATERIALS BASED ON RUBBER-EPOXIDE MATRIX AND COAL-TAR PITCHES.....	148
<i>Kostromina N. V., Olikhova Yu. V., Osipchik V. S.</i> APPLICATION OF ALUMOSILICATE FILLER FOR INCREASING OF THE FIRE RESISTANCE OF POLYOLEFINS.....	151
<i>Musov I. V., Kuchmenova L. H., Khashirova S. Yu.</i> STUDY OF INFLUENCE OF INORGANIC FIRE RETARDANTS AND THEIR MIXTURES ON FIRE RESISTANCE OF POLYVINYLCHLORIDE PLASTICATES.....	154
<i>Utkin S. V., Semenova N. V., Kondratyev S. A.</i> PROBLEMS OF THE ASSESSMENT OF EFFICIENCY OF FIREPROOF COVERINGS FOR METAL DESIGNS.....	159
<i>Balakin V. M., Krasilnikova M. A.</i> AZOTFOSFORSODERZHASHCHY FIREPROOF STRUCTURES ON THE BASIS OF POLYETHYLENETEREPHTHALATE DESTRUCTION PRODUCTS ALIPHATIC DI- I POLYAMINES.....	162
<i>Bogdanova V. V., Kobets O. I.</i> STUDY OF APPROACHES TO REGULATION OF THE FIRE RETARDING EFFICIENCY OF SYNTHETIC NITROGEN-PHOSPHORUS INHIBITORS FOR WOOD AND PEAT.....	165
<i>Slitkov M. N., Kulkov A. A., Plotnikov V. I., Plotnikov R. V.</i> COATINGS FOR FIBERGLASS STRUCTURES PROVIDING COMBUSTIBILITY REDUCTION AND PROTECTION AGAINST REUSABLE HIGH-TEMPERATURE EFFECTS.....	171
<i>Kablov V. F., Zhivaev A. A., Keibal N. A., Krekaleva T. V., Belova A. M., Dyachenko V. S.</i> DEVELOPMENT OF THE FIRE-RESISTANT FILLED EPOXY COMPOSITES.....	173
<i>Nurkulov F. N., Djalilov A. T.</i> THE STUDY OF FIRE-RETARDANTS OLIGOMERIC AP-110 AND AP-120 FOR WOOD.....	175
<i>Kablov V. F., Keybal N. A., Rudenko K. Y., Blinov A. A., Motchenko A. O.</i> INFLUENCE FIBROUS FILLERS OF ADHESION AND HEAT-SHIELDING PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS.....	178
К сведению авторов.....	186

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 (ВолГТУ)  
Телефон: гл. редактор – (8442) 24-80-00  
**E-mail:** president@vstu.ru

---

Темплан 2015 г. Поз. № 88ж. Подписано в печать 27.10.2015 г. Формат 60 x 84 1/8.  
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл.-печ. л. 21,85. Уч.-изд. л. 21,50.  
Тираж 150 экз. Заказ №  
Оригинал-макет и электронная версия подготовлены РИО ИУНЛ ВолГТУ  
400005, г. Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28, корп. 7.  
Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолГТУ  
400005, г. Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28, корп. 7.

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*

Авдонькин, Ф. Н. Активизация самостоятельной работы студентов / Ф. Н. Авдонькин // Методы совершенствования учебно-воспитательного процесса в вузе : межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1984. – С. 3-5.

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.