

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

Редакционная коллегия:

Байбурин В. Б., д-р физ.-мат. наук, проф., академик РАЕН, засл. деятель науки РФ, Саратовский государственный технический университет (г. Саратов, Россия)
Безъязычный В. Ф., д-р техн. наук, проф., Рыбинский государственный авиационный технический университет им. П. А. Соловьева (г. Рыбинск, Россия)
Бодров В. Н., д-р, проф., Университет прикладных наук (г. Берлин, Германия)
Бребельс А., PhD, доцент факультета инженерных наук университета г. Левена (г. Левен, Бельгия)
Буренин А. А., чл.-корр. РАН, Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН (г. Комсомольск-на-Амуре, Россия)
Голованчиков А. Б., д-р. техн. наук, проф. ВолгГТУ
Гринберг Б. А., д-р физ.-мат. наук, Институт физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург, Россия)
Гуревич Л. М., д-р техн. наук, 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)
Королев А. В., д-р техн. наук, проф., Саратовский государственный технический университет (г. Саратов, Россия)
Кузьмин С. В., д-р техн. наук, проф. ВолгГТУ
Куряев А. А., д-р физ.-мат. наук, проф., Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (БГУИР, г. Минск, Республика Беларусь)
Лысак В. И., академик РАН, засл. деятель науки РФ, д-р техн. наук, проф. ВолгГТУ
Марков В. А., д-р техн. наук, проф., Московский государственный технический университет МГТУ им. Н. Э. Баумана (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)
Шарипов В. М., д-р техн. наук, проф., Московский государственный технический университет (МАМИ, г. Москва, Россия)
Шаховская Л. С., д-р экон. наук, проф. ВолгГТУ
Шеин А. Г., д-р физ.-мат. наук, проф. ВолгГТУ
Щербаков М. В., д-р техн. 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

№ 4 (199)
Май
2017

УЧРЕДИТЕЛЬ:

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

Адрес редакции:

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

E-mail: president@vstu.ru

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

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

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

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

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

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

Head Editor of the scientific journal “Izvestiya VSTU”:

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

Editorial board:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

IZVESTIA



VOLGOGRAD STATE TECHNICAL
UNIVERSITY

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

Editorial board:

Head Editor

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

International index of the journal
ISSN 1990-5297.

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

Scientific journal

Published since January 2004

12 times a year

№ 4 (199)
May
2017

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

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

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

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

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

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Андреев Д. С. 21, 43, 47
Аникеева С. В. 62
Арисова В. Н. 75
Бабкин В. А. 21, 43, 47
Березин А. С. 94
Бондаренко С. Н. 70
Бочкарев Е. С. 75
Брунилин Р. В. 7
Буравов Б. А. 75
Вершигора Г. К. 83
Волкова Э. В. 7
Вострикова О. В. 20
Гаджиев Р. Б. 75
Голованчиков А. Б. 98
Губанов А. Н. 90
Ежова К. А. 83
Журавлева В. А. 94
Заиков Г. Е. 21, 47
Заправдина Д. М. 83, 86
Зотов Ю. Л. 83, 86, 90, 98
Зотова Н. Ю. 86
Игнатов А. В. 43, 47
Каблов В. Ф. 70, 102
Каменева И. Ю. 16
Кассова Т. Ю. 28
Кейбал Н. А. 70
Князев А. П. 47
Коннова Е. А. 94
Корчагина Т. К. 28, 31, 62
Кочетков В. Г. 102
Крутилин А. А. 47
Крюков А. Е. 94
Крюкова Д. А. 102
Латышова С. Е. 34, 38
Лебедев Н. Г. 21
Лобасенко В. С. 28, 31, 62
Лященко А. К. 54
Медников С. В. 65
Мещеряков А. В. 70
Мирошниченко А. В. 20
Новаков И. А. 7
Новопольцева О. М. 102
Овчарова В. А. 43
Ольшанский О. В. 65
Орлинсон Б. С. 7
Панов А. О. 34, 38
Плетнева М. Ю. 34, 38
Попов Ю. В. 28, 31, 34, 38, 62
Потаёнок Е. А. 7
Пристансков А. А. 43
Рахимов А. И. 16, 20, 21, 43, 47
Рахимова Н. А. 21, 43, 47
Савельев Е. Н. 7
Синюк М. В. 31
Смирнова Н. В. 94
Степанов Г. В. 94
Тараканов Д. П. 7
Тарасов Е. А. 21
Тужиков О. И. 75, 94
Тужиков О. О. 65, 75
Федунов Р. Г. 21
Филимонова З. А. 54
Фролова А. С. 90
Хужаяров Д. Н. 70
Цыбулько Н. О. 70
Чернова О. И. 102
Чернышова Е. Б. 94
Шолдан И. А. 98

СОДЕРЖАНИЕ

Часть I. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

<i>Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Савельев Е. Н., Брунилин Р. В., Потаёнок Е. А., Волкова Э. В., Тараканов Д. П.</i> Каркасные диамины – перспективные мономеры для поликонденсационных полимеров.....	7
<i>Рахимов А.И., Каменева И.Ю.</i> Особенности дифторкарбонилирования производных тиюрацила.....	16
<i>Рахимов А. И., Мирошниченко А. В., Вострикова О. В.</i> Особенности полифторалкилирования фенолов полифторалкилхлорсульфитами.....	20
<i>Бабкин В. А., Андреев Д. С., Тарасов Е. А., Федунцов Р. Г., Лебедев Н. Г., Заиков Г. Е., Рахимов А. И., Рахимова Н. А.</i> Квантово-химическое моделирование 1,12-бензперилена, 2,3 бензперилена и перилена в рамках молекулярной нелинейной модели графена методом MNDO.....	21
<i>Попов Ю. В., Корчагина Т. К., Лобасенко В. С., Кассова Т. Ю.</i> Синтез биологически активных гетероциклических соединений, содержащих дифенилоксидный фрагмент.....	28
<i>Попов Ю. В., Корчагина Т. К., Лобасенко В. С., Синюк М. В.</i> Синтез N-замещенных амидразонов, содержащих фрагмент дифенилоксида.....	31
<i>Попов Ю. В., Латышова С. Е., Панов А. О., Плетнева М.Ю.</i> Изучение реакции гидрирования бензонитрила в присутствии гетерогенного никелевого катализатора.....	34
<i>Попов Ю. В., Латышова С. Е., Панов А. О., Плетнева М.Ю.</i> Газофазное гидрирование карбонитрилов в присутствии никелевого катализатора, нанесенного на подложку.....	38
<i>Бабкин В. А., Андреев Д. С., Игнатов А. В., Овчарова В. А., Пристансков А. А., Рахимов А. И., Рахимова Н. А.</i> Потенциальная поверхность взаимодействия протона и мономера катионной полимеризации 1-метил-4-винилциклогексана.....	43
<i>Бабкин В. А., Андреев Д. С., Игнатов А. В., Князев А. П., Крутилин А. А., Рахимов А. И., Рахимова Н. А., Заиков Г. Е.</i> Потенциальная поверхность взаимодействия аквакомплекса метилэтилалюминийхлорида с n-этилстиролом.....	47
<i>Филимонова З. А., Лященко А. К.</i> Комплексная диэлектрическая проницаемость и время релаксации растворов нитратов калия и натрия в формамиде.....	54
<i>Попов Ю. В., Корчагина Т. К., Лобасенко В. С., Анисеева С. В.</i> Синтез новых эфиров N-замещенной-3-феноксифенилкарбоксоимидовой кислоты.....	62
Часть II. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ	
<i>Медников С. В., Тужиков О. О., Ольшанский О. В.</i> Химическая коррозия эластомерных материалов в условиях плоского напряженного состояния как фазовый переход.....	65
<i>Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., [Бондаренко С. Н.], Хужаяров Д. Н., Цыбулько Н. О., Мещеряков А. В.</i> Получение углеродных наполнителей для полимерных материалов методом пиролиза ПВС волокон.....	70

<i>Тужиков О. О., Гаджиев Р. Б., Буравов Б. А., Бочкарев Е. С., Арисова В. Н., Тужиков О. И.</i> Влияние температуры синтеза на структуру и свойства силикатов переходных металлов.....	75
<i>Зотов Ю. Л., Заправдина Д. М., Вершигора Г. К., Ежова К. А.</i> Композиция солей стеариновой кислоты с эффектом синергизма по термостабилизации для поливинилхлорида.....	83
<i>Зотов Ю. Л., Заправдина Д. М., Зотова Н. Ю.</i> Многофункциональные добавки на основе глицерина для переработки поливинилхлорида в пластикаты.....	86
<i>Зотов Ю. Л., Фролова А. С., Губанов А. Н.</i> Аэробное каталитическое окисление гексадекана для получения многофункциональных добавок для переработки поливинилхлорида.....	90
<i>Чернышова Е. Б., Журавлева В. А., Коннова Е. А., Степанов Г. В., Березин А. С., Тужиков О. И., Крюков А. Е., Смирнова Н. В.</i> Гидрофильно-гидрофобные биопленки на основе хитозана.....	94
<i>Шолдан И. А., Голованчиков А. Б., Зотов Ю. Л.</i> Моделирование процесса термического пиролиза 1,2-дихлорэтана с целью получения хлористого винила.....	98
<i>Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Кочетков В. Г., Крюкова Д. А., Чернова О. И.</i> Исследование теплозащитных материалов, содержащих микроволокнистый алюмосиликатный наполнитель.....	102

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 547.471; 543.51; 54.03

*И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Е. Н. Савельев, Р. В. Брунилин,
Е. А. Потаенкова, Э. В. Волкова, Д. П. Тараканов*

КАРКАСНЫЕ ДИАМИНЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: phanchem@vstu.ru

Исследованы закономерности синтеза полиимидов на основе каркасных диаминов и изучены их свойства. Показано, что гидролитическая устойчивость полиимидов на основе алициклических диаминов значительно выше, чем для полностью ароматических полиимидов на основе ароматических диаминов.

Ключевые слова: адмантансодержащие диамины, бицикросодержащие диамина, полиимиды, гидролитическая устойчивость.

Первые промышленные полиимиды появились на рынке в 60-х годах прошлого века и с тех пор прочно заняли свое место среди других термостойких полимеров. Однако современная промышленность помимо высокой термостойкости, физико-механических и диэлектрических свойств предъявляет к полиимидным материалам ряд новых требований. В частности, новые материалы должны обладать повышенной химической стойкостью, растворимостью в органических растворителях, в том числе низкокипящих, хорошими оптическими свойствами и т. д. В связи с этим поиск новых мономерных структур и синтез на их основе полимеров с улучшенными характеристиками по-прежнему остается актуальным. Одним из направлений модификации ароматических полиимидов является использование для их получения мономеров, содержащих алициклические фрагменты.

Для синтеза полиимидов, содержащих алициклические фрагменты, обычно используют диангидриды различных алициклических тетракарбонных кислот, либо соответствующие диамины.

Использование алициклических диангидридов позволяет получать полиимиды с такими ценными свойствами, как прозрачность, низкие значения диэлектрической постоянной, растворимость в органических растворителях при сохранении на достаточно высоком уровне термоокислительной стабильности [1–10]. Однако реакционная способность таких соединений зачастую ниже ароматических аналогов, что затрудняет получение на их основе высокомолекулярных продуктов.

В связи с этим нами был выбран другой подход к созданию новых полиимидных материалов – использование для их синтеза каркасных диаминов.

Данное сообщение является итогом многолетних работ по разработке методов синтеза алицикросодержащих диаминов и исследованию свойств поликонденсационных полимеров, полученных на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на приборе Varian Mercury-300 ВВ, (300,73 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт – ГМДС.

© Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Савельев Е. Н., Брунилин Р. В., Потаенкова Е. А., Волкова Э. В., Тараканов Д. П., 2017

* Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-13-00100 «Структурные аналоги бромантана и хлодантана с измененной конформационной подвижностью – потенциальные адаптогены: синтез и биологическая активность» с использованием оборудования ЦКП ФХМИ ФГБОУ ВО ВолГТУ и инженерингового центра на базе ФГБОУ ВО ВолГТУ.

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

Вязкость разбавленных растворов полиимидов измеряли в вискозиметре ВПЖ-2 при 25 ± 0.1 °С. Диаметр капилляра 0.56 мм.

Динамический термогравиметрический анализ образцов полимеров проводили на дериватографе «Q-1000» (МOM), скорость подъема температуры 10 град/мин, навеска образца – 70–100 мг.

Предел прочности при растяжении (σ_p) и относительное удлинение (ε_p) полимерных пленок исследовали на разрывной машине H5KS (фирма Tinius Olsen). Базовая длина пленок – 20 мм, ширина – 8,1 мм, толщина 15–20 мкм. Скорость растяжения – 20 мм/мин. Результаты испытаний – среднее арифметическое из пяти измерений.

Синтез мономеров

4-[3-(Амино)трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дек-1-ил]анилин (**2a**), 4-[3-(аминометил)трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дек-1-ил]анилин (**2b**) и 4-[3-(2-аминоэтил)трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дек-1-ил]анилин (**2c**) получали по методике [11]

4-[3-(3-Аминопропил)трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дек-1-ил]анилин (**2d**) получали по методике [12].

3-[(2-Аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилин (**3c**) и 4-[(2-аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилин (**3d**) получали по методике [13].

2-Амино-3-(3-аминофенил)бицикло[2.2.1]гептан (**3a**) и 2-амино-3-(4-аминофенил)бицикло[2.2.1]гептан (**3b**) получали аналогично.

2-Амино-3-(3-аминофенил) бицикло[2.2.1]гептан (**3a**) $T_{кип} = 170 - 172$ °С (532 Па). Масс-спектр, m/e ($I_{отн.}$): 202 (M^+ ; 100 %), 185 (41 %), 173 (40 %), 157 (21 %); 144 (27 %); 107 (41 %); 106 (27 %), 70 (16 %); 65 (14 %); 56 (33 %).

2-Амино-3-(4-аминофенил) бицикло[2.2.1]гептан (**3b**) $T_{кип} = 178 - 180$ °С (532 Па). Масс-спектр, m/e ($I_{отн.}$): 202 (M^+ 47 %), 185 (17 %), 144 (100 %), 56 (5 %); 170 (5 %); 159 (7 %); 158 (40 %), 144 (6 %); 130 (4 %); 106 (13 %).

Синтез полиимидов методом одностадийной высокотемпературной полициклизации в растворе (общая методика)

В реактор емкостью 10 мл, снабженный барботером для подвода инертного газа и гидрозатвором, загружают реагирующие вещества в строго эквимолярных соотношениях и рас-

считанное количество растворителя (концентрация мономеров 0.2–0.8 моль/л). Реакционную массу нагревают в течение 1 часа от 20 до 185–195 °С, непрерывно продувая инертным газом для отвода реакционной воды, и выдерживают в этих условиях еще 12 часов. Затем после охлаждения реакционную массу растворяют в небольшом количестве хлороформа и высаживают полимер в ацетон, выпавший осадок полиимида отфильтровывают, промывают ацетоном, сушат, пересаживают из хлороформа.

Синтез полиимидов двухстадийным методом (общая методика)

В реактор емкостью 50 мл с перемешивающим устройством загружают соответствующий амин, рассчитанное количество растворителя (концентрация мономеров 13 % масс.). При температуре 10–15 °С порциями при перемешивании добавляют эквимолярное количество диангирида в течение 20–35 минут. Реакционную массу перемешивают в этих условиях в течение 1 часа. Затем полученный вязкий раствор полиамидокислоты (ПАК) фильтруют, выдерживают в вакууме (8–10 кПа) в течение двух-трех часов для удаления воздушных пузырьков. Полученный таким образом лак выливают на стеклянную подложку, помещают в вакуумный сушильный шкаф, в котором в течение 30 минут поднимают температуру от 20 до 90 °С при вакууме 2–3 кПа и выдерживают в этих условиях в течение 1 часа. Затем при атмосферном давлении повышают температуру до 250–275 °С (в течение 1 часа) и выдерживают в этих условиях 0,5 часа.

Изучение гидролитической устойчивости полиимидов (общая методика)

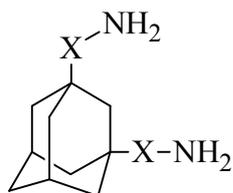
Гидролиз порошков растворимых полиимидов и сополиимидов проводили в воде при температуре 180 °С. В ампулу из термостойкого стекла объемом 30 см³ загружали 0.1 г порошка полимера, с известной величиной $\eta_{пр}$, и 10 мл дистиллированной воды. Ампулу запаивали и термостатировали в изотермических условиях необходимое время. Затем ампулу вскрывали, полимер отфильтровывали, промывали ацетоном, сушили и определяли $\eta_{пр}$ после гидролиза в симм-тетрахлорэтаноле.

Исследование гидролитической устойчивости нерастворимых сополиимидов проводили при экспозиции полимерных пленок в 5 %-ном растворе NaOH при 25 °С по относительному

изменению механических свойств пленок при растяжении (σ_p и ϵ_p).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в Волгоградском государственном техническом университете (ВолгГТУ) были разработаны методы синтеза симметричных адамантансодержащих диаминов следующей структуры:



1 a-d

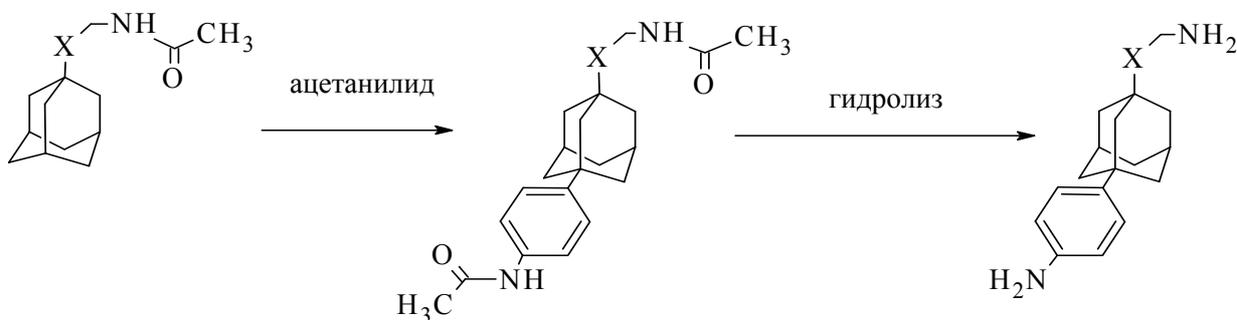
где X: а) отсутствует; б) $-\text{CH}_2-$; в) $-\text{C}_2\text{H}_4-$; д) $p\text{-C}_6\text{H}_4-$.

На основе данных диаминов методом высокотемпературной полициклизации в растворе по методике [14] были получены полиимиды с повышенной гидролитической устойчивостью и достаточно высокой молекулярной массой ($\eta_{\text{вр}}$ до 0.89 дл/г), растворимые в нитробензоле, трикрезоле, хлороформе, симм-тетрахлорэтане [15]. В то же время термостойкость таких полимеров была заметно ниже, чем полностью

ароматических. Кроме этого, проведение поликонденсации диаминов **1a-c** с диангидами ароматических тетракарбоновых кислот в условиях двухстадийной схемы синтеза полиимидов осложнялось протеканием побочной реакции солеобразования между карбоксильными группами образующихся полиамидокислот и аминогруппами исходных диаминов. В связи с этим большинство полиамидокислот, синтезированных на основе этих диаминов в N-метил-2-пирролидоне или диметилформамиде, обладали небольшой молекулярной массой. Это обстоятельство является основной причиной невозможности получения по двухстадийной схеме таких полиимидов.

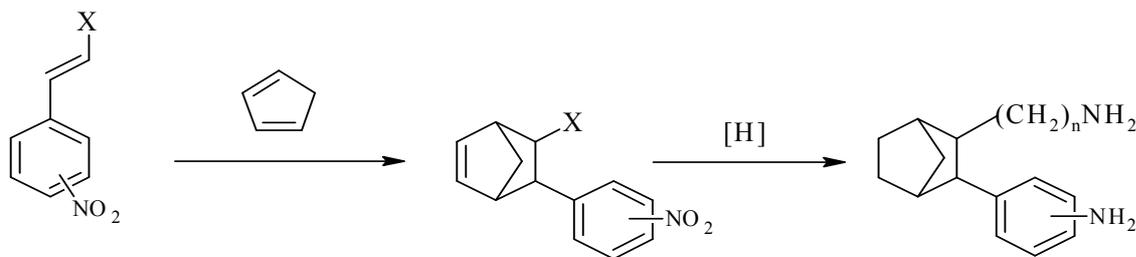
Для эффективного подавления побочной реакции солеобразования нами было предложено использовать в качестве исходных соединений каркасные диамины, имеющие в своей структуре две аминогруппы, существенно различающиеся по реакционной способности. Это должно было, на наш взгляд, обеспечить возможность реализации двухстадийной схемы синтеза алициклосодержащих полиимидов.

Нами были разработаны схемы синтеза ряда адамантансодержащих и бициклических диаминов несимметричной структуры:



2 a-d

где X: а) отсутствует; б) $-\text{CH}_2-$; в) $-\text{C}_2\text{H}_4-$; д) C_3H_6- .



3 a-d

где X: NO_2 или CN; 3a) $n = 0$; 3-NH₂; 3b) $n = 0$; 4-NH₂; 3c) $n = 1$; 3-NH₂; 3d) $n = 1$; 4-NH₂.

Строение и чистота всех полученных соединений подтверждены методами ЯМР- и масс-спектрологии

Таким образом, полученные нами диамины имеют высокоосновную алифатическую или алициклическую группу, которая должна обеспечить высокую реакционную способность таких диаминов в реакциях поликонденсации и менее основную ароматическую аминогруппы, что может способствовать снижению доли побочной реакции солеобразования в процессе синтеза полиамидокислот.

Таблица 1

Основность ($pK_a^{BH^+}$) адамантансодержащих и бициклических диаминов в нитрометане

№ соединения	$pK_{a_1}^{BH^+}$	$pK_{a_2}^{BH^+}$
2a	16,0	9,4
2b	16,3	9,9
2c	16,9	10,1
3a	15,8	9,1
3b	16,0	9,0
3c	16,8	9,9
3d	16,8	9,9
4	9,97	8,64

С целью прогнозирования реакционной способности полученных диаминов в процессе поликонденсации нами были определены их константы ионизации нитрометане методом по

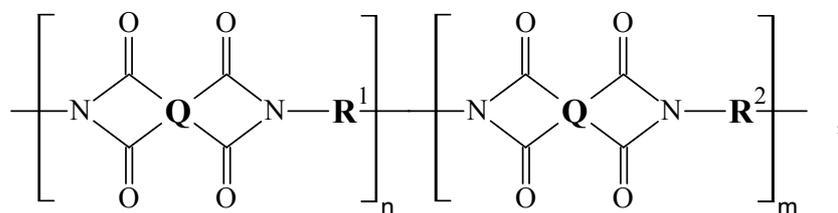
тенциометрического титрования. Результаты представлены в табл. 1. Для сравнения также приведены константы ионизации для диаминодифенилового эфира (4), взятые из работы [16].

Для всех исследованных алициклосоодержащих диаминов значения $pK_{a_1}^{BH^+}$ изменяются от 15,8 до 16,9, причем более высокой основностью обладают диамины, у которых аминогруппа и алициклический фрагмент разделены метиленовым или этиленовым мостиком. Значения $pK_{a_2}^{BH^+}$ лежат в интервале 9,0–10,1.

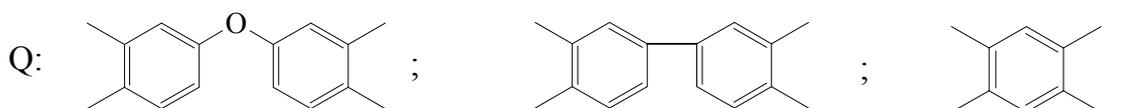
Таким образом, исследованные диамины являются достаточно сильными основаниями в нитрометане. Это позволяет предположить их высокую реакционную способность в реакциях образования полиамидокислот.

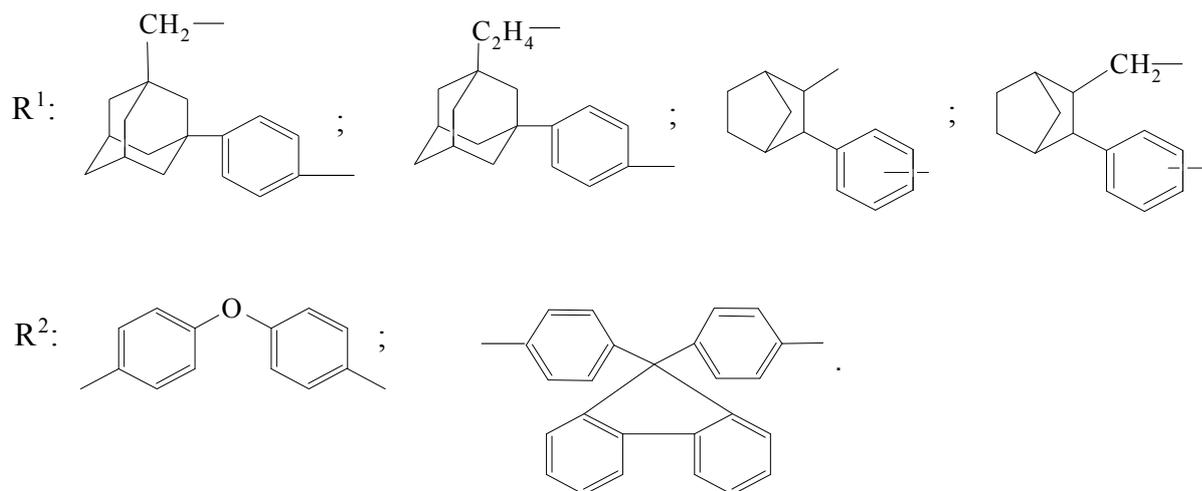
Несимметричные алициклосоодержащие диамины по своей реакционной способности в реакциях образования полиимидов должны существенно превосходить полностью ароматические диамины. В то же время близкие значения $pK_{a_2}^{BH^+}$, исследованных диаминов и $pK_a^{BH^+}$ ароматического диамина 4, подтверждают возможность подавления побочной реакции солеобразования. Это, в свою очередь, должно обеспечить возможность получения на основе таких диаминов (со)полиимидов с высокими молекулярными массами, а следовательно, обладающих комплексом высоких эксплуатационных показателей.

На основе несимметричных каркасных диаминов нами были получены новые (со)полиимиды следующей общей формулы:



где $n = 0 \div 100$ % (мольн.), $m = 100 \div 0$ % (мольн.);





Методом одностадийной высокотемпературной полициклизации в растворе были получены полимеры на основе диангидридов 3,4,3',4'-тетракарбоксифенилоксида (ДФО) и 3,4,3',4'-тетракарбоксокси-1,1'-дифенила (ДФ), а также 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена (5)

В качестве растворителя в синтезе полимеров использовали м-крезол. Химическое строение полученных полиимидов подтверждали данными ИК-спектроскопии.

Условия синтеза и некоторые свойства синтезированных нами растворимых (со)полиимидов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Некоторые свойства растворимых (со)полиимидов на основе диангидрида ДФО

Исходные диамины, % мол.	Концентрация реагентов, моль/л ^а	$\eta_{пр}$ 0.5% растворов полимеров, дл/г ^б	Относительное изменение $\eta_{пр} / \eta_{пр.исх}$ после гидролиза ^б		Температура уменьшения массы ^в	
			6 ч	12 ч	$t_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$t_{30\%}, ^\circ\text{C}$
2	3	4	5	6	7	8
2b, 100	0.60	0.90	0.97	0.81	380	500
2b, 80	0.60	0.83	—	—	—	—
2b, 50	0.60	0.76	0.89	0.68	—	—
2b, 100	0.60	0.64	0.83	0.61	—	—
2с, 100	0.60	0.87	1	1	380	490
2с, 80	0.60	0.83	—	—	—	—
2с, 50	0.60	0.77	0.93	0.79	—	—
2с, 20	0.60	0.72	0.84	0.65	—	—
3а, 100	0.80	0.57	0.58	0.39	410	480
3а, 80	0.76	0.40	0.73	—	420	510
3а, 60	0.72	0.51	0.75	—	445	555
3а, 40	0.60	0.40	0.76	—	450	560
3а, 20	0.64	0.51	0.79	—	490	580
3b, 100	0.80	0.44	0.55	0.32	410	500
3b, 80	0.76	0.40	0.63	—	420	510
3b, 60	0.72	0.40	0.71	—	440	560
3b, 40	0.60	0.41	0.74	—	450	560
3b, 20	0.64	0.40	0.78	—	480	580
3с, 100	0.45	0.45	1	0.95	410	480

Окончание табл. 2

Исходные диамины, % мол.	Концентрация реагентов, моль/л ^а	$\eta_{пр}$ 0.5% растворов полимеров, дл/г ^б	Относительное изменение $\eta_{пр}/\eta_{пр.исх}$ после гидролиза ^б		Температура уменьшения массы ^в	
			6 ч	12 ч	$t_5\%$, °C	$t_{30\%}$, °C
2	3	4	5	6	7	8
3с, 80	0.45	0.42	0.93	0,78	420	520
3с, 60	0.50	0.44	0.90	0.71	430	540
3с, 40	0.55	0.48	0.83	0.67	450	550
3с, 20	0.60	0.45	0.80	0.64	490	570
3d, 100	0.45	0.40	1	0.91	400	460
3d, 80	0.45	0.41	0.99	0.90	410	510
3d, 60	0.45	0.45	0.95	0.85	430	520
3d, 40	0.50	0.42	0.88	0.75	440	540
3d, 20	0.60	0.44	0.81	0.71	480	560
АФ, 100 ^г	0.60	0.62	0.80 (0.79)	0.57 (0.50)	500	580

Пр и м е ч а н и я : ^а – концентрацию мономеров изменяли в зависимости от содержания 9,9-бис-(4-аминофенил) флуорена; ^б – $\eta_{пр}$ определяли в симм-тетрахлорэтаноле при 25 ± 0.1 °C;

^в – по данным ТГА на воздухе, скорость подъема температуры 10 град/мин, навеска образца – 70–100 мг; ^г – для сравнения.

Зависимость приведенной вязкости образующихся полимеров от концентрации исходных соединений, как правило, носит экстремальный характер за исключением полиимидов на основе диаминов **3a** и **3b**. Максимальная приведенная вязкость наблюдается при концентрации исходных соединений указанной в табл. 1. В случае диаминов **3a** и **3b**, у которых аминогруппа непосредственно связана с бициклическим фрагментом, полимеры с высокой приведенной вязкостью получают только при высоких концентрациях исходных мономеров ($C > 0.6$ моль/л). Однако при этом одновременно наблюдается образование нерастворимых гелеобразных продуктов и, как следствие, существенное снижение выхода растворимых полимеров. Следует отметить, что при использовании в качестве сомономера диангирида ДФ максимум $\eta_{пр}$ получаемых полимеров сдвинут в область меньших концентраций, что связано с меньшей растворимостью полиимидов на основе диангирида ДФ, по сравнению с аналогичными полимерами на основе диангирида ДФО.

Нами было проведено исследование гидролитической устойчивости полученных алициклических полиимидов.

Гидролитическую устойчивость синтезированных полимеров исследовали в условиях их деструкции под действием перегретого пара в гетерогенных условиях и оценивали по относительному изменению величин приведенной вязкости этих полимеров.

Наименьшей устойчивостью к гидролизу обладают полиимиды и сополиимиды на основе бициклических диаминов **3a** и **3b**, у которых аминогруппа непосредственно связана с алициклическим фрагментом. На наш взгляд, это может быть связано с наличием дефектных звеньев в структуре полимеров, а также с недостаточной экранирующей способностью такого бициклического фрагмента.

Введение метиленового мостика между аминогруппой и алициклическим фрагментом, существенно увеличивает подвижность этого фрагмента в полиимиде на их основе, что обеспечивает возможность экранирования карбонильных группировок имидных циклов гидрофобным фрагментом. Это приводит к повышению гидролитической устойчивости таких полимеров. Как видно из представленных данных, по своей гидролитической устойчивости полиимиды на основе каркасных диаминов существенно превосходят полностью ароматический полиимид на основе ароматического диамина

Термоокислительную устойчивость синтезированных полиимидов оценивали термогравиметрическим методом по температуре 5 % и 30 %-ной потери массы образца.

Наличие в структуре полиимидов алициклических фрагментов приводит к закономерному снижению термоокислительной устойчивости полиимидов, по сравнению с полностью ароматическим полиимидом на основе диамина **5**. Тем не менее, термостойкость полученных по-

лиимидов находится на достаточно высоком уровне, причем по термостойкости полиимиды на основе бициклических **3a-d** и адамантансодержащих **2b-c** диаминов сопоставимы друг с другом. Использование диангирида ДФ для синтеза полиимидов на основе каркасных диаминов позволяет повысить термостойкость полимеров примерно на 50–70 °С.

Была изучена возможность использования каркасных диаминов для химической модификации полиимидов, получаемых двухстадийным методом. Модификацию полиимидов проводили на стадии синтеза полиамидокислот (ПАК). В качестве исходных соединений использовали диангидриды пиромеллитовой кислоты (ПМДА), ДФО, каркасные диамины **2b-c**, **3d** и ароматический диамин **4**. Некоторые свойства ряда полученных полиимидных пленок представлены в табл. 3.

Анализ полученных данных показывает, что введение в структуру полиимидов фрагментов несимметричных каркасных диаминов снижает

приведенную вязкость образующихся ПАК, что в некоторой степени сказывается и на физико-механических свойствах получаемых полиимидных пленок. Тем не менее, в ряде случаев, физико-механические свойства полученных пленок остаются на достаточно высоком уровне и превосходят сополиимиды на основе симметричных адамантиленалифатических диаминов. Это подтверждает наше предположение о снижении доли побочной реакции солеобразования в процессе синтеза полиамидокислот при использовании каркасных диаминов несимметричного строения.

Термостойкость полученных полиимидных пленок остается на достаточно высоком уровне, хотя и несколько ниже, чем для полностью ароматических полиимидов.

Нами была изучена гидролитическая устойчивость полученных пленок. Устойчивость к гидролизу оценивали по изменению физико-механических свойств после их экспозиции в 5 %-ном растворе NaOH. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Таблица 3

Некоторые свойства (со)полиимидов на основе диангирида ПМДА, 4,4'-диаминодифенилоксида и каркасных диаминов

Диамин, % мол.	$\eta_{пр}$, дл/г ^a	σ_p , МПа	ϵ_p , %	Потеря массы на воздухе, % при температуре, К ^б				Остаточные значения $\sigma_p(\epsilon_p)$ после гидролиза, % от исходной ^в	
				673	723	773	873	Продолжительность экспозиции, сутки	
								1	2
3d, 10	2.90	101	45	3	5	10	55	–	–
3d, 20	2.58	98	40	3	7	14	57	72(83)	55(22)
3d, 30	1.78	83	33	3	7	15	57	90(89)	70(39)
2b, 20	2.40 ^в	98 ^в	35 ^в	0	8	20	55	60(57)	10(24)
2b, 50	1.75	93	30	3	9	21	60	112(91)	73(56)
2b, 80	1.24	89	26	4	10	23	63	125(122)	88(84)
2c, 20	2.60	117	40	0	3	12	45	101(96)	55(48)
2c, 50	1.79	100	40	0.5	4	15	50	102(102)	105(102)
2c, 80	1.46	96	40	2	9	23	57	100(112)	96(111)
2c, 100	1.34	92	37	3	11	26	61	101(114)	101(113)
4, 100	4.00	117	45	0	3	8	43	40(38)	0(0)
1c, 20	1.18	70	22	3	8	21	61	105(100)	100(100)

Примечания: ^a – 0.5 %-ных растворов ПАК в ДМФА при 25±0.1 °С; ^б – по данным ТГА на воздухе, скорость подъема температуры 10 град/мин., навеска образца – 70-100 мг;

^в – после экспозиции в 5 %-ном растворе NaOH при 25±0.1° С; ^г – для сравнения.

Полученные данные показывают, что алициклосоодержащие полиимиды и сополиимиды по гидролитической устойчивости значительно превосходят полностью ароматические полиимиды. Так, после выдерживания аналога про-

мышленного полиимида ПМ в 5 %-ном растворе NaOH в течение суток остаточные значения прочности при растяжении и относительного удлинения составили около 40 % от исходных. Полное разрушение ароматического полиимида

ПМ наблюдалось через двое суток выдерживания в указанных условиях. В случае алицикло-содержащих (со)полиимидов, через двое суток экспозиции в указанных условиях, остаточные значения составляют от 10 до 101 % в зависимости от природы и содержания каркасного диамина. Повышенная гидролитическая устойчивость алицикло-содержащих полиимидов обусловлена как существенным электронодонорным влиянием алкилениалициклических фрагментов макромолекул, так и затрудненной диффузией агентов к реакционным центрам вследствие их экранирования объемным гидроробным фрагментом.

Следует отметить, что в случае адамантан-содержащих (со)полиимидных пленок на начальном этапе щелочного гидролиза может наблюдаться их упрочнение. Это может быть связано с разблокированием некоторой части функциональных групп и вовлечением их в процесс поликонденсации, а также с удалением низкомолекулярных фракций и устранением поверхностных дефектов на полимерных пленках.

Одной из основных областей промышленного применения полиимидных материалов, является их использование в качестве термостойких диэлектриков. В связи с этим для оценки диэлектрических свойств, нами был определен тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) полученных полиимидных пленок. Значения $\text{tg}\delta$ для алицикло-содержащих сополиимидов и полностью ароматического полиимиды, взятого для сравнения, близки друг к другу и составляют 0.002–0.0026. Кроме этого, значения $\text{tg}\delta$ для полученных (со)полиимидов мало зависят от частоты приложенного напряжения (в интервале от 100 до 100000 Гц) и температуры (интервале от 25 до 200 °С). Следовательно, полученные алицикло-содержащие сополиимиды с большой долей вероятности могут быть использованы в качестве диэлектрических материалов.

Таким образом, (со)полиимиды на основе несимметричных каркасных диаминов характеризуются повышенной гидролитической устойчивостью, по сравнению с традиционными ароматическими полиимидами, при сохранении на высоком уровне физико-механических и термических свойств. В связи с этим каркасные диамины несимметричной структуры можно рассматривать как перспективные мономеры для синтеза новых полиимидных материалов с улучшенным комплексом эксплуатационных характеристик. Полиимиды на основе (2-ами-

нометилбицикло[2.2.1]гептан-3-ил)анилинов (**3, c-d**) по ряду характеристик, несколько уступают полиимидам на основе 4-[3-(2-аминоэтил)трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дек-1-ил]анилина (**2c**), но превосходят аналогичные полимеры на основе 4-[3-(аминометил)трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дек-1-ил]анилина (**2b**). Это позволяет, в некоторых случаях, с успехом заменить дорогостоящие адамантансодержащие диамины более доступными бициклическими.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Matsumoto, T.* Soluble and colorless polyimides from bicycle[2.2.2]octane-2,3,5,6-tetracarboxylic-2,3:5,6-dianhydride / T. Matsumoto, T. Kutosaki // *Macromolecules*. – 1997. – № 30. – P. 993-1000.
2. *Alvarado, M.* Characterization of high-performance polyimides containing the bicyclo[2.2.2]oct-7-ene ring system / M. Alvarado, I. I. Harruna // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. – 2005. – № 10. – P. 15-26.
3. *Matsumoto, T.* Alicyclic polyimides based on bicyclo[2.2.1]heptanes-2,3,5,6-tetracarboxylic 2,3:5,6-dianhydrides / T. Matsumoto, Sh. Kawabata, R. Takahashi // *High Performance Polymers*. – 2006. – № 18. – P. 719-726.
4. Structure-property relationships for partially aliphatic polyimides / S. V. Kumar [etc.] // *Journal of Polymer Research*. – 2011. – Vol. 18. – P. 1111-1117.
5. Effect of unsymmetrical spiro dianhydride structure on properties of fully aliphatic polyimides / H. Yu [etc.] // *High Performance Polymers*. – 2012. – Vol. 24, № 5. – P. 418-424.
6. Organosoluble semi-alicyclic polyimides derived from 3,4-dicarboxy-1,2,3,4-tetrahydro-6-tert-butyl-1-naphthalene succinic dianhydride and aromatic diamines: Synthesis, characterization and thermal degradation investigation / Y.-z. Guo [etc.] // *Progress in Organic Coatings*. – 2013. – Vol. 76. – P. 768-777.
7. Origin of dielectric response and conductivity of some alicyclic polyimides / S. Ioan [etc.] // *Polymer Engineering and Science*. – 2013. – Vol. 53, № 6. – P. 1253-1281.
8. Pat. 5026823 USA, UPC C08G 69/26, C08G 69/42, C08G 63/00. Alicyclic polyimides and a process for making the same / J. D. Summers, T. O. Jeanes ; assignee the Dow Chemical Company. – № 07/406677 ; filed 12.09.1989 ; published 25.06.1991.
9. Pat. 6100365 USA, UPC C08G 73/10, C08G 69/28, C08L 79/08. Soluble polyimide resin, process for preparing the same, and polyimide resin solution composition / T. Matsumoto, T. Kurosaki, S. Irie, M. Kudo, Y. Ito, M. Kaneko. – № 09/125852 ; filed 12.04.1999 ; published 08.08.2000.
10. Pat. 7906611 B2 USA, UPC C08G 73/10, 528/310, 528/335, 528/322. Polyamic acid and polyimide / H. Suzuki, T. Tamura, K. Ohmori ; assignee Nissan Chemical Industries, Ltd. – № 12/295705 ; filed 28.02.2007 ; published 15.03.2011.
11. *Новаков, И. А.* Синтез и исследование свойств ариладамантилсодержащих диаминов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Т. Ю. Симакова // *Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов* : сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1994. – С. 30–35.
12. *Новаков, И. А.* Синтез и исследование новых жирноароматических адамантансодержащих диаминов: [обзор] / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Е. Н. Савельев, Р. В. Брунилин // *Успехи в нефтехимическом синтезе по-*

лифункциональных ароматических соединений. Сер. Панорама современной химии России: сб. обзорных статей. – М.: Химия, 2005. – С. 291–310.

13. Пат. 2405766 РФ, МПК С 07 С 209/36, С 07 С 209/48, С 07 С 211/49. Способ получения производных 2-(аминометил)-3-фенил-бицикло[2.2.1]гептанов / И. А. Новаков, Е. А. Потаенкова, Е. Н. Савельев, С. А. Гуцол, Е. Н. Савельев, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова, М. Б. Навроцкий, С. А. Гуцол; ГОУ ВПО ВолгГТУ. – 2010.

14. О кинетике образования полиимидов высокотемпературной полициклизацией / З. В. Герасченко, Я. С. Выгодский, Г. Л. Слонимский и др. // Высокомолек. соед., А. – 1973. – Т. 15. – № 8. – С. 1718–1730.

15. Коршак, В. В. Синтез и свойства адамантансодержащих растворимых полиимидов. Высокомолекулярные соединения / В. В. Коршак, С. С. Новиков, С. В. Виноградова, А. П. Хардин, Я. С. Выгодский, И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, С. С. Радченко. – Б. – 1979. – Т. 21. – № 4. – С. 248–252.

16. Стил, Д. К. Мономеры для поликонденсации / Д. К. Стил, Т. В. Кемпбелл ; пер. с англ. под ред. В. В. Коршака. – М. : Мир, 1976. – 632 с.

REFERENCES

1. *Matsumoto, T.* Soluble and colorless polyimides from bicyclo[2.2.2]octane-2,3,5,6-tetracarboxylic-2,3:5,6-dianhydride / T. Matsumoto, T. Kutosaki // *Macromolecules*. – 1997. – № 30. – P. 993-1000.

2. *Alvarado, M.* Characterization of high-performance polyimides containing the bicyclo[2.2.2]oct-7-ene ring system / M. Alvarado, I. I. Harruna // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. – 2005. – № 10. – P. 15-26.

3. *Matsumoto, T.* Alicyclic polyimides based on bicyclo[2.2.1]heptanes-2,3,5,6-tetracarboxylic 2,3:5,6-dianhydrides / T. Matsumoto, Sh. Kawabata, R. Takahashi // *High Performance Polymers*. – 2006. – № 18. – P. 719-726.

4. Structure-property relationships for partially aliphatic polyimides / S. V. Kumar [etc.] // *Journal of Polymer Research*. – 2011. – Vol. 18. – P. 1111-1117.

5. Effect of unsymmetrical spiro dianhydride structure on properties of fully aliphatic polyimides / H. Yu [etc.] // *High Performance Polymers*. – 2012. – Vol. 24, № 5. – P. 418-424.

6. Organosoluble semi-alicyclic polyimides derived from 3,4-dicarboxy-1,2,3,4-tetrahydro-6-tert-butyl-1-naphthalene succinic dianhydride and aromatic diamines: Synthesis, character-

ization and thermal degradation investigation / Y.-z. Guo [etc.] // *Progress in Organic Coatings*. – 2013. – Vol. 76. – P. 768-777.

7. Origin of dielectric response and conductivity of some alicyclic polyimides / S. Ioan [etc.] // *Polymer Engineering and Science*. – 2013. – Vol. 53, № 6. – P. 1253-1281.

8. Pat. 5026823 USA, UPC C08G 69/26, C08G 69/42, C08G 63/00. Alicyclic polyimides and a process for making the same / J. D. Summers, T. O. Jeanes ; assignee the Dow Chemical Company. – № 07/406677 ; filed 12.09.1989 ; published 25.06.1991.

9. Pat. 6100365 USA, UPC C08G 73/10, C08G 69/28, C08L 79/08. Soluble polyimide resin, process for preparing the same, and polyimide resin solution composition / T. Matsumoto, T. Kurosaki, S. Irie, M. Kudo, Y. Ito, M. Kaneko. – № 09/125852 ; filed 12.04.1999 ; published 08.08.2000.

10. Pat. 7906611 B2 USA, UPC C08G 73/10, 528/310, 528/335, 528/322. Polyamic acid and polyimide / H. Suzuki, T. Tamura, K. Ohmori ; assignee Nissan Chemical Industries, Ltd. – № 12/295705 ; filed 28.02.2007 ; published 15.03.2011.

11. Sintez i issledovanie svoystv ariladamantilsoderzhashchih diaminov / I. A. Novakov, B. S. Orlinson, T. Yu. Simakova // *Himiya i tehnologiya elementoorganicheskikh monomeroi i polimernykh materialov: sb. nauch. tr. / VolgGTU*. – Volgograd, 1994. – S. 30-35.

12. Sintez i issledovanie novykh zhirnoaromaticheskikh adamantansoderzhashchih diaminov: [obzor] / I.A. Novakov, B.S. Orlinson, E.N. Savelev, R.V. Brunilin // *Uspehi v neftehimicheskom sinteze polifunktsionalnykh aromaticheskikh soedineniy. Ser. Panorama sovremennoy himii Rossii: sb. obzornykh statey*. – М.: Himiya, 2005. – С. 291-310.

13. Пат. 2405766 РФ, МПК С 07 С 209/36, С 07 С 209/48, С 07 С 211/49. Способ получения производных 2-(аминометил)-3-фенил-бицикло[2.2.1]гептанов / И. А. Новаков, Е. А. Потаенкова, Е. Н. Савельев, С. А. Гуцол, Е. Н. Савельев, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова, М. Б. Навроцкий, С. А. Гуцол; ГОУ ВПО ВолгГТУ. – 2010.

14. О кинетике образования полиимидов высокотемпературной полициклизацией / Герасченко З. В., Выгодский Я. С., Слонимский Г. Л. и др. // *Высокомолек. соед., А*. – 1973. – Т. 15. – № 8. – С. 1718 – 1730.

15. *V.V. Korshak, S.S. Novikov, S.V. Vinogradova, A.P. Hardin, Ya.S. Vyigodskiy, I.A. Novakov, B.S. Orlinson, S.S. Radchenko* Sintez i svoystva adamantansoderzhashchih rastvorimykh poliimidov. *Высокомолекулярные соединения*, Б.-1979.-Т.21.-№4.-с.248-252.

16. *Stil, D. K.* Monomery dlya polikondensatsii / D. K. Stil, T. V. Kempbell. *Per. s angl. pod red. V. V. Korshaka* – М.: Мир, 1976. – 632 с.

*I. A. Novakov, B. S. Orlinson, E. N. Saveliev, R. V. Brunilin,
E. A. Potayonkova, E. V. Volkova, D. P. Tarakanov*

CAGE DIAMINES – PERSPECTIVE MONOMERS FOR POLYCONDENSATION POLYMERS

Volgograd State Technical University

Abstract. Some aspects of synthesis of the polyimides based on the cage diamines are investigated and their properties are studied. It is shown that the hydrolytic stability of the polyimides based on the alicyclic diamines is significantly higher, than it is for the completely aromatic polyimides based on the aromatic diamines.

Keywords: adamantane-containing diamines, bicyclic-containing diamines, polyimides, hydrolytic stability.

УДК 547.837¹116.057

А. И. Рахимов, И. Ю. Каменева

ОСОБЕННОСТИ ДИФТОРКАРБОНИЛИРОВАНИЯ
ПРОИЗВОДНЫХ ТИОУРАЦИЛА

Волгоградский государственный технический университет

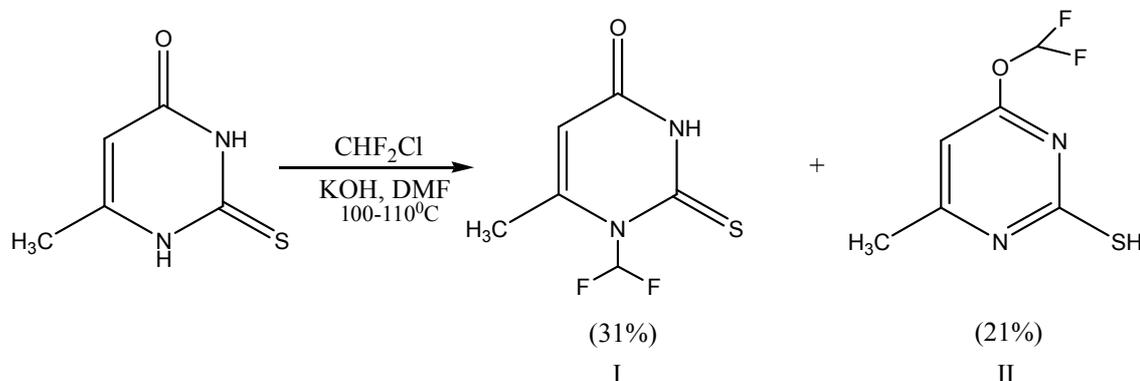
E-mail: organic@vstu.ru

Исследовано дифторметилирование синглетным дифторкарбеном (генерировали *in situ* действием на дифторхлорметан гидроксида калия в диметилформамиде) производных тиобарбитуровой кислоты с получением производных 2-тиоксодигидропиримидин-4,6 (1Н,5Н)-дионов.

Ключевые слова: 6-метилурацил, тиобарбитуровая кислота, дифторкарбен, тиоурацил.

Реакция дифторметилирования 6-метил-2-тиоксо-2,3-дигидропиримидин-4(1Н)-она дифторхлорметаном проводилась в жестких условиях в среде безводного диметилформамида (ДМФА) при 100–110 °С. Необходимый для проведения этой реакции дифторкарбен был получен *in situ*

по реакции дифтор(хлор)метана с КОН в безводном ДМФА. Было установлено, что в этих условиях реакция идет по двум направлениям – с образованием 1-(дифторметил)-6-метил-2-тиоксо-2,3-дигидропиримидин-(1Н)-она (I) и 4-(дифторметокси)-6-метил-2-пиримидинтиола (II) [1-14]:



Реакция взаимодействия 6-метил-2-тиоурацила с синглетным дифторкарбеном, генерированным в результате щелочного сольволиза дифтор-(хлор)метана, была выбрана нами в качестве модельной для изучения основных закономерностей данного процесса. По выходам продуктов O- и N-дифторметилирования определялось оптимальное время подачи дифтор(хлор)метана в раствор исходного соединения, соотношение 6-метил-2-тиоурацила и гидроксида калия – компонента источника дифторкарбена, присутствие водоотнимающего агента оксида кальция. Было установлено, что оптимальное время проведения реакции 20–25 мин, дальнейшее дифторметилирование приводит к снижению выхода продуктов реакции. Это можно объяснить тем, что если образование дифторкарбена происходит на поверхности основания в системе твердое основание – органическая фаза, то образующийся в результате ге-

нерирования дифторкарбена хлорид калия блокирует поверхность твердого основания, что обуславливает торможение химической реакции. Если карбен генерируется в объеме органической фазы, то образующаяся вода способствует обновлению поверхности, но возможен щелочной гидролиз продуктов дифторметилирования, который также снижает выход. Молекулы воды являются хорошими ловушками дифторкарбена, в результате этой конкурентной реакции образуются оксид углерода (II) и формиат-анион. Была предпринята попытка исключить воду в реакционной системе введением водоотнимающего агента – оксида кальция. Найдено, что присутствие CaO не влияет на выход продуктов. При увеличении соотношения 6-метил-2-тиоурацил: КОН более чем в 5 раз наблюдается сильный разогрев реакционной смеси, что сопровождается осмолением реакционной массы.

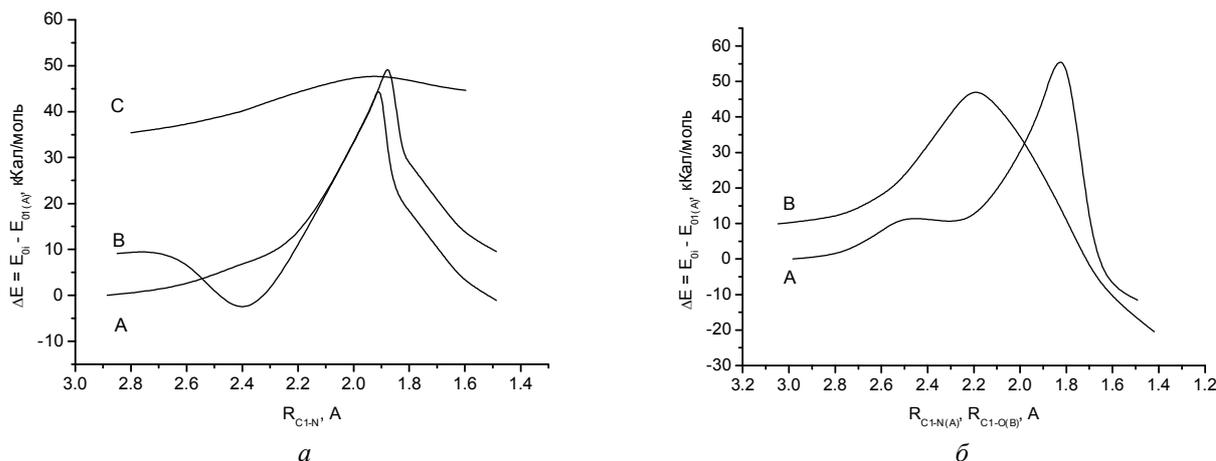


Схема внедрения дифторкарбена:
а – по связи N-H; б – по связи O-H

Локальный энергетический минимум на кривой В соответствует переходному трехцентровому состоянию. Индекс А связан с атакой синглетного дифторкарбена $\uparrow\downarrow\text{CF}_2$ по связи $\text{N}^3\text{-H}$, а индекс В – со связью O-H (см. рисунок б).

Результаты расчета показывают, что энергетический барьер реакции внедрения дифторкарбена по связи $\text{N}^1\text{-H}$ не превышает 198 кДж/моль. Когда частица дифторкарбена внедряется по связи O-H, энергетический барьер не превышает 181 кДж/моль, а продукты реакции характеризуются меньшим значением полной энергии, чем реагенты. Таким образом, наиболее реакционноспособными центрами молекулы 6-метил-2-тиоурацила являются атом кислорода и атом азота в 1-положение гетероцикла, что согласуется с результатами эксперимента.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимов, А. И. Синтез 1-дифторметил-2-тион-6-метил-4(3Н)-пиримидинона и 4-дифторметокси-6-метил-2(1Н)-пиримидинтиона / А. И. Рахимов, И. Ю. Каменева // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 3). – С. 43–45.
2. Рахимов, А. И. Синтез производных 6-метил-2-тиоурацила / А. И. Рахимов, Е. С. Титова, И. Ю. Каменева // Новые химические технологии: производство и применение: сб. ст. VIII Междунар. науч.-практ. конф., август 2006 г. / Пенз. гос. ун-т и др. – Пенза, 2006. – С. 75–76.
3. Рахимов, А. И. Реакция дифторкарбена с 2(1Н)-тион-6-метил-4(3Н)-пиримидином / А. И. Рахимов, И. Ю. Каменева, Р. Г. Федун, С. В. Кудашев // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 4). – С. 80–83.
4. Каменева, И. Ю. Синтез 4-дифторметокси-6-метил-2(1Н)-алкилтио-4(3Н)-пиримидинов / И. Ю. Каменева, М. Б. Навроцкий, А. И. Рахимов // Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании. 2007: сб. науч. тр. по матер. Междунар. науч.-практ. конф., 15-25 дек. 2007 г. Т.18 / Одес. нац. морской ун-т [и др.]. – Одесса, 2007. – С. 61–62.
5. Reaction of singlet difluorocarbene with 6-methylpyrimidin-4(3H)-one derivatives / А.И. Рахимов, И.Ю. Каменева, М.Б. Навроцкий, Е.С. Титова, С.В. Кудашев // Russian Journal of General Chemistry. - 2008. - Vol. 78, № 5. - С. 971-972.- Англ.
6. Исследование взаимодействия синглетного дифторкарбена с производными 6-метилпиримидин-4(3Н)-она / А. И. Рахимов, И. Ю. Каменева, М. Б. Навроцкий, Е. С. Титова, С. В. Кудашев // Журнал общей химии. – 2008. – Т. 78, вып. 5. – С. 828–829.
7. Рахимов, А. И. Difluoromethylation of 6-methyl-2-thioxo-2,3-dihydropyrimidin-4(1H)-one with chlorodifluoromethane / А. И. Рахимов, И. Ю. Каменева // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2009. – Vol. 45, № 6. – С. 955–956.- Англ.
8. Рахимов, А. И. Дифторметилирование 6-метил-2-тиоксо-2,3-дигидро-4(1Н)-пиримидинона дифторхлорметаном / А. И. Рахимов, И. Ю. Каменева // Журнал органической химии. – 2009. – Т. 45, вып. 6. – С. 967–968.
9. Рахимов, А. И. Реакции дифторкарбена с тиопиримидинами / А. И. Рахимов, И. Ю. Каменева, С. А. Авдеев // Новые направления в химии гетероциклических соединений : матер. междунар. конф. (Кисловодск, 3–8 мая 2009). – Кисловодск, 2009. – С. 418.
10. Каменева, И. Ю. Дифторметилирование алкил(арил)производных 2-тиоурацила / И. Ю. Каменева, С. А. Авдеев, Л. Л. Брунилина // III международная конференция «Химия гетероциклических соединений», посвященная 95-летию со дня рождения профессора Алексея Николаевича Коста, Москва, 18–21 окт. 2010 г. : сб. тез. Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 2010. – С. С–96.
11. Рахимов, А. И. О-дифторметилирование 2-(алкилсульфанил)-6-метилпиримидин-3(4Н)-онов / А. И. Рахимов, И. Ю. Каменева, Ширин М. И. Тутанджи // Известия ВолгГТУ.: межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 57–60.
12. Synthesis and mechanism of formation of 5-benzylidene-2-thioxo-2,3-dihydro-(1H,5H)-pyrimidine-4,6-diones dif-

luoromethoxy derivatives / A.I. Rakhimov, I.YU. Kameneva, S.A. Avdeev, P.G. Fedunov // Russian Journal of General Chemistry. - 2011. - Vol. 81, № 2. - С. 415-419. - Англ.

13. *Ракхимов, А. И.* Синтез и диформетилирование 2-[п-(1-адамантил)бензил]сульфанил-6-метилпиримидин-4(3Н)-она / А. И. Ракхимов, Е. С. Титова, И. Ю. Каменева, Р. Н. Саклаков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 60–63.

14. *Ракхимов, А. И.* Синтез и механизм образования диформетоксипроизводных 5-бензилиден-2-тиоксо-2,3-дигидропиримидин-4,6(1Н,5Н)-дионов / А. И. Ракхимов, И. Ю. Каменева, С. А. Авдеев, Р. Г. Федунов // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81, вып. 2. – С. 317–321.

REFERENCES

1. *Rakhimov, A.I.* Synthesis of 1-difluoromethyl-2-thione-6-methyl-4 (3H) -pyrimidinone and 4-difluoromethoxy-6-methyl-2 (1H) -pyrimidinethione. Rakhimov, I.Yu. Kamenev // Izv. VolgGTU. Ser. Chemistry and technology of element-organic monomers and polymeric materials: interuniversity. Sat. Sci. Art. VolgGTU. - Volgograd, 2006. - Вып.3, №1. - P. 43-45.

2. *Rakhimov, A.I.* Синтез производных 6-метил-2-тиоурасила / A.I. Rakhimov, Ye.S. Titova, I.YU. Kameneva // Novyye khimicheskiye tekhnologii: proizvodstvo i primeniye: sb. st. VIII Mezhdunar. nauch.-prakt. konf., avgust 2006 g. / Penz. gos. un-t i dr. - Penza, 2006. - С. 75-76.

3. Реакция диформетилкарбена с 2(1N)-тио-6-метил-4(3N)-пиримидиноном / A.I. Rakhimov, I.YU. Kameneva, R.G. Fedunov, S.V. Kudashev // Izv. VolgGTU. Seriya "Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov": mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. - Volgograd, 2007. - Vyp.4, №5. С.80-83.

4. *Kameneva, I.YU.* Синтез 4-диформетокси-6-метил-2(1N)-алкилтио-4(3N)-пиримидинов / I.YU. Kameneva, M.B. Navrotsky, A.I. Rakhimov // Sovremennyye problemy i puti ikh resheniya v nauke, transporte, proizvodstve i obrazovanii' 2007: sb. nauch. tr. po mater. mezhdunar. nauch.-prakt. konf., 15-25 dek. 2007 g. T.18/ Odes. nats. morskoy un-t [i dr.]-Odessa, 2007.-S.61-62.

5. Reaction of singlet difluorocarbene with 6-methylpyrimidin-4(3 H)-one derivatives / A.I. Rakhimov, I.YU. Kameneva, M.B. Navrotsky, Ye.S. Titova, S.V. Kudashev // Russian Journal of General Chemistry. - 2008. - Vol. 78, № 5. - С. 971-972.- Англ.

6. Issledovaniye vzaimodeystviya singletnogo diformkarbena s proizvodnymi 6-metilpirimidin-4(3N)-ona / A.I. Rakhimov, I.YU. Kameneva, M.B. Navrotsky, Ye.S. Titova, S.V. Kudashev // Zhurnal obshchey khimii. - 2008. - T. 78, vyp. 5. - С.828-829.

7. *Rakhimov, A.I.* Difluoromethylation of 6-methyl-2-thio-2,3-dihydropyrimidin-4(1H)-one with chlorodifluoromethane / A.I. Rakhimov, I.YU. Kameneva // Russian Journal of Organic Chemistry. - 2009. - Vol. 45, № 6. - С. 955-956.- Англ.

8. *Rakhimov, A.I.* Diformetilirovaniye 6-metil-2-tiokso-2,3-digidro-4(1N)-pirimidinona diformkhlormetanom / A.I. Rakhimov, I.YU. Kameneva // Zhurnal organicheskoy khimii. - 2009. - T. 45, vyp. 6. - С. 967-968.

9. *Rakhimov, A.I.* Reaktsii diformkarbena s tiopirimidinami / A.I. Rakhimov, I.YU. Kameneva, S.A. Avdeyev // Novyye napravleniya v khimii geterotsiklicheskikh soedineniy : mater. mezhdunar. konf. (Kislovodsk, 3-8 maya 2009). – Kislovodsk, 2009.С.418.

10. *Kameneva, I.YU.* Diformetilirovaniye alkil(aril)produzodnykh 2-tiouratsila / I.YU. Kameneva, S.A. Avdeyev, L.L. Brunilina // III mezhdunarodnaya konferentsiya "Khimiya geterotsiklicheskikh soedineniy", posvyashchonnaya 95-letiyu so dnya rozhdeniya professora Aleksey Nikolayevicha Kosta, Moskva, 18-21 okt. 2010 g. : sb. tez. / Khimicheskii fakul'tet MGU im. M.V. Lomonosova, 2010. - С. S-96.

11. *Rakhimov, A.I.* O-diformetilirovaniye 2-(alkilsul'fanil)-6-metilpirimidin-3(4N)-onov / A.I. Rakhimov, I.YU. Kameneva, Shirin M.I. Tutandzhi // Izvestiya VolgGTU. Seriya «Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov». Vyp. 7 : mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. - Volgograd, 2010. №2. С.57-60.

12. Synthesis and mechanism of formation of 5-benzylidene-2-thio-2,3-dihydro-(1H,5H)-pyrimidine-4,6-diones difluoromethoxy derivatives / A.I. Rakhimov, I.YU. Kameneva, S.A. Avdeyev, R.G. Fedunov // Russian Journal of General Chemistry. - 2011. - Vol. 81, № 2. - С. 415-419. - Англ.

13. Синтез и диформетилирование 2-[п-(1-адамантил)бензил]сульфанил-6-метилпиримидин-4(3Н)-она / А.И. Ракхимов, Ye.S. Titova, I.YU. Kameneva, R.N. Saklavov // Izv. VolgGTU. Seriya "Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov". Vyp. 8 : mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. Volgograd, 2011. №2.-С.60-63.

14. Синтез и механизм образования диформетоксипроизводных 5-бензилиден-2-тиоксо-2,3-дигидропиримидин-4,6(1Н,5Н)-дионов / А.И. Ракхимов, I.YU. Kameneva, S.A. Avdeyev, R.G. Fedunov // Zhurnal obshchey khimii. - 2011. - Т. 81, vyp. 2. - С. 317-321.

A. I. Rakhimov, I. Y. Kameneva

SPECIALTY OF DIFLUOROCARBOXILATION FOR TIO-URACYL COMPOUNDS

Volgograd State Technical University

Abstract. It is investigated the difluorocarbene (generating in situ from difluorochloromethane and KOH in dimethylformamide solutions) on thiobarbituric acids compounds with obtaining of 2-thiooxodihydroxypyrimidine-4,6-(1H,5H) dions.

Keywords: 6-methyluracil, thiobarbituric acid, difluorocarbene, thiouracil

УДК 547.26'122.05

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

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИФТОРАЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ
ПОЛИФТОРАЛКИЛХЛОРСУЛЬФИТАМИ

Волгоградский государственный технический университет

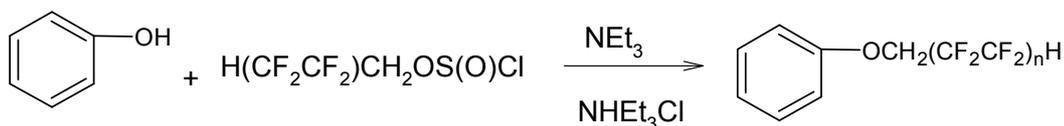
E-mail: organic@vstu.ru

Исследовано полифторалкилирование полифторалкилхлорсульфитами фенолов в присутствии триэтиламина и установлена возможность синтеза С-полифторалкилфенолов и О-полифторалкиловых эфиров.

Ключевые слова: фенол, полифторалкилхлорсульфит, триэтиламин, полифторалкилфенол, полифторалкиловый эфир фенола.

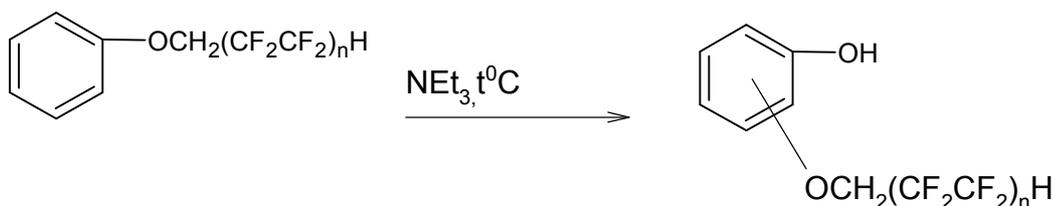
Известно, что полифторалкилхлорсульфиты являются эффективными полифторалкилирующими агентами для алифатических и циклических спиртов [1, 2]. В данной работе рассмотрена возможность полифторалкилирования фенолов полифторалкилхлорсульфитами. В от-

личие от известного метода [3], было установлено, что возможно алкилирование как в ароматическое кольцо, так и по гидроксильной группе. Так, при проведении реакции в пентане или гексане выделен только один продукт – полифторалкиловый эфир фенола:



В случае проведения реакции в хлороформе кроме эфира был выделен еще один продукт, имеющий более высокую температуру и дающий фиолетовую окраску с хлоридом железа (III). Мы предположили, что это продукт пере-

группировки полифторалкильной группы эфира в ядро бензола (такая перегруппировка известна для алкилфениловых эфиров и протекает в присутствии хлорида алюминия или хлорида цинка):



Свойства полученных веществ приведены в таблице.

Свойства полученных веществ

Продукт реакции	$T_{\text{кп}}^{\text{мм.рт.ст.}}$ °C/мм.рт.ст.	d_4^{20}	n_D^{20}
PhOCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	53/3	1,4378	1,3705
PhOCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H	110/4	1,5760	1,4050
<i>o</i> -HO-Ph-CH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H	130/4	1,5618	1,4130

Строение полученных веществ подтверждено методами ИК-, ПМР-спектроскопии.

В ИК-спектрах полифторированных эфиров для системы связей С-О-С характерна интенсивная узкая полоса в области 1370–1150 см⁻¹, метиленовые и метильные группы проявляются в области 2880–2980 см⁻¹.

ПМР-спектры полифторированных эфиров характеризуются наличием триплета триплетов в области 5,8–6,1 м.д., соответствующего протону группы CF₂H, триплета в области 4,2–4,5 м.д. (сигнал протонов метиленовой группы) и мультиплета в области 6,8–7,4 м.д. (протоны бензольного кольца), в спектре 2-(1,1,5-тригидроперфтопентил)фенола сигнал протона гидроксильной группы - триплет в области 1,22 м.д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры веществ снимали на приборе Spekord – M82. Спектры ЯМР ^1H регистрировались на приборе Mercury-300, рабочая частота 300 МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Для синтеза были использованы полифторированные спирты-теломеры, фенол, триэтиламин, все реактивы квалификации «хч». В качестве растворителей использовали хлороформ, гексан, пентан. Растворители для синтезов очищали обычными методами [4].

4.94 г (0.052 моль) фенола смешали с 5.3 г (0.052 моль) триэтиламина в 20 мл хлороформа, охладили до $-5\text{ }^\circ\text{C}$ и, поддерживая температуру, порциями добавляли раствор 16.5 г (0.052 моль) 1,1,5-тригидроперфторпентилхлорсульфита в 15 мл хлороформа. После смешения реагентов температуру реакционной смеси повышали до $20\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали 5 часов. Растворитель отогнали, выпавшую соль – гидрохлорид триэтиламина, отделяли фильтрованием, продукты перегоняли в вакууме. Получили 2.89 г 17.9 % 1-фенокси-1,1,5-тригидроперфторпента-

на и 4.39 г, 27.2 % 2-(1,1,5-тригидроперфторпентил)фенола.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимов, А. И. Новый метод синтеза полифторированных простых эфиров / А. И. Рахимов, А. В. Налесная, О. В. Вострикова // ЖОХ. – 2004. – Т. 74, вып. 4. – С. 693–694.
2. Рахимов, А. И. Полифторалкилхлорсульфиты – новые полифторалкилирующие агенты / А. И. Рахимов, О. В. Вострикова // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, вып. 7. – С. 1185–1188.
3. Шелудько Е. В., Калибачук Н. Н. // ЖОрХ. – 1970. – Т. 15, вып. 8. – С. 1661–1665.
4. Титце, Л. Препаративная органическая химия / Л. Титце, Т. Айхер. – М.: Мир, 1998. – 670 с.

REFERENCES

1. Raximov A. I., Nalesnaya A.V., Vostrikova O.V. Novy'jmetodsintezapoliflorirovanny'xprostyx'e'firov// ZhOX, 2004. T.74, vy'p.4, S.693-694.
2. Raximov A. I., Vostrikova O.V. Polifloralkilxlorosul'fity' – novy'epolifloralkiliruyushhieagenty // Zhurnalprikladnojximii. – 2002. – T. 75, vy'p. 7. – С. 1185-1188.
3. Shelud'ko E.V., Kalibabchuk N.N.// ZhOrX, 1970. - t.15, vy'p. 8. – S.1661-1665.
4. Titce L., AjxerT. Preparativnayaorganicheskayaximiya. M.: Mir, 1998. – 670s.

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

SPECIFIC POLYFLUOROALKYLATION PHTNOLS BY POLYFLUOROCHLOROSULFITES

Volgograd State Technical University

Abstract. Polyfluoroalkylation of polyfluoroalkylchlorosulphites of phenols in the presence of triethylamine has been investigated and the possibility of synthesizing C-polyfluoroalkylphenols and O-polyfluoroalkyl ethers.

Keywords: phenol, polyfluoroalkylchlorosulphite, triethylamine, polyfluoroalkylphenol, polyfluoroalkyl phenol ether.

УДК 547.64:544.183.26

*В. А. Бабкин¹, Д. С. Андреев¹, Е. А. Тарасов¹, Р. Г. Федун²,
Н. Г. Лебедев², Г. Е. Заиков³, А. И. Рахимов⁴, Н. А. Рахимова⁴*

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ 1,12-БЕНЗПЕРИЛЕНА,
2,3 БЕНЗПЕРИЛЕНА И ПЕРИЛЕНА В РАМКАХ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ ГРАФЕНА МЕТОДОМ MNDO**

¹Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета

²Физико-технический институт Волгоградского государственного университета

³Институт биохимической физики РАН

⁴Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 1.12-бензперилена, 2,3 бензперилена и перилена методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом в рамках молекулярной нелинейной модели графена. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена кислотная сила ($pK_a = 33$) исследуемых графенов. Установлено, что молекула 1.12-бензперилена, 2,3 бензперилена и перилена относятся к классу очень слабых кислот ($pK_a > 14$).

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод MNDO, молекул 1.12-бензперилена, 2,3 бензперилена и перилена, кислотная сила.

Введение

Графен – двумерная аллотропная модификация углерода [1–2]. Очевидно, что существуют линейные и нелинейные структуры графенов, представляющие собой различные возможные комбинации соединений гексагонов. Линейные графены представляют собой различное количество соединенных между собой гексагонов, расположенных в одной плоскости в одну линию. Первые квантохимические расчеты различными методами в рамках молекулярной модели некоторых линейных графенов с целью получения новых закономерностей на электронном наноуровне и, в частности, энергии верхней занятой молекулярной орбитали (Евзмо) и энергии нижней свободной (Енсмо) изучаемых объектов в зависимости от количества гексагонов в модели был выполненены в работах [3–4], что позволит оценить их электронную проводимость, а в конечном счете, выяснить их отношения к диэлектрикам или полупроводникам. Очевидно, аналогичную задачу можно поставить и для нелинейных графенов – различных соединения гексагонов, расположенных не в одну линию, и, в частности, молекул 1,12-бензперилена, 2,3 бензперилена и перилена [5] как представляющих собой характерный пример таких графенов, состоящих из 5 и 6 гексагонов. В связи с этим целью настоящей работы является квантово-химический расчет перечисленных вышеперечисленных графенов в рамках молекулярной модели.

Методическая часть

Для квантово-химического расчета 1,12-бензперилена, 2,3 бензперилена и перилена в рамках молекулярной модели графена был выбран метод MNDO, который достаточно хорошо воспроизводит энергетические характеристики молекул [6]. Оптимизация геометрии изучаемых моделей проводилась по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в Firefly[7], который частично основан на исходном коде GAMESS (US) [8], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе. Кислотная сила исследуемых молекул оценивалась по формуле $pK_a = 42.11 - 147.18q_{\max}^{H^+}$ [9] (где $q_{\max}^{H^+}$ – максимальный заряд на атоме водорода, pK_a – универсальный показатель кислотности) Для визуального представления модели молекулы использовалась известная программа MacMolPlt [10].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия (E_0) и электронная энергия ($E_{эл}$) энергии верхней занятой молекулярной орбитали (Евзмо) и энергии нижней свободной (Енсмо) и энергия Хартри (E_{Σ}) как критерий электронной проводимости молекул 1,12-бензперилена, 2,3 бензперилена и перилена, полученные методом MNDO, и показаны на рис. 1–3 и в табл. 1–4. Используя формулу $pK_a = 42.11 - 147.18q_{\max}^{H^+}$ [9] ($q_{\max}^{H^+} = +0.061$ – максимальный заряд на атоме водорода одинаковый для всех трех моделей, pK_a – универсальный показатель кислотности см. табл. 1) находим значение кислотной силы равное $pK_a = 33$.

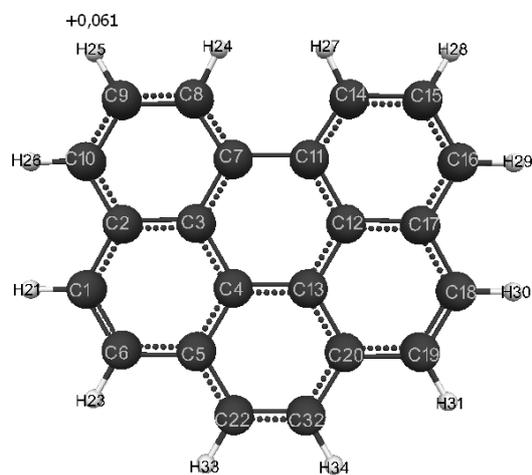


Рис. 1. Оптимизированное геометрическое и электронное строение молекулы 1,12-бензперилена ($E_0 = -287511$ кДж/моль, $E_{эл} = -2089156$ кДж/моль, $E_{ВЗМО} = -766$ кДж/моль, $E_{НСМО} = -103$ кДж/моль, $E_{\Sigma} = 663$ кДж/моль)

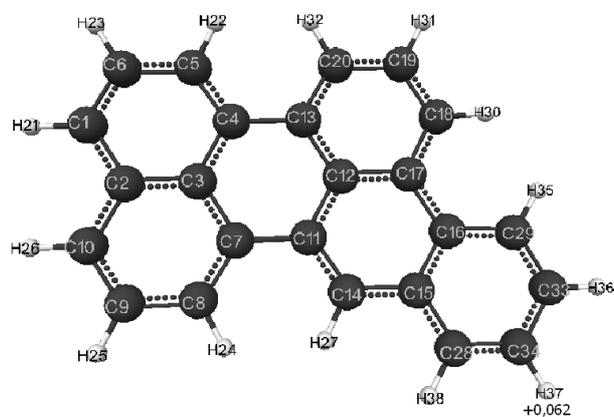


Рис. 2. Геометрическое и электронное строение молекулы 2,3-бензперилена ($E_0 = -2365377$ кДж/моль, $E_{эл} = -314816$ кДж/моль, $E_{ВЗМО} = -754$ кДж/моль, $E_{НСМО} = -110$ кДж/моль, $E_{\Sigma} = 644$ кДж/моль)

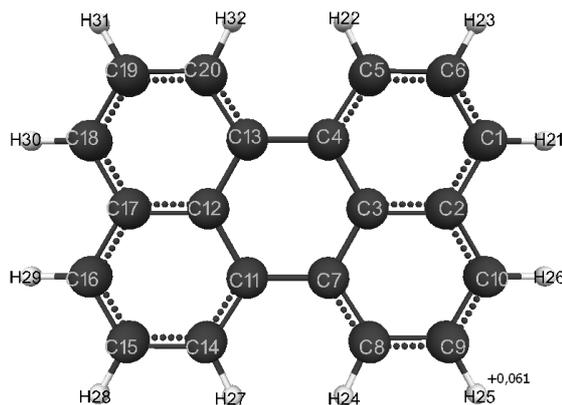


Рис. 3. Геометрическое и электронное строение молекулы перилена
($E_0 = -262826$ кДж/моль, $E_{эл} = -1815405$ кДж/моль, $E_{ВЗМО} = -754$ кДж/моль, $E_{НСМО} = -108$ кДж/моль, $E_{\Sigma} = -862$ кДж/моль)

Таблица 1

Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1.12-бензперилена

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(1)-C(2)	1.45	C(3)-C(2)-(1)	119	C(1)	-0.039
C(2)-C(3)	1.43	C(2)-C(1)-C(6)	121	C(2)	-0.039
C(3)-C(4)	1.45	C(1)-C(6)-C(5)	121	C(3)	-0.006
C(4)-C(5)	1.42	C(6)-C(5)-C(4)	119	C(4)	-0.009
C(5)-C(6)	1.44	C(5)-C(4)-C(3)	120	C(5)	-0.030
C(6)-C(1)	1.36	C(4)-C(3)-C(2)	119	C(6)	-0.042
C(5)-C(22)	1.43	C(5)-C(4)-C(13)	119	C(7)	-0.016
C(22)-C(32)	1.38	C(4)-C(13)-C(20)	119	C(8)	-0.035
C(32)-C(20)	1.43	C(13)-C(20)-C(32)	119	C(9)	-0.063
C(20)-C(13)	1.42	C(20)-C(32)-C(22)	120	C(10)	-0.033
C(13)-C(4)	1.44	C(22)-C(5)-C(4)	119	C(11)	-0.016
C(20)-C(19)	1.44	C(22)-C(5)-C(6)	121	C(12)	-0.006
C(19)-C(18)	1.36	C(32)-C(20)-C(19)	121	C(13)	-0.009
C(18)-C(17)	1.45	C(13)-C(20)-C(19)	119	C(14)	-0.035
C(17)-C(12)	1.43	C(20)-C(19)-C(18)	121	C(15)	-0.063
C(12)-C(11)	1.44	C(19)-C(18)-C(17)	121	C(16)	-0.033
C(11)-C(14)	1.4	C(18)-C(17)-C(12)	119	C(17)	-0.039
C(14)-C(15)	1.41	C(17)-C(12)-C(13)	119	C(18)	-0.039
C(15)-C(16)	1.38	C(18)-C(17)-C(16)	121	C(19)	-0.042
C(16)-C(17)	1.42	C(17)-C(16)-C(15)	120	C(20)	-0.030
C(12)-C(13)	1.45	C(16)-C(15)-C(14)	120	H(21)	0.058
C(3)-C(7)	1.44	C(15)-C(14)-C(11)	121	C(22)	-0.039
C(7)-C(11)	1.47	C(14)-C(11)-C(12)	117	H(23)	0.059
C(7)-C(8)	1.4	C(11)-C(12)-C(17)	120	H(24)	0.057
C(8)-C(9)	1.41	C(12)-C(17)-C(16)	119	H(25)	0.061
C(10)-C(2)	1.42	C(12)-C(13)-C(4)	119	H(26)	0.060
C(1)-H(21)	1.09	C(13)-C(4)-C(3)	119	H(27)	0.057
C(6)-H(23)	1.09	C(4)-C(3)-C(7)	120	H(28)	0.061
C(22)-H(33)	1.09	C(3)-C(7)-C(11)	119	H(29)	0.060

Окончание табл. 1

Длины связей	R,Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(32)-H(34)	1.09	C(7)-C(11)-C(12)	119	H(30)	0.058
C(19)-H(31)	1.09	C(11)-C(12)-C(13)	120	H(31)	0.059
C(18)-H(30)	1.09	C(14)-C(11)-C(7)	122	C(32)	-0.039
C(16)-H(29)	1.09	C(11)-C(7)-C(8)	122	H(33)	0.059
C(15)-H(28)	1.09	C(7)-C(8)-C(9)	121	H(34)	0.059
C(14)-H(27)	1.09	C(8)-C(9)-C(10)	120		
C(8)-H(24)	1.09	C(9)-C(10)-C(2)	120		
C(9)-H(25)	1.09	C(10)-C(2)-C(3)	119		
C(10)-H(26)	1.09	C(2)-C(3)-C(7)	120		
		C(3)-C(7)-C(8)	117		
		C(10)-C(2)-C(1)	121		
		C(6)-C(1)-H(21)	120		
		C(1)-C(6)-H(23)	120		
		C(32)-C(22)-H(33)	119		
		C(22)-C(32)-H(34)	119		
		C(20)-C(19)-H(31)	118		
		C(19)-C(18)-H(30)	120		
		C(17)-C(16)-H(29)	120		
		C(16)-C(15)-H(28)	120		
		C(15)-C(14)-H(27)	116		
		C(9)-C(8)-H(24)	116		
		C(10)-C(9)-H(25)	120		
		C(9)-C(10)-H(26)	119		

Таблица 2

Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 2,3-бензперилена

Длины связей	R,Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(2)-C(1)	1,43	C(6)-C(1)-C(2)	120	C(1)	-0.033
C(3)-C(2)	1,43	C(1)-C(2)-C(3)	119	C(2)	-0.046
C(4)-C(3)	1,45	C(2)-C(3)-C(4)	119	C(3)	-0.004
C(5)-C(4)	1,39	C(3)-C(4)-C(5)	118	C(4)	-0.019
C(6)-C(5)	1,42	C(1)-C(6)-C(5)	120	C(5)	-0.035
C(6)-C(1)	1,37	C(4)-C(5)-C(6)	122	C(6)	-0.065
C(2)-C(10)	1,43	C(2)-C(1)-C(10)	120	C(7)	-0.019
C(10)-C(9)	1,37	C(6)-C(1)-H(21)	120	C(8)	-0.035
C(9)-C(8)	1,42	C(1)-C(6)-H(23)	120	C(9)	-0.065
C(8)-C(7)	1,39	C(2)-C(1)-H(21)	119	C(10)	-0.033
C(7)-C(3)	1,45	C(4)-C(5)-H(22)	122	C(11)	-0.018
C(7)-C(11)	1,48	C(2)-C(10)-H(26)	119	C(12)	-0.001
C(11)-C(12)	1,46	C(2)-C(10)-C(9)	120	C(13)	-0.018
C(11)-C(14)	1,38	C(10)-C(9)-C(8)	120	C(14)	-0.019
C(14)-C(15)	1,44	C(9)-C(8)-C(7)	122	C(15)	-0.044

Окончание табл. 2

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(15)-C(16)	1,42	C(7)-C(3)-C(2)	119	C(16)	-0.009
C(16)-C(17)	1,46	C(7)-C(3)-C(4)	121	C(17)	-0.023
C(17)-C(12)	1,43	C(3)-C(4)-C(13)	119	C(18)	-0.036
C(17)-C(18)	1,42	C(7)-C(11)-C(12)	119	C(19)	-0.065
C(18)-C(19)	1,38	C(12)-C(11)-C(14)	118	C(20)	-0.036
C(19)-C(20)	1,41	C(11)-C(12)-C(17)	119	H(21)	0.059
C(20)-C(13)	1,4	C(14)-C(15)-C(16)	119	H(22)	0.056
C(13)-C(4)	1,48	C(16)-C(17)-C(12)	120	H(23)	0.061
C(1)-H(21)	1,09	C(16)-C(17)-C(18)	121	H(24)	0.056
C(6)-H(23)	1,09	C(20)-C(19)-C(18)	120	H(25)	0.061
C(5)-H(22)	1,09	C(13)-C(20)-C(19)	121	H(26)	0.059
C(9)-H(25)	1,09	C(12)-C(13)-C(20)	118	H(27)	0.054
C(8)-H(24)	1,09	C(17)-C(12)-C(13)	120	C(28)	-0.038
C(10)-H(26)	1,09	C(20)-C(19)-H(31)	119	C(29)	-0.045
C(14)-H(27)	1,09	C(19)-C(20)-H(32)	116	H(30)	0.058
C(18)-H(30)	1,09	C(17)-C(18)-H(30)	121	H(31)	0.061
C(19)-H(31)	1,09	C(11)-C(14)-H(27)	121	H(32)	0.057
C(20)-H(32)	1,09	C(7)-C(8)-H(24)	122	C(33)	-0.054
C(16)-C(29)	1,43	C(8)-C(9)-H(25)	118	C(34)	-0.058
C(29)-C(33)	1,39	C(4)-(13)-C(20)	121	H(35)	0.057
C(33)-C(34)	1,41	C(7)-C(11)-C(14)	121	H(36)	0.060
C(34)-C(28)	1,38	C(8)-C(7)-C(11)	122	H(37)	0.062
C(28)-C(15)	1,43	C(16)-C(17)-C(18)	121	H(38)	0.058
C(29)-H(35)	1,09	C(15)-C(16)-C(29)	117		
C(33)-H(36)	1,09	C(16)-C(29)-C(33)	121		
C(34)-H(37)	1,09	C(29)-C(33)-C(34)	120		
C(28)-H(38)	1,09	C(33)-C(34)-C(28)	119		
		C(34)-C(28)-C(15)	120		
		C(28)-C(15)-C(16)	120		
		C(16)-C(29)-H(35)	120		
		C(29)-C(33)-H(36)	120		
		C(33)-C(34)-H(37)	119		
		C(15)-C(28)-H(38)	119		

Таблица 3

Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы перилена

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(2)-C(1)	1.43	C(6)-C(1)-C(2)	120	C(1)	-0.033
C(3)-C(2)	1.43	C(1)-C(2)-C(3)	119	C(2)	-0.046
C(4)-C(3)	1.45	C(2)-C(3)-C(4)	119	C(3)	-0.003
C(5)-C(4)	1.39	C(3)-C(4)-C(5)	118	C(4)	-0.019
C(6)-C(5)	1.42	C(1)-C(6)-C(5)	120	C(5)	-0.035

Окончание табл. 3

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(6)-C(1)	1.37	C(4)-C(5)-C(6)	122	C(6)	-0.065
C(2)-C(10)	1.43	C(2)-C(3)-C(7)	119	C(7)	-0.019
C(10)-C(9)	1.37	C(6)-C(1)-H(21)	120	C(8)	-0.035
C(9)-C(8)	1.42	C(1)-C(6)-H(23)	120	C(9)	-0.065
C(8)-C(7)	1.39	C(2)-C(1)-H(21)	119	C(10)	-0.033
C(7)-C(3)	1.45	C(4)-C(5)-H(22)	122	C(11)	-0.019
C(7)-C(11)	1.48	C(2)-C(10)-H(26)	119	C(12)	-0.003
C(11)-C(12)	1.45	C(2)-C(10)-C(9)	120	C(13)	-0.019
C(11)-C(14)	1.39	C(10)-C(9)-C(8)	120	C(14)	-0.035
C(14)-C(15)	1.42	C(9)-C(8)-C(7)	122	C(15)	-0.065
C(15)-C(16)	1.37	C(7)-C(3)-C(2)	119	C(16)	-0.033
C(16)-C(17)	1.43	C(7)-C(3)-C(4)	121	C(17)	-0.046
C(17)-C(12)	1.43	C(3)-C(4)-C(13)	119	C(18)	-0.033
C(17)-C(18)	1.43	C(7)-C(11)-C(12)	119	C(19)	-0.065
C(18)-C(19)	1.37	C(12)-C(11)-C(14)	118	C(20)	-0.035
C(19)-C(20)	1.42	C(11)-C(12)-C(17)	119	H(21)	0.059
C(20)-C(13)	1.39	C(14)-C(15)-C(16)	120	H(22)	0.056
C(13)-C(4)	1.48	C(16)-C(17)-C(12)	119	H(23)	0.061
C(1)-H(21)	1.09	C(16)-C(17)-C(18)	120	H(24)	0.056
C(6)-H(23)	1.09	C(20)-C(19)-C(18)	120	H(25)	0.061
C(5)-H(22)	1.09	C(13)-C(20)-C(19)	122	H(26)	0.059
C(9)-H(25)	1.09	C(12)-C(13)-C(20)	118	H(27)	0.056
C(8)-H(24)	1.09	C(17)-C(12)-C(13)	119	H(28)	0.061
C(10)-H(26)	1.09	C(20)-C(19)-H(31)	118	H(29)	0.059
C(14)-H(27)	1.09	C(19)-C(20)-H(32)	115	H(30)	0.059
C(15)-H(28)	1.09	C(17)-C(18)-H(30)	119	H(31)	0.061
C(16)-H(29)	1.09	C(15)-C(16)-H(29)	120	H(32)	0.056
C(18)-H(30)	1.09	C(14)-C(15)-H(28)	118		
C(19)-H(31)	1.09	C(11)-C(14)-H(27)	122		
C(20)-H(32)	1.09	C(7)-C(8)-H(24)	122		
		C(8)-C(9)-H(25)	118		
		C(2)-C(10)-H(26)	119		
		C(4)-C(13)-C(20)	122		
		C(7)-C(11)-C(14)	122		
		C(8)-C(7)-C(11)	122		
		C(16)-C(17)-C(18)	120		
		C(1)-C(2)-C(10)	120		

Таблица 4

Общая энергия (E_0), максимальный заряд на атоме углерода ($q_{\max}^{H^+}$), кислотная сила (pKa), энергия высшая занятая молекулярной орбитали ($E_{ВЗМО}$), энергия свободной молекулярной орбитали ($E_{НСМО}$) энергетическая зона (щель) (E_n)

Модель графена	E_0 (кДж/моль)	$q_{\max}^{H^+}$	pKa	$E_{НСМО}$ (кДж/моль)	$E_{ВЗМО}$ (кДж/моль)	E_n (кДж/моль/(эВ))
1.12-бензперилен	-287511	0,061	33	-103	-766	663 (4,13)
2,3 бензперилен	-2365377	0,062	33	-110	-754	668 (4,16)
перилен	-262826	0,061	33	-108	-754	862 (5,4)

Кроме того, из табл. 4 видно, что добавление в полициклический углеводород одного гексагона уменьшает энергию Хартри на 194–199 кДж/моль или на 1,24–1,27 эВ.

Заключение

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы 2,3-бензперилена методом MNDO. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этого соединения. Теоретически оценена его кислотная сила pKa = 33. Установлено, что 1.12-бензперилена, 2,3 бензперилена и перилена относится к классу очень слабых Н-кислот (pKa > 14). Добавление гексагонов в нелинейные графены весьма существенно влияет на энергию Хартри.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Balandin, A. A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C. N.. Extremely High Thermal Conductivity of Graphene: Experimental Study // Nano Letters, Vol. 8, No. 3, pp. 902-907 (2008)
2. Novoselov, K.S., et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science 306, 666 (2004); DOI:10.1126/science.1102896
3. Babkin, V.A., Trifanov V.V., Dmitriev V. Yu., Andreev D.S., Ignatov A.V., Titova E.S., Stoyanov O.V., Zaikov G.E. Geometric and Electronic Structure of the Models of Dekacene and Eicocene Within the Frame Work of Molecular Grafene Model. Bolgariya.Sofiya. . Oxidation Communications. - 2014. - V. 37, - № 4, pp. 899-909
4. Babkin, V. A., A. V. Ignatov, V. V. Trifonov, V. Yu. Dmitriev, E. S. Titova, A. I. Rakhimov, N. A. Rakhimova, and G. E. Zaikov. Chapter 2. Quantum-Chemical Calculation of Pentacontacene and Hectacontacene by MNDO in Approximation of the Linear Molecular Model of Graphene. In book: The Chemistry and Physics of Engineering Materials, Limitations, Properties, and Materials. V.2.2015. pp .1-4
5. Клар, Э. Полициклические углеводороды / Э. Клар. – М.: Химия, 1971.
6. Granovsky, Alex A. Firefly version 8, www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html
7. Schmidt, M.W. K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A. Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery. General

Atomic and Molecular Electronic Structure System. Journal of Computational Chemistry, Vol. 14, 1993. pp. 1347-1363.

8. Bode, B.M. Gordon M.S. A graphic user interface for GAMESS. Journal of Molecular Graphics and Modelling. Vol.16, 1998. pp.133-138.

9. Babkin, V.A., Fedunov R.G., Minsker K.S., Ponoparev O.A., Sangalov Yu.A., Berlin A.A., Zaikov G.E. Connection of the universal acidity index of H-acids with the charge on hydrogen atom (AB INITIO method). Oxidation Communications. 2002. T. 25. № 1. С. 21-47.

REFERENCES

1. Balandin, A. A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C. N.. Extremely High Thermal Conductivity of Graphene: Experimental Study // Nano Letters, Vol. 8, No. 3, pp. 902-907 (2008)
2. Novoselov, K.S., et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science 306, 666 (2004); DOI: 10.1126/science.1102896
3. Babkin, V.A., Trifanov V.V., Dmitriev V. Yu., Andreev D.S., Ignatov A.V., Titova E.S., Stoyanov O.V., Zaikov G.E. Geometric and Electronic Structure of the Models of Dekacene and Eicocene Within the Frame Work of Molecular Grafene Model. Bolgariya.Sofiya. . Oxidation Communications. - 2014. - V. 37, - № 4, pp. 899-909
4. Babkin, V. A., A. V. Ignatov, V. V. Trifonov, V. Yu. Dmitriev, E. S. Titova, A. I. Rakhimov, N. A. Rakhimova, and G. E. Zaikov. Chapter 2. Quantum-Chemical Calculation of Pentacontacene and Hectacontacene by MNDO in Approximation of the Linear Molecular Model of Graphene. In book: The Chemistry and Physics of Engineering Materials, Limitations, Properties, and Materials. V.2.2015. pp .1-4
5. Klar, E. Polycyclic hydrocarbones. - M.: Chemistry, 1971
6. Granovsky, Alex A. Firefly version 8, www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html
7. Schmidt, M.W., K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A. Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. Journal of Computational Chemistry, Vol. 14, 1993. pp. 1347-1363.
8. Bode, B.M. M.S. Gordon. A graphic user interface for GAMESS. Journal of Molecular Graphics and Modelling. Vol.16, 1998. pp.133-138.
9. Babkin, V.A., Fedunov R.G., Minsker K.S., Ponoparev O.A., Sangalov Yu.A., Berlin A.A., Zaikov G.E. Connection of the universal acidity index of H-acids with the charge on hydrogen atom (AB INITIO method). Oxidation Communications. 2002. T. 25. № 1. С. 21-47.

V. A. Babkin¹, D. S. Andreev¹, E. A. Tarasov¹, R. G. Fedunov²,
N. G. Lebedev², G. E. Zaikov³, A. I. Rakhimov⁴, N. A. Rakhimova⁴

QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF 1.12-BENZPERYLENE,
2.3-BENZPERYLENE AND PERILENE IN THE FRAMEWORK
OF THE MOLECULAR NONLINEAR GRAPHEN MODEL BY MNDO METHOD

¹ Volgograd State Technical University, Sebraykovsky Branch

² Physical-Technical Institute of Volgograd State University

³ N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS

⁴ Volgograd State Technical University

Abstract. For the first time carried out quantum-chemical calculations of molecules 1.12-benzperilena 2.3 benzperilena and perylene MNDO method with optimized geometry for all parameters to standard gradient method within molecular nonlinear model of graphene. An optimized geometric and electronic structure of these compounds. Theoretically estimated strength of the acid ($pK_a = 33$) studied graphene. It was found that the molecule-benzperilena 1.12, 2.3 benzperilena and railings belong to the class of very weak acids ($pK_a > 14$)

Keywords: quantum chemical calculation, method MNDO, 1.12-benzperylene 2.3 benzperylene and perylene, acid strength

УДК 547.562.4; 547.787.1

Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, В. С. Лобасенко, Т. Ю. Кассова

СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ДИФЕНИЛОКСИДНЫЙ ФРАГМЕНТ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tatiana.kassova@mail.ru

Синтезированы новые производные 1,2,4-оксадиазолов, полученные внутри молекулярной циклодегидратацией амидоксимов нитрилов. Приведенные результаты являются базисом эффективных методик получения широкого ряда полифункциональных органических веществ, и позволяют расширить области их применения за счет сочетания различных фармакофоров в молекуле.

Ключевые слова: дифенилоксидный фрагмент, 3,5-дизамещенные-1,2,4-оксадиазолы, биологическая активность, аутоиммунная активность.

В продолжение наших работ по синтезу гетероциклических производных дифенилоксида [1, 2], на основании компьютерного прогноза, выполненного с помощью программы PASS, и структурного сходства с референсными препаратами, такими как «либексин» и «оксоламин» – антитузивные препараты, «проксодолол» – эффективный Р-адреноблокатор, «ирригор» – коронарный вазодилатор и местный анестетик [3, 4], нами были синтезированы новые производные 3,5-дизамещенных-1,2,4-оксадиазолов.

Производные 1,2,4-оксадиазолов могут применяться в качестве синтонов для получения лекарственных препаратов для лечения аутоиммунных расстройств, рассеянного склероза, волчанки, нейродегенеративных заболеваний, в качестве агонистов целостности мембраны, агонистов тромбоцитарного фактора роста, а также для синтеза препаратов, обладающих противояртеритной, антидиабетической активностью.

В связи с возможной высокой аутоиммунной активностью полученных 3,5-дизамещенных-1,2,4-оксадиазолов, по программе «PASS» был проведен вычислительный прогноз возможного наличия различных видов биологической активности. Результаты прогноза представлены в таблице. Достаточно большое значение P_a – вероятность наличия активности – и низкое значение P_i – вероятность отсутствия активности – дают основания ожидать потенциальную аутоиммунную активность синтезированных соединений. Если вид активности предсказан с вероятностью больше 0,7 ($P_a > 0,7$), то такое соединение считается перспективным в проявлении данного вида активности.

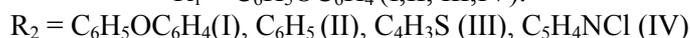
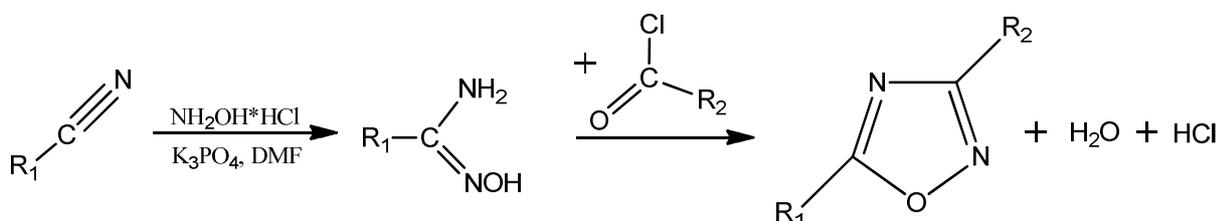
Из представленных в таблице данных видно, что полученные производные 3,5-дизамещенного-1,2,4-оксадиазола обладают высокой потенциальной аутоиммунной активностью.

Результаты прогноза, выполненного в программе «PASS»

№	Соединение	Pa	Pi	Вид активности
I	3,5-ди-(3-феноксифенил)-1,2,4-оксадиазол	0.856	0.003	<i>Transplant rejection treatment</i>
		0.842	0.004	<i>Autoimmune disorders treatment</i>
		0.722	0.003	<i>Systemic lupus erythematosus treatment</i>
		0.703	0.004	<i>Multiple sclerosis treatment</i>
		0.740	0.048	<i>Membrane integrity agonist</i>
II	5-(3-феноксифенил)-3-фенил-1,2,4-оксадиазол	0.898	0.003	<i>Transplant rejection treatment</i>
		0.876	0.004	<i>Autoimmune disorders treatment</i>
		0.790	0.004	<i>Multiple sclerosis treatment</i>
		0.752	0.003	<i>Systemic lupus erythematosus treatment</i>
		0.713	0.017	<i>Complement factor D inhibitor</i>
III	5-(3-феноксифенил)-3-(тиофен-2-ил)-1,2,4-оксадиазол	0.824	0.005	<i>Complement factor D inhibitor</i>
		0.738	0.005	<i>Neurodegenerative diseases treatment</i>
		0.735	0.005	<i>Autoimmune disorders treatment</i>
		0.706	0.004	<i>Transplant rejection treatment</i>
IV	3-(2-хлорпиридин-3-ил)-5-(3-феноксифенил)-1,2,4-оксадиазол	0.759	0.005	<i>Anxiolytic</i>
		0.739	0.004	<i>Transplant rejection treatment</i>
		0.706	0.006	<i>Autoimmune disorders treatment</i>

3,5-дизамещенные-1,2,4-оксадиазолы (I–IV) получены нами впервые одnoreакторным синтезом, который состоит из двух этапов: на первом этапе идет образование амидоксима соответствующего нитрила, на втором этапе проис-

ходит взаимодействие амидоксима нитрила и хлорангирида кислоты с образованием цикла 1,2,4-оксадиазола внутримолекулярной циклодегидратацией[5].



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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры зарегистрированы на приборе «SPEKORD» М 82, «PERKIN-ELMER». Спектры твердых веществ снимали в вазелиновом масле, призмы из NaCl или KBr.

Спектры ЯМР ¹H записывали на приборе «Varian Mercury 300BB». Внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан. Растворитель (DMSO-d₆).

Хроматомакс-спектральный анализ проводили на приборе «Varian MAT-11». Спектры

сняты при ионизирующем напряжении 70 эВ и токе эмиссии катода 240 мкА. Система впуска – непосредственный ввод образца в ионизационную камеру.

3,5-(3-Дифеноксифенил)-1,2,4-оксадиазол (I). Раствор 3 г (15 ммоль) 3-феноксифенилнитрила в 4 мл ДМФА прибавляли при перемешивании к 1.338 г (19 ммоль) суспензии гидрохлорида гидроксиламина и 4.897 г (23 ммоль) K₃PO₄ в 7 мл ДМФА. После перемешивания в течение 1 часа при 90 °С прикапывали 3.577 г (15 ммоль) хлорангирида 3-феноксифенилуксусной кислоты. После перемешивания в течение часа при 110 °С реакционную смесь выливали в 50 мл

ледяной воды. После фильтрации полученные твердые вещества перекристаллизовывали из 95 % этанола. Выход 2.88 г (96 %). Белые кристаллы, $T_{пл} = 241$ °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 669.2, 734.2, 792.7, 806.1, 842.5, 934.8, 1065.1, 1099.3, 1240.8, 1242.5, 1294.3, 1383.5, 1452.2, 1479.4, 1630.4, 1642.9, 2359.5, 2898.9, 2962.1. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.10-7.77 м (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$), 6.93-8.04 м (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 406 (100) $[\text{M}]^+$, 407 (14), 367 (23), 211 (16), 105 (11), 77 (14), 51 (10). Соединения II-IV получены аналогично.

5-(3-Феноксифенил)-3-фенил-1,2,4-оксадиазол (II). Выход 2.25 г (75%). Белые кристаллы, $T_{пл} = 223$ °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 669.3, 698.9, 715.2, 830.5, 835.9, 989.9, 1067.9, 1248.7, 1286.9, 1327.3, 1469.3, 1472.3, 1599.7, 1637.4, 2347.0, 2901.1, 2962.1. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.41 т (1H, CH), 7.51 д (2H, 2CH), 7.14-7.82 м (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.87 д (2H, 2CH). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 314 (100) $[\text{M}]^+$, 315 (24), 211 (12), 105 (11), 77 (14), 51 (10).

5-(3-Феноксифенил)-3-(глюкофен-2-ил)-1,2,4-оксадиазол (III). Выход 1.86 г (62%). Белые кристаллы, $T_{пл} = 215$ °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 669.3, 695.9, 715.2, 745.3, 842.5, 845.7, 1002.6, 1057.9, 1248.7, 1293.9, 1313.1, 1459.3, 1462.3, 1589.7, 1667.4, 2901.1, 2962.1, 3125.4. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.17 т (1H, CH), 7.69 д (1H, CH), 7.12-7.78 м (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.85 д (1H, CH). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 314 (100) $[\text{M}]^+$, 315 (24), 211 (12), 105 (11), 77 (14), 51 (10).

3-(2-Хлорпиридин-3-ил)-5-(3-феноксифенил)-1,2,4-оксадиазол (IV). Выход 2.1 г (70 %). Белые кристаллы, $T_{пл} = 235$ °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 637.3, 675.9, 705.2, 750.3, 826.5, 853.7, 1102.6, 1157.9, 1348.7, 1463.4, 1573.4, 1637.4, 2851.1, 2862.8. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.622 т (1H, CH), 7.101 – 7.881 м (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$), 8.008 д (1H, CH), 8.14 д (1H, CH). Масс-спектр, m/z

($I_{отн}$, %): 349 (100) $[\text{M}]^+$, 351 (39) $[\text{M}]^{+1}$, 211 (18), 77 (10), 51 (12).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Попов, Ю. В. Synthesis of 2-(3-phenoxyphenyl)-substituted benzoxazoles, based on nitriles containing the diphenyl oxide fragment / Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, В. С. Лобасенко // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2011. – Vol. 47, № 6. – С. 700–702.
2. Попов, Ю. В. Synthesis of 2-substituted benzoxazoles and benzimidazoles from 3-phenoxyphenyl-containing acrylonitriles / Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, В. С. Лобасенко // Russian Journal of General Chemistry. – 2014. – Vol. 84, No. 11. – С. 2267–2269.
3. Тьрков, А. Г. 1,2,4-Оксадиазолы (синтез, строение, свойства, применение): монография / А. Г. Тьрков. – Астрахань: АГУ, 2003. – С. 107.
4. Mangat, R. Synthesis of 1,2,4-oxadiazolines having antifungal activity I / R. Mangat, K. Baljit II // J. Indian Chem. Soc. – 2002. – Vol. 59, № 10. – P. 1197–1198.
5. Movassagh, B. Mild and efficient one-pot synthesis of 3,5-disubstituted 1,2,4-oxadiazoles from nitriles mediated by K_3PO_4 / B. Movassagh, F. Talebserehshi // International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry. – 2015. – Vol. 44, № 2. – P. 188–194.

REFERENCES

1. Popov, Y. V. Synthesis of 2-(3-phenoxyphenyl)-substituted benzoxazoles, based on nitriles containing the diphenyl oxide fragment / Y. V. Popov, T. K. Korchagina, V. S. Lobasenko // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2011. – Vol. 47, № 6. – P. 700–702.
2. Popov, Y. V. Synthesis of 2-substituted benzoxazoles and benzimidazoles from 3-phenoxyphenyl-containing acrylonitriles / Y. V. Popov, T. K. Korchagina, V. S. Lobasenko // Russian Journal of General Chemistry. – 2014. – Vol. 84, No. 11. – P. 2267–2269.
3. Tyrkov, A. G. 1,2,4-Oxadiazoles (synthesis, structure, properties, application): monograph / A. G. Tyrkov. – Astrakhan: ASU, 2003. – P. 107.
4. Mangat, R. Synthesis of 1,2,4-oxadiazolines having antifungal activity I / R. Mangat, K. Baljit II // J. Indian Chem. Soc. – 2002. – Vol. 59, № 10. – P. 1197–1198.
5. Movassagh, B. Mild and efficient one-pot synthesis of 3,5-disubstituted 1,2,4-oxadiazoles from nitriles mediated by K_3PO_4 / B. Movassagh, F. Talebserehshi // International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry. – 2015. – Vol. 44, № 2. – P. 188–194.

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

SYNTHESIS OF BIOLOGICALLY ACTIVE HETEROCYCLIC COMPOUNDS CONTAINING THE DIPHENYLOXIDE FRAGMENT

Volgograd State Technical University

Abstract. New derivatives of 1,2,4-oxadiazoles obtained by intramolecular cyclodehydration of amidoximes of nitriles have been synthesized. These results are the basis of effective methods for obtaining a wide range of polyfunctional organic substances, and allow expanding their application by combining different pharmacophore molecules in the molecule.

Keywords: diphenyloxide fragment, 3,5-disubstituted-1,2,4-oxadiazoles, biological activity, autoimmune activity.

УДК [547.562.4'562.1+547.556.93]057

Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, В. С. Лобасенко, М. В. Синюк

СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИДРАЗОНОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТ ДИФЕНИЛОКСИДА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Синтезированы новые амидразоны, содержащие дифенилоксидный фрагмент, реакцией бутилового эфира N-(замещенной)-3-феноксифенилкарбоксимидовой кислоты с 2,4-динитрофенилгидразином. Установлена фармакологическая активность новых 2,4-динитрофенилгидразин-N-(замещенных)-3-феноксифенилкарбоксимидовой кислоты.

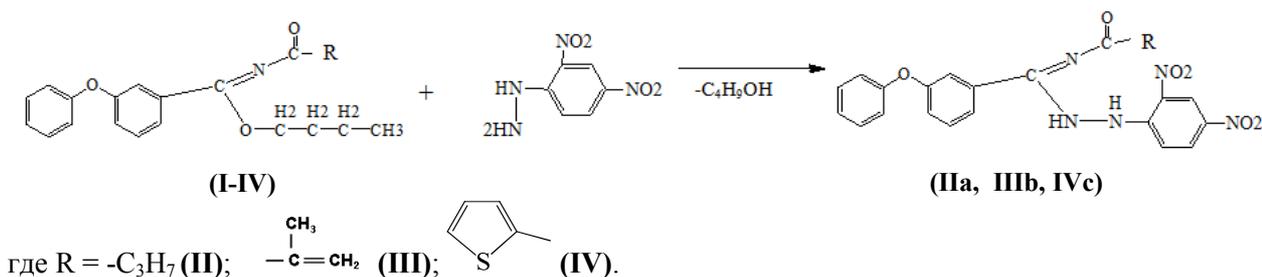
Ключевые слова: дифенилоксид, N-замещенный, имидат, амидразон, фармакологическая активность.

Длительные исследования, проводимые на кафедре ТОНС, показали, что соединения различных классов, содержащие дифенилоксидный фрагмент, являются перспективными веществами, проявляющими медико-биологическую активность. Производные гидразонов находят широкое применение в синтетической и аналитической химии [1]. Описано также их применение в качестве пластификаторов и стабилизаторов полимеров [2]. Но самым ценным свойством этих соединений является высокая физиологическая активность. Среди них найдены гербициды, нематоциды, фунгициды и регулятор роста растений. У замещенных гидразонов обнаружена спазмолитическая активность, активность против лейкемии, саркомы и других злокачественных новообразований и обладают гипотензивным действием [3, 4]. У гидразонов также наблюдается анальгетическая и противовоспалительная активность [5, 6].

Их используют также при лечении шизофрении, проказы и других заболеваний [7]. Так, например, *Прокарбазин* (N-(1-Метилэтил)-4-[(2-гидразинометил)бензамид] и *Дакарбазин* (5-(3,3-Диметил-1-триазенил)-1Н-имидазол-4-карбоксамид), оказывают противоопухолевое, цитостатическое, иммунодепрессивное и алкилирующее действие [8].

Из литературных данных известно, что N-замещенные имидаты склонны к реакциям замещения по эфирной группе, что позволяет синтезировать новые структуры.

Для целенаправленного синтеза новых амидразонов, содержащих в своей структуре фрагмент дифенилоксида, в качестве исходных веществ были использованы бутиловые эфиры N-(замещенной)-3-феноксифенилкарбоксимидовой кислоты (I), которые были синтезированы ранее, и 2,4-динитрофенилгидразин. Синтез осуществляли по схеме:



Реакцию проводили при температуре 55–60 °С в среде абсолютного этилацетата в течение 1,5–2 часов и мольном соотношении иминоэфир: 2,4-динитрофенилгидразин = 1:1,2. Очищали N-замещенные гидразины перекристаллизацией из соответствующего растворителя (см. табл. 1).

В ИК-спектрах синтезированных соедине-

ний отсутствует характеристическая полоса в области 1294–1070 cm^{-1} , что говорит о разрушении эфирной связи C-O-C. Появление полос поглощения в области 3490–3394 cm^{-1} свидетельствует об образовании связи N-H в полученных амидразонах. Характеристические полосы при 1654 cm^{-1} и 1702 cm^{-1} доказывают присутствие соответственно связей C=N и C=O.

В ЯМР ^1H -спектрах амидразонов протонам ароматических колец соответствует мультиплет в области δ 6.92–8.06 м.д. Протон NH-группы проявляет себя в виде единичного сигнала с хи-

мическим сдвигом δ 1.85–4.05 м.д. Триплет в области δ 0.97–1.93 является представлением метильной группы.

Таблица 1

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

№	Соединение	Сигналы спектров ЯМР ^1H , δ , м.д.	Сигналы спектров ИК-спектров, ν , см $^{-1}$
IIa	<p>Выход 64 %. $T_{\text{пл}} = 136\text{--}137$ °С. Кристаллическое вещество бурого цвета. $M=463$ г/моль. Перекристаллизован из абс. изопропилового спирта</p>	1,79 с (1H, NH); 4,05 с (1H, NH); 7,00-7,91 м (Ar); 1,10-1,13 т (3H, CH $_3$); 1,49-1,54 д (2H, CH $_2$); 2,85-2,93 д (2H, CH $_2$)	1610 (C=N); 1701 (C=O); 3390, 3250 (N-H)
IIIb	<p>Выход 76 %. $T_{\text{пл}} = 139\text{--}140$ °С. Кристаллическое вещество бежевого цвета. $M=461$ г/моль. Перекристаллизован из абс. ЧХУ</p>	2,01 с (1H, NH); 3,98 с (1H, NH); 6,91-8,06 м (Ar); 1,93-1,95 т (3H, CH $_3$); 5,77-5,89 д (2H, CH $_2$)	1620 (C=N); 1709 (C=O); 3412, 3235 (N-H)
IVc	<p>Выход 60 %. $T_{\text{пл}} = 145\text{--}147$ °С. Кристаллическое вещество бежевого цвета. $M=481$ г/моль. Перекристаллизован из абс. изопропилового спирта</p>	2,04 с (1H, NH); 3,89 с (1H, NH); 6,91-8,06 м (Ar)	1625 (C=N); 1698 (C=O); 3395, 3200 (N-H)

С помощью программы «PASS» был произведен вычислительный прогноз возможного наличия различных видов фармакологических свойств. В системе «PASS» рассчитываются вероятности P_a и P_n принадлежности прогнози-

руемого вещества к классам соединений, проявляющих и не проявляющих заданную активность; соединение считается активным, если $P_a > P_n$. Результаты прогноза описаны в табл. 2.

Таблица 2

Результаты прогноза фармакологических свойств синтезированных соединений

№	Соединение	P _a	P _n	Вид активности
IIa		0,696	0,014	Лечение предраковых воспалений
		0,585	0,057	Противовирусная (Пикорнавирусы)
		0,444	0,020	Противотуберкулезная
		0,388	0,043	Антипротозойная (Трипаносома)
		0,363	0,044	Лечение хромоты
0,366	0,049	Антибактериальная		
IIIb		0,701	0,022	Антипротозойная (Трипаносома)
		0,696	0,054	Лечение предраковых воспалений
		0,572	0,049	Антиангинальная
		0,440	0,027	Кардиопротектор
		0,428	0,024	Противотуберкулезная
		0,390	0,027	Снимает раздражение кожи
		0,482	0,123	Ингибитор полипоропепсина
0,490	0,138	Протектор мукоембраны		
IVc		0,749	0,010	Противовоспалительная
		0,631	0,017	Антиангинальная
		0,408	0,021	Противоишемическая
		0,415	0,033	Кардиопротектор
		0,392	0,033	Противопаразитарная
		0,436	0,084	Противовирусная (Пикорнавирусы)
0,383	0,036	Противотуберкулезная		

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

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

Методика изложена на примере взаимодействия *бутилового эфира N-(бутироил)-3-феноксифенилкарбоксимидовой кислоты* и *2,4-динитрофенилгидразина*. В реактор загружают 3,00 г (0,009 моль) бутилового эфира N-(бутироил)-3-феноксифенилкарбоксимидовой кислоты (II) в абс. этилацетате. При перемешивании и охлаждении водяной баней до 15–20 °С по каплям прибавляют 2,14 г (0,011 моль) 2,4-динитрофенилгидразина. Затем реакционную массу выдерживают в течение 1 ч. После отгонки растворителя масса закристаллизовывается. Продукт очищают перекристаллизацией из абс. изопропилового спирта. Выход (**соединения IIa**) – 54 % [9].

Соединения **IIIb**, **IVc** получены по аналогичной методике с выходами после перекри-

сталлизации из соответствующих растворителей 50–80 %, физико-химические свойства гидразинов 3-ФБК (3-феноксифенолкарбоновой кислоты) (**IIa**, **IIIb**, **IVc**) представлены в табл. 1.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Wilt, J. W. Formation of α -phenylcyclopentylcarbonitrile / J. W. Wilt [et al.] // J. Org. Chem. – 1968. – 33 (4). – pp. 1666–1669.
2. Китаев, Ю. П. Гидразоны / Ю. П. Китаев, Б. И. Бузыкин. – М.: Наука, 1974. – 416 с.
3. Ларионов, Л. Ф. Химиотерапия злокачественных опухолей / Л. Ф. Ларионов. – М.: Медгиз, 1962. – 231 с.
4. Салдабол, С. А. Синтез новых производных гидразинов / С. А. Салдабол, Н. О. Гиллер // Пути синтеза и изыскания противоопухолевых препаратов: сб. науч. тр. – М.: Медгиз, 1962 – С. 186.
5. Пат. 997415 МПК А61К 31/505, С07D 239/545. Гидразоны 1,3-диметил-6-гидразиноурацила, проявляющие анальгетическую активность / Постовский И. Я., Верещагина Н. Н., Азев Ю. А., Пидэмский Е. Л., Голенева А. Ф., Блинова М. Ю. Заявл. 25.05.1981; опубл. 27.12.2006.
6. Пат. 1099573 МПК А61К 31/505, С07D 239/545. Гидразоны 1,3-диметил-6-гидразиноурацила, проявляющие противовоспалительную и анальгетическую активность / Верещагина Н. Н., Азев Ю. А., Пидэмский Е. Л., Голенева А. Ф. Заявл. 19.07.1982; опубл. 27.12.2006.
7. Пат. 5696267 США, МПК С07D 295/12, А61К 31/397, А61К 31/40. Substituted oximes, hydrazones and olefins as neurokinin antagonists / Reichard G. A., Aslanian R. G., Aliamo C. L.; «SCHERING CORP». - № 008415; заявл. 01.06.96; опубл. 28.02.98.

8. www.rlsnet.ru (электронная энциклопедия лекарств).

9. Пат. 2408575 РФ, МПК С 07 С 257/20, С 07 С 257/14, С 07 С 257/18. Способ получения N'-бензоил-N-замещенных амидинов 3-феноксибензойной кислоты или ее производных // Ю.В. Попов, Т.К. Корчагина, М.В. Смирнова, Д.Ю. Гаврин, В.С. Камалетдинова; ВолгГТУ. – 2011.

REFERENCES

1. *Wilt, J. W.* Formation of α -phenylcyclopentylcarbonitrile / *J. W. Wilt [et al.] // J. Org. Chem.* – 1968. – 33 (4). – pp. 1666-1669.

2. *Kitaev, Yu. P.* Hydrazones / *Yu. P. Kitaev, BI Buzykin.* - M.: Science, 1974. - p. 416.

3. *Larionov, L. F.* Chemotherapy of malignant tumors / *L. F. Larionov.* - M.: Medgiz, 1962. – p. 231.

4. *Saldabol, S. A.* Synthesis of new hydrazone derivatives / *S. A. Saldabol, N. O. Giller // Ways of synthesis and research of antitumor drugs: Sat. Sci. Tr.* - M.: Medgiz, 1962 - P. 186.

5. Pat. 997415 IPC A61K 31/505, C07D 239/545. Hydra-

zones of 1,3-dimethyl-6-hydrazinouracil, showing analgesic activity / *I. Ya. Postovsky, N. N. Vereshchagin, Yu. A. Azev, E. L. Pidemsky, A. F. Goleneva, M. Yu. Blinova.* Declared. 05/25/1981; Publ. 27.12.2006.

6. Pat. 1099573 IPC A61K 31/505, C07D 239/545. The hydrazones of 1,3-dimethyl-6-hydrazinouracil, showing anti-inflammatory and anesthetic activity / *N. N. Vereshchagin, Yu. A. Azev, E.L. Pidemsky, A. F. Goleneva.* Declared. 07/19/1982; Publ. 27.12. 2006.

7. Pat. 5696267 USA, IPC C07D 295/12, A61K 31/397, A61K 31/40. Substituted oximes, hydrazones and olefins as neurokinin antagonists / *G. A. Reichard, R. G. Aslanian, C. L. Aliamo; «SCHERING CORP».* - 008415; Claimed. 01.06.96; Publ. 28.02.98.

8. www.rlsnet.ru (electronic encyclopedia of medicines).

9. Pat. 2408575 RF, IPC C 07 C 257/20, C 07 C 257/14, C 07 C 257/18. Method for the preparation of N'-benzoyl-N-substituted amidines of 3-phenoxybenzoic acid or its derivatives // *Yu.V. Popov, T.K. Korchagina, M.V. Smirnova, D.Yu. Gavrin, V.S. Kamaletdinova; VolgGTU.* - 2011.

Yu. V. Popov, T. K. Korchagina, V. S. Lobosenko, M. V. Sinyuk

**SYNTHESIS OF N-SUBSTITUTED AMIDRAZONES,
CONTAINING DIPHENYLOXIDE FRAGMENT**

Volgograd State Technical University

Abstract. Novel amidrazones, containing diphenyloxy fragment, were synthesized by the reaction of N-substituted imidation on the 3-phenoxybenzoic acid basis, with aromatic hydrazines. The title compounds possess different types of the pharmacological activity.

Keywords: diphenyloxy, N-substituted, imidate, amidrazones, pharmacological activity.

УДК 547-304.7+542.973

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

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОНИТРИЛА
В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Гидрирование бензонитрила при катализе наночастицами никеля, нанесенными на носитель в реакторе вытеснения в газовой фазе или в системе газ–жидкость–твердый катализатор протекает при атмосферном давлении водорода с образованием дибензиламина и трибензиламина. Изучено влияние температуры и избытка водорода на селективность образования продуктов. Показано, что помимо реакции гидрирования в изучаемых условиях протекают также реакции диспропорционирования и гидрогенолиза продуктов.

Ключевые слова: катализ, никель, нитрилы, амины, гидрирование нитрилов.

Гидрирование бензонитрила – один из основных промышленных способов получения бензиламина, дибензиламина, трибензиламина, применяемых как полупродукты в фармакологической и текстильной промышленности, а также для производства пластических масс. Варьируя параметры процесса и катализатор, можно сместить селективность в отношении одного из продуктов реакции.

Так проводили газофазное гидрирование бензонитрила на катализаторах Pd/C и Pd/Al₂O₃ [1]. Основной продукт при проведении реакции на Pd/Al₂O₃-бензиламин, а при замене оксида алюминия на уголь селективность смещалась в сторону образования продукта гидрогенолиза бензонитрила – толуола. Процесс проводили при температуре кипения реакционной смеси, предварительно растворяя бензонитрил в 2-про-

паноле. Конверсия в обоих случаях достигала 80 %.

Изучалось гидрирование бензонитрила в газовой фазе на катализаторе Cu/MgO [2]. Процесс проводили в при атмосферном давлении 240 °С, при этом конверсия бензонитрила составила 98 % а селективность по бензиламину – 70 %.

Гидрирование в жидкой фазе на Pd/C дает смесь бензиламина и трибензиламина. С использованием в качестве растворителя октана, преимущественно образуется бензиламин (63 %), а в бензоле – дибензиламин (63 %).

Известно, что с 80 %-ным выходом получается преимущественно бензиламин в уксусной кислоте на Pd/BaSO₄, а дибензиламин с высокими выходами образуется на Rh/C and Pt/C в нейтральных растворителях.

Интересен тот факт, что не на одном из перечисленных катализаторах трибензиламин не образуется.

Образование трибензиламина возможно в присутствии воды. В качестве катализатора используют Pt-C, при 100 °С и давление водорода 2,1–3,4 МПа, получают 39 % трибензиламина и 45 % дибензиламина [3].

Перспективным является применение в качестве катализаторов гидрирования нитрилов наночастиц металлов переменной валентности, таких как Ni, Co, Cu. Ранее было изучено жидкофазное гидрирование карбонитрилов в при-

сутствии наночастиц никеля и кобальта [4,5] в изопропаноле при барботаже водорода и 60–70 °С в течение 10–16 часов. На никелевом катализаторе, преимущественно, получали вторичные амины, а на кобальтовом – первичные. Также было осуществлено восстановительное аминирование нитрилов в присутствии наночастиц никеля, нанесенных на активированный уголь при 120–200 °С в проточном реакторе. Продуктами реакции являлись несимметричные вторичные и третичные амины.[6].

Целью работы является изучение реакции гидрирования бензонитрила при катализе наночастицами никеля, нанесенными на носитель, установление состава получаемых продуктов и изучение влияния параметров процесса на селективность и конверсию.

Нами был синтезирован никелевый катализатор, нанесенный на алюмосиликатный носитель – катализатор крекинга Цеокар-2, содержащий 10 % (масс.) цеолита NaY и до 1,8 % (масс.) La₂O₃ (остальное – SiO₂) [7].

Гидрирование бензонитрила проводили в интервале температур 120–260 °С, в проточном реакторе, при этом реакция протекала в системе газ–жидкость–твердый катализатор или газовой фазе, соответственно температуре.

Конверсия как трехфазной и газофазной реакции была достаточно высокой и увеличивалась с ростом температуры.

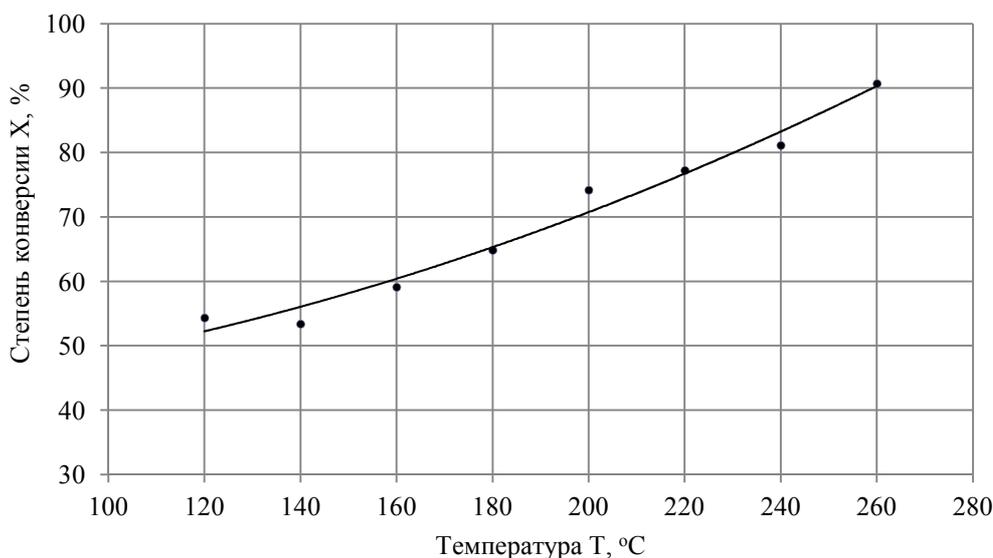
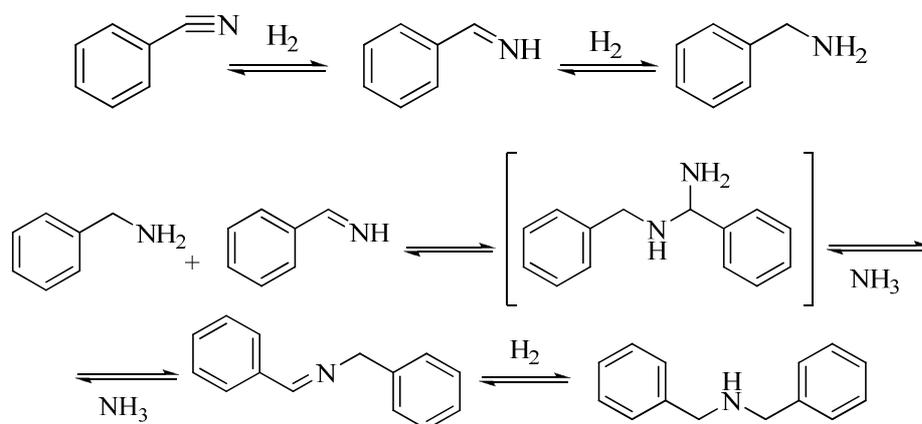


График зависимости степени конверсии бензонитрила X (%) от температуры T (°C)

По результатам хромато-масс-спектрометрии установлен состав реакционной смеси гидрирования: бензонитрил, бензиламин, дибензи-

ламин, трибензиламин – при температурах ниже 200 °С, а также в смеси обнаружены бензол и толуол выше 200 °С.

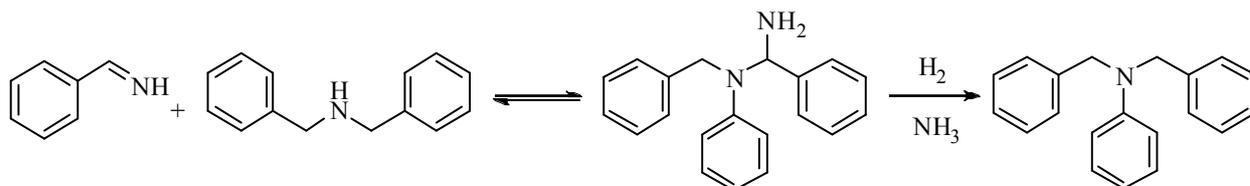
Образование бензиламина и дибензиламина идет по схеме:



Образование трибензиламина не может быть объяснено приведенной выше схемой превращения, поскольку невозможно образование соответствующего енамина.

Из литературы [8] известно, что трибензи-

ламин может образовываться при гидрировании бензонитрила, посредством гидрогенолиза *гем*-диаминового интермедиата, полученного за счет нуклеофильного присоединения дибензиламина к бензилимину:



Проведено изучение влияния избытка водорода на селективность процесса: при проведении процесса при 180 °С, расходом водорода 0,5 л/(ч·Г_{кат}) и расходом нитрила 0,9 мл/(ч·Г_{кат}), конверсия составила 65 %, селективность по бензиламину – 4 %, дибензиламину – 5 %, трибензиламину – 87 %.

При той же температуре и расходе реагента, но с увеличением расхода водорода конверсия значительно увеличивалась, так при расходе водорода 2 л/(ч·Г_{кат}) конверсия составила 91 % селективность по бензиламину 22 %, дибензиламину – 4 %, трибензиламину – 72 %.

При увеличении температуры, наряду с образованием продуктов гидрирования, наблюдалось образование продуктов гидрогенолиза и дальнейших превращений последних. Вследствие применения кислого носителя также наблюдалось протекание реакции дезалкилирования толуола, при этом выход бензола увеличивался при увеличении температуры.

Так при температуре 260 °С селективность по бензиламину 18 %, дибензиламину – 20 %, трибензиламину – 7,6 %, бензолу – 25 %, толуолу – 30 %.

В ходе изучения процесса не наблюдалось дезактивации катализатора.

Таким образом, в ходе данной работы был установлен состав продуктов в процессе гидрирования бензонитрила в присутствии гетерогенного никелевого катализатора Ni/Цеокар-2. Изучено влияние температуры и избытка водорода на селективность образования продуктов. Показано, что помимо реакции гидрирования в изучаемых условиях протекают также реакции диспропорционирования и гидрогенолиза продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора

Навеску носителя Цеокар-2 (фракция 1–1,5 мм), 2 г пропитывали водным раствором 0,5 г хлорида никеля NiCl₂·6H₂O в 4 мл воды в течение 1 суток. Пропитанный носитель отфильтровывали, промывают водой несколько раз. Восстановление NaBH₄ проводили тремя порциями по 0,1 г при температуре 22–25 °С в течение 2–3 минут на порцию.

Проведение эксперимента

Реакцию проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении в интервале температур 120–260 °С. Восстановленный катализатор загружают в реактор во влажном виде между слоями насадки из стекла, осушают от воды в токе водорода при 120 °С непосредственно перед реакцией. Лабораторный реактор представляет собой трубку из стали 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 9 мм и высотой зоны нагрева 50 мм, помещенный в электрическую печь. Измерение температуры внутри реактора осуществляется при помощи термопары. Расход водорода регулировали генератором водорода ГВ-7.

Гидрирование бензонитрила. а) Расход водорода 0,5 л/(ч·Г_{кат}), расход бензонитрила 0,9 мл/(ч·Г_{кат}). Реакцию проводили при температуре 260 °С. Конверсия бензонитрила – 91 %. Селективность по дибензиламину – 19 %, выход – 17 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 198.0 (2) [M+1], 197.0 (11) [M], 91.0 (100), 106.0 (59), 65.0 (24), 92.0 (22), 51.0 (12). Селективность по трибензиламину – 7,6 %, выход – 7 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 288.0 (4) [M+1], 287.0 (18) [M], 91.0 (100), 210.0 (24), 196.0 (20), 65.0 (18), 92.0 (12). Селективность по бензиламину – 18 %, выход – 16 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 107.8 (112) [M+1], 107.0 (26) [M], 106.0 (100), 79.0 (25), 91.1 (21), 51.0 (13). Селективность по бензолу – 25 %, выход – 22,9 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 79.0 (7) [M+1], 78.0 (100) [M], 77.0 (28), 51.0 (22), 52.0 (19), 50.0 (21). Селективность по толуолу – 30 %, выход – 27 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 93.0 (3) [M+1], 91.9 (41) [M], 91.0 (100), 39.9 (24), 65.0 (17), 41.0 (9).

б) Расход водорода 0,5 л/(ч·Г_{кат}), расход реагента 0,9 мл/(ч·Г_{кат}). Реакцию проводили при температуре 180 °С. Конверсия бензонитрила – 64,8 %. Селективность по дибензиламину – 5 %, выход – 3 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 198.0 (2) [M+1], 197.0 (11) [M], 91.0 (100), 106.0 (59), 65.0 (24), 92.0 (22), 51.0 (12). Селективность по трибензиламину – 87,5 %, выход – 56,7 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 288.0 (4) [M+1], 287.0 (18) [M], 91.0 (100), 210.0 (24), 196.0 (20), 65.0 (18), 92.0 (12). Селективность по бензиламину – 6 %, выход – 4 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 107.8 (112) [M+1], 107.0 (26) [M], 106.0 (100), 79.0 (25), 91.1 (21), 51.0 (13).

в) Расход водорода 2 л/(ч·Г_{кат}), расход реагента 0,9 мл/(ч·Г_{кат}). Реакцию проводили при температуре 180 °С. Конверсия бензонитрила – 91 %. Селективность по дибензиламину – 4,3 %, выход – 4,7 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 198.0 (2) [M+1], 197.0 (11) [M], 91.0 (100), 106.0 (59), 65.0 (24), 92.0 (22), 51.0 (12). Селективность по трибензиламину – 71,5 %, выход – 65 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 288.0 (4) [M+1], 287.0 (18) [M], 91.0 (100), 210.0 (24), 196.0 (20), 65.0 (18), 92.0 (12). Селективность по бензиламину – 22 %, выход – 20 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 107.8 (112) [M+1], 107.0 (26) [M], 106.0 (100), 79.0 (25), 91.1 (21), 51.0 (13).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Selective production of benzylamine via gas phase hydrogenation of benzonitrile over supported pd catalysts / Y. Hao, M. Li, F. Cardenas-Lizana, M. A. Keane // *Catalysis Letters*. 2016, V. 146, N. 1. P. 109 - 116
2. Selective gas-phase hydrogenation of benzonitrile into benzylamine over Cu–MgO catalysts without using any additives / R. K. Marella, K. S. Koppadi, Y. Jyothi, K. S. R. Rao, D. R. Burri // *New Journal of Chemistry*. 2013, V. 37, N. 10. P. 3229 – 3235.
3. Amines: synthesis, properties and applications / S.A. Lawrence. - V. 1, Cambridge: Cambridge University Press, 2004 – P.62–68.
4. Попов, Ю. В. Синтез симметричных и несимметричных диалкиламинов при гидрировании карбонитрилов при катализе коллоидным никелем / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, К. В. Щербакова // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4 (159) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 4). – С. 38–44.*
5. Попов, Ю. В. Гидрирование карбонитрилов при катализе коллоидными частицами кобальта / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, К. В. Щербакова // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4 (183) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 4). – С. 61–64.*
6. Попов, Ю. В. Восстановительное аминирование карбонитрилов в присутствии никелевого катализатора, нанесенного на активированный уголь / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, С. Е. Латышова, А. О. Панов, П. М. Ширханян, М. Ю. Плетнева // *Известия ВолгГТУ / межвуз. сб. науч. ст. № 12 (191) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 4). – С. 44–48.*
7. Мухленов, И. П. Технология катализаторов / И. П. Мухленов, Е. И. Добкина, В. И. Дерюжкина, В. Е. Сороко ; под ред. проф. И. П. Мухленова. – Изд. 2-е, перераб. – Л.: Химия, 1979. – 328 с.
8. The reductive amination of aldehydes and ketones and the hydrogenation of nitriles: mechanistic aspects and selectivity control / S. Gomez, J. A. Peters, T. Maschmeyer // *Adv. Synth. Catal.* 2002, V. 344, N. 10. P. 1040 – 1041.

REFERENCES

1. Selective production of benzylamine via gas phase hydrogenation of benzonitrile over supported pd catalysts / Y. Hao, M. Li, F. Cardenas-Lizana, M. A. Keane // *Catalysis Letters*. 2016, V. 146, N. 1. P. 109 - 116
2. Selective gas-phase hydrogenation of benzonitrile into benzylamine over Cu–MgO catalysts without using any additives / R. K. Marella, K. S. Koppadi, Y. Jyothi, K. S. R. Rao, D. R. Burri // *New Journal of Chemistry*. 2013, V. 37, N. 10. P. 3229 – 3235.
3. Amines: synthesis, properties and applications / S.A. Lawrence. - V. 1, Cambridge: Cambridge University Press, 2004 – P.62-68
4. Синтез симметричных и несимметричных диалкиламинов при гидрировании карбонитрилов при катализе коллоидным никелем / Yu.V.Popov, V.M. Mokhov, K.V. Scherbakova // *Izvestija VolgGTU : mezhvuz. sb. nauch. tr. № 4 (159) / VolgGTU. – Volgograd, 2015. – (Serija «Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov» ; vyp. 4). - S. 38-44.*
5. Гидрирование карбонитрилов при катализе коллоидными частицами кобальта / Yu.V. Popov, V. M. Mokhov, K.V. Scherbakova // *Izvestija VolgGTU : mezhvuz. sb. nauch. tr. № 4 (183) / VolgGTU. – Volgograd, 2016. – (Serija «Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov» ; vyp. 4). - S. 61-64.*
6. Popov, Yu.V. Восстановительное аминирование карбонитрилов в присутствии никелевого катализатора, нанесенного на активированный уголь / Yu.V. Popov, V.M. Mokhov, S.E. Latyshova, A.O. Panov, P.M. Shirkhanyan, M.Yu. Pletneva // *Izvestija VolgGTU. Ser. Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov. – Volgograd, 2016. – № 12 (191) . – Popov, Yu.V. P. 44-48.*
7. Tehnologija katalizatorov / Muhlenov I. P., Dobkina E. I., Derjuzhkina V. I., Soroko V. E.; Pod red. prof. I. II. Muhlenova. – Izd. 2-e, pererab. – L.: Himija, 1979. – 328 s.
8. The reductive amination of aldehydes and ketones and the hydrogenation of nitriles: mechanistic aspects and selectivity control / S. Gomez, J. A. Peters, T. Maschmeyer // *Adv. Synth. Catal.* 2002, V. 344, N. 10. P. 1040 – 1041.

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

**STUDY OF HYDROGENATION OF BENZONITRILE
OVER A SUPPORTED NICKEL CATALYST**

Volgograd State Technical University

Abstract: Hydrogenation of benzonitrile catalyzed by supported nickel nanoparticles using the plug-flow reactor in the gas phase or in the gas-liquid-solid catalyst system under the atmospheric hydrogen pressure has been carried out to obtain dibenzylamine and tribenzylamine. Influence of temperature and excess of hydrogen on the selectivity of products was investigated. It has been found that in addition to the hydrogenation reaction, disproportionation and hydrogenolysis reactions of the products also occur under hydrogenation reaction conditions.

Keywords: catalysis, nickel, nitriles, amines, hydrogenation of nitriles.

УДК 547-304.7+542.973

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

**ГАЗОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ КАРБОНИТРИЛОВ
В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА,
НАНЕСЕННОГО НА ПОДЛОЖКУ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Гидрирование карбонитрилов при катализе наночастицами металлов переменной валентности, нанесенными на различные носители в реакторе вытеснения в газовой фазе, протекает при атмосферном давлении водорода с образованием симметричных вторичных или третичных аминов.

Ключевые слова: катализ, никель, нитрилы, амины, гидрирование нитрилов.

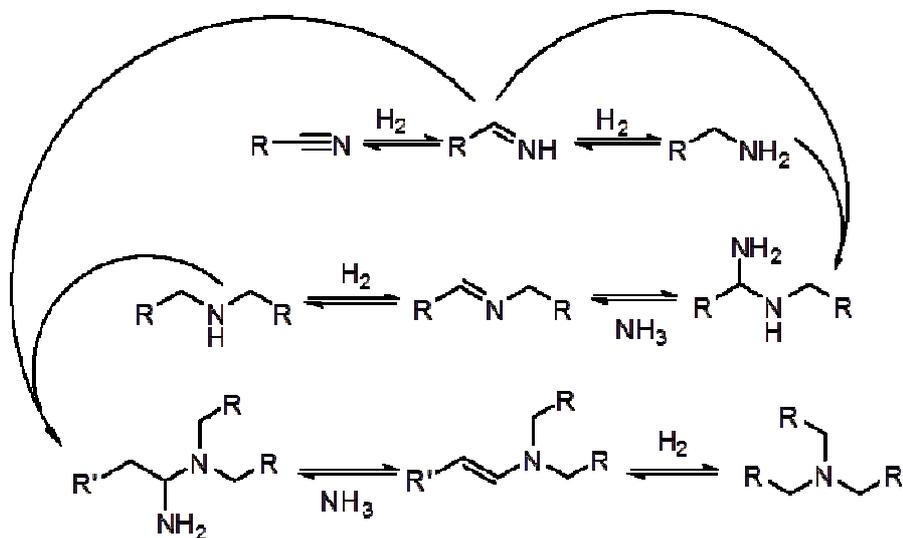
Гидрирование нитрилов – один из промышленных способов получения аминов различного строения, применяемых фармакологической, текстильной, сельскохозяйственной промышленности и при производстве пластических масс. С целью селективного получения первичных аминов реакцию проводят в жестких условиях (при повышенном давлении водорода

и избытке аммиака), с использованием Ni, Co катализаторов [1]. Обоснование применения таких параметров диктуется образованием побочных продуктов: вторичных и третичных аминов.

Известно также, что на Pt и Pd катализаторах получают, преимущественно ди- и триалкиламины [2,7].

Образование вторичных и третичных аминов обусловлено высокой реакционной способностью промежуточных продуктов гидрирования – иминов и енаминов [3]. В результате нуклеофильного

присоединения амина к имину и последующего элиминирования аммиака и гидрирования N-замещенного альдимины, образуется диалкиламин. Аналогично образуется триалкиламин:



Проведение реакции гидрирования возможно как в жидкой, так и в газовой фазе. Но в обоих случаях главными недостатками являются низкая селективность процесса при высоких конверсиях и дезактивация катализаторов.

Проводились исследования различного типа катализаторов. Так, в работе [4] исследован процесс гидрирования ацетонитрила при атмосферном давлении и температуре 70 °С с использованием в качестве катализатора никелевой черни и никеля нанесенного на носители: MgO, Al₂O₃, Cr₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, ThO₂ и UO₂. Никелевая чернь, Ni/MgO, Ni/ThO₂ и Ni/UO₂ показали высокую селективность в отношении этиламина, но конверсия на исследуемых катализаторах не достигала 10 %. Катализаторы дезактивировались в течение 5 ч.

При катализе Pt и Pt-Pd (1–2 % масс.), нанесенных на мезопористые, модифицированные цирконием силикатные носители [5] получали вторичные и третичные амины при температуре 135–175 °С и атмосферном давлении с конверсией нитрила от 33–50 % и высокой селективностью в отношении третичного амина.

Гидрирование нитрилов в жидкой фазе изучалось с использованием никелевых нанесенных катализаторов на носителях: MgO, SiO₂, Al₂O₃, MgAlO, SiAlO, при 120 °С [6]. Были получены результаты с высокой конверсией и селективностью в отношении первичного амина.

Ранее было осуществлено жидкофазное гидрирование нитрилов различного строения с ис-

пользованием в качестве катализатора коллоидного раствора никеля и кобальта [7, 8] в изопропанолу при барботаже водорода и 60–70 °С в течение 10–16 часов. На никелевом катализаторе, преимущественно, получали вторичные амины, а на кобальтовом – первичные. Установлено, что селективность зависела от способа получения катализатора.

Также изучалась возможность использования нанесенных металлических наночастиц в качестве катализаторов в реакции газофазного гидрирования олефинов [9]. Было найдено, что использование нанесенных никелевых катализаторов позволяет осуществлять гидрирование алкенов в мягких условиях с высокими выходами продуктов гидрирования.

Целью работы стало изучение возможности применения нанесенных металлических катализаторов в условиях газофазного гидрирования нитрилов.

Было проведено исследование влияния природы металла и носителя на селективность и конверсию нитрила. В качестве металлов были выбраны Ni, Co и Cu, а в качестве носителей γ-Al₂O₃, активированный уголь марки БАУ-А, алюмосиликатный катализатор крекинга Цеокар-2, и катионообменная смола Purolite CT-175.

Медные катализаторы показали низкую каталитическую активность, конверсия нитрилов не превышала 10 %.

На кобальтовых катализаторах конверсия достигала наибольшего значения (40 %) при ис-

симальная конверсия валеронитрила составила 83 % при температуре 200 °С, селективность по дипентиламину составила 74 %, по трипентиламину – 20 %.

Газофазное гидрирование *изо*-бутиронитрила осуществляли в интервале температур от 120–260 °С с расходом водорода 1 л/(ч·Г_{кат}) и расходом жидкости 0,9 мл/(ч·Г_{кат}). При 200 °С достигалась полная конверсия *изо*-бутиронитрила, при этом селективность образования диизобутиламины составила 96 %. Высокая селективность реакции во всем интервале температур может быть объяснена стерическими затруднениями при образовании триизобутиламина.

Таким образом, установлено, что проведение газофазного гидрирования линейного и разветвленного строения нитрилов с использованием никелевых нанесенных катализаторов приводит к образованию ди- и триалкиламинов. Также установлена зависимость состава катализата от температуры проведения реакции на катализаторе Ni/Цеокар-2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора

Навеску носителя Цеокар-2 (фракция 1–1,5 мм), 2 г пропитывали водным раствором 0,5 г хлорида никеля NiCl₂·6H₂O в 4 мл воды в течение 1 суток. Пропитанный носитель отфильтровывали, промывали водой несколько раз. Восстановление NaBH₄ проводили 3 порциями по 0,1 г при температуре 22–25 °С в течение 2–3 мин на порцию.

Проведение эксперимента

Реакцию проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении в интервале температур 120–260 °С. Восстановленный катализатор загружают в реактор во влажном виде между слоями насадки из стекла, осушают от воды в токе водорода при 120 °С непосредственно перед реакцией. Лабораторный реактор представляет собой трубку из стали 12X18H10T с внутренним диаметром 9 мм и высотой зоны нагрева 50 мм, помещенный в электрическую печь. Измерение температуры внутри ректора осуществляется при помощи термпары. Расход водорода регулировали генератором водорода ГВ-7.

Гидрирование пропионитрила. а) Расход водорода 0,75 л/(ч·Г_{кат}), расход пропионитрила 0,9 мл/(ч·Г_{кат}). Реакцию проводили при температуре 200 °С. Конверсия пропионитрила – 99 %. Селективность по дипропиламину – 56,4 %,

выход – 55,9 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*_{отн.}, %): 102.0 (76) [M+1], 100.8 (7) [M], 72.0 (100), 44.0 (87), 41.1 (32), 43.0 (27), 42.0 (17). Селективность по трипропиламину – 40 %, выход – 39,7 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*_{отн.}, %): 143.9 (10) [M+1], 143.1 (1) [M], 113.9 (100), 85.9 (60), 58.0 (12), 43.9 (9), 115.0 (8), 142.0 (5). Селективность по дипропилимину – 3,5 %, выход – 3,5 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*_{отн.}, %): 99.9 (21) [M+1], 98.9 (6) [M], 69.9 (100), 42.0 (59), 41.0 (50), 43.0 (45).

б) Расход водорода 0,75 л/(ч·Г_{кат}), расход пропионитрила 0,9 мл/(ч·Г_{кат}). Реакцию проводили при температуре 240 °С. Конверсия пропионитрила – 95,5 %. Селективность по дипропиламину – 84,17 %, выход – 80,4 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*_{отн.}, %): 102.0 (76) [M+1], 100.8 (7) [M], 72.0 (100), 44.0 (87), 41.1 (32), 43.0 (27), 42.0 (17). Селективность по трипропиламину – 13 %, выход – 12,6 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*_{отн.}, %): 143.9 (10) [M+1], 143.1 (1) [M], 113.9 (100), 85.9 (60), 58.0 (12), 43.9 (9), 115.0 (8), 142.0 (5). Селективность по дипропилимину – 2,6 %, выход – 2,5 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*_{отн.}, %): 99.9 (21) [M+1], 98.9 (6) [M], 69.9 (100), 42.0 (59), 41.0 (50), 43.0 (45).

Гидрирование бутиронитрила. а) Расход водорода 1 л/(ч·Г_{кат}), расход бутиронитрила 0,9 мл/(ч·Г_{кат}). Реакцию проводили при температуре 260 °С. Конверсия бутиронитрила – 99,9 %. Селективность по дибутиламину – 63,6 %, выход – 61,5 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*_{отн.}, %): 130.0 (26) [M+1], 128.7 (2) [M], 44.1 (100), 85.9 (39), 41.1 (31), 42.0 (17), 57.0 (62), 43.0 (5). Селективность по трибутиламину – 13,2 %, выход – 13 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*_{отн.}, %): 186.0 (16) [M+1], 142.0 (100), 99.9 (90), 58.0 (60), 143.0 (10), 141.1 (8). Селективность по трибутиленамину – 23,3 %, выход – 23,2 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*_{отн.}, %): 184.2 (2) [M+1], 44.0 (100), 85.9 (49), 41.1 (12), 57.0 (55), 156.1 (4).

Гидрирование *изо*-бутиронитрила. а) Расход водорода 0,75 л/(ч·Г_{кат}), расход *изо*-бутиронитрила 0,9 мл/(ч·Г_{кат}). Реакцию проводили при температуре 200 °С. Конверсия *изо*-бутиронитрила – 100 %. Селективность по диизобутиламину – 96,37 %, выход – 96,37 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*_{отн.}, %): 130.0 (16) [M+1], 128.7 (2) [M], 86.0 (100), 57.0 (30), 41.0 (30), 44.0 (19), 42.1 (10). Селективность по изобутилиденизобутиламину – 3,6 %, выход – 3,6 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*_{отн.}, %): 128.0 (34) [M+1], 126.8

(6) [M], 84.0 (100), 41.0 (57), 56.9 (51), 56.0 (40), 42.0 (26), 70.0 (10).

Гидрирование валеронитрила. а) Расход водорода 0,75 л/(ч·Г_{кат}), расход валеронитрила 0,9 мл/(ч·Г_{кат}). Реакцию проводили при температуре 220 °С. Конверсия валеронитрила – 83 %. Селективность по дипентиламину – 74,4 %, выход – 60,7 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*_{отн}, %): 158.0 (36) [M+1], 156.8 (2) [M], 44.0 (100), 100.0 (47), 43.0 (12), 41.0 (9). Селективность по трипентиламину – 19,8 %, выход – 16,5 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*_{отн}, %): 228.2 (14) [M+1], 170.0 (100), 114.0 (55), 58.0 (40), 171.0 (12). Селективность по дипентилимину – 6,7 %, выход – 5,6 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*_{отн}, %): 156.0 (100) [M+1], 98.1 (94), 41.0 (29), 42.0 (25), 56.0 (24).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. The reductive amination of aldehydes and ketones and the hydrogenation of nitriles: mechanistic aspects and selectivity control / S. Gomez, J. A. Peters, T. Maschmeyer // *Adv. Synth. Catal.* 2002, V. 344, N. 10, p. 1037–1057.
2. Support effects in the gas phase hydrogenation of butyronitrile over palladium / Y. Hao, X. Wang, N. Perret, F. Cardenas-Lizana, M. A. Keane // *Catalysis, Structure & Reactivity*, 2015, V. 1, p. 4 – 10.
3. On the mechanism of catalytic hydrogenation of nitriles to amines over supported metal catalysts / Y. Huang, W.M.H. Sachtler // *Applied Catalysis A: General*, V. 182, 1999, p. 365 – 378.
4. Effect of supports on the activity of nickel catalysts in acetonitrile hydrogenation / A. C. Gluhoi, P. Marginean, U. Stanescu // *Applied Catalysis A: General*, 2005, V. 294, p. 208–214.
5. Gas-phase hydrogenation of acetonitrile over Pt and Pt–Pd supported on mesoporous solids: influence of the metallic precursor / M.C. Carrion, B.R. Manzano, F.A. Jalon, I. Fuentes-Perujo, P. Maireles-Torres, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez // *Applied Catalysis A: General*, 2005, V. 288, p. 34 – 42.
6. The effect of surface acidic and basic properties on the hydrogenation of laurionitrile over the supported nickel catalysts / H. Chen, M. Xue, Sh. Hu, J. Shen // *Chemical Engineering Journal*, 2012, V. 181, p. 677– 684.
7. Попов, Ю. В. Синтез симметричных и несимметричных диалкиламинов при гидрировании карбонитрилов при катализе коллоидным никелем / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, К. В. Щербакова // *Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 4 (159) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 4). – С. 38–44.*
8. Попов, Ю. В. Гидрирование карбонитрилов при катализе коллоидными частицами кобальта / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, К. В. Щербакова // *Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 4 (183) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 4). – С. 61–64.*
9. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XV. Газофазное гидрирование алкенов при катализе наночастицами никеля, нанесенными на подложку / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, С. Е. Латышова, А. О. Панов, А. А. Донцова, П. М. Ширкханын, К. В. Щербакова // *Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86, вып. 12. – С. 1951–1955.*

REFERENCES

1. The reductive amination of aldehydes and ketones and the hydrogenation of nitriles: mechanistic aspects and selectivity control / S. Gomez, J. A. Peters, T. Maschmeyer // *Adv. Synth. Catal.* 2002, V. 344, N. 10, p. 1037–1057.
2. Support effects in the gas phase hydrogenation of butyronitrile over palladium / Y. Hao, X. Wang, N. Perret, F. Cardenas-Lizana, M. A. Keane // *Catalysis, Structure & Reactivity*, 2015, V. 1, p. 4 – 10.
3. On the mechanism of catalytic hydrogenation of nitriles to amines over supported metal catalysts / Y. Huang, W.M.H. Sachtler // *Applied Catalysis A: General*, 1999, V. 182, p. 365 – 378.
4. Effect of supports on the activity of nickel catalysts in acetonitrile hydrogenation / A. C. Gluhoi, P. Marginean, U. Stanescu // *Applied Catalysis A: General*, 2005, V. 294, p. 208–214.
5. Gas-phase hydrogenation of acetonitrile over Pt and Pt–Pd supported on mesoporous solids: influence of the metallic precursor / M.C. Carrion, B.R. Manzano, F.A. Jalon, I. Fuentes-Perujo, P. Maireles-Torres, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez // *Applied Catalysis A: General*, 2005, V. 288, p. 34 – 42.
6. The effect of surface acidic and basic properties on the hydrogenation of laurionitrile over the supported nickel catalysts / H. Chen, M. Xue, Sh. Hu, J. Shen // *Chemical Engineering Journal*, 2012, V. 181, p. 677– 684.
7. Sintez simmetrichnyh i nesimmetrichnyh dialkilaminov pri gidrirovanii karbonitrilov pri katalize kolloidnym nikelom / Yu.V. Popov, V.M. Mokhov, K.V. Scherbakova // *Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. tr. № 4 (159) / VolgGTU. – Volgograd, 2015. – (Serija «Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov»; v. 4). – S. 38-44.*
8. Gidrirovanie karbonitrilov pri katalize kolloidnymi chasticami kobal'ta / Yu.V. Popov, V. M. Mokhov, K.V. Scherbakova // *Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. tr. № 4 (183) / VolgGTU. – Volgograd, 2016. – (Serija «Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov»; v. 4). – S. 61-64.*
10. Colloidal and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XV. Gas-Phase Hydrogenation of Alkenes Catalyzed by Supported Nickel Nanoparticles / Yu.V. Popov, V. M. Mokhov, D.N. Nebykov, S.E. Latyshova, A.O. Panov, A.A. Dontsova, P.M. Shirkhanyan, K.V. Scherbakova // *Russian Journal of General Chemistry. – 2016. – V*

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

**GAS-PHASE HYDROGENATION OF CARBONITRILES
OVER A SUPPORTED NICKEL CATALYST**

Volgograd State Technical University

Abstract: Hydrogenation of carbonitriles catalyzed by transition metal nanoparticles supported on various supports using the plug-flow reactor in the gas phase under the atmospheric hydrogen pressure has been carried out to obtain symmetric secondary or tertiary amines.

Keywords: catalysis, nickel, nitriles, amines, hydrogenation of nitriles.

УДК 547.64:544.183.26

*В. А. Бабкин¹, Д. С. Андреев¹, А. В. Игнатов¹, В. А. Овчарова¹,
А. А. Пристансков¹, А. И. Рахимов², Н. А. Рахимова²*

**ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОТОНА И МОНОМЕРА
КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-МЕТИЛЕН-4-ВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНА**

¹ Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета

² Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

Впервые исследован механизм протонирования 1-метилена-4-винилциклогексана классическим квантово-химическим методом MNDO. Показано, что этот механизм представляет собой обычную реакцию присоединения протона к двойной связи мономера. Реакция экзотермична и имеет безбарьерный характер. Тепловой эффект реакции при атаке на α -углеродный атом равен 499 кДж/моль.

Ключевые слова: механизм протонирования, метод MNDO, 1-метилена-4-винилциклогексан потенциальная поверхность, протон

Введение

Впервые 1-метилена-4-винилциклогексан был получен и заподимеризован Батлером в 1965 г. [1]. В качестве катализатора авторы этой работы наряду с другими инициаторами использовали газообразный BF_3 в CH_2Cl_2 при температуре -70 °С. Полимер имел низкий молекулярный вес, был тем не менее твердым, растворялся в обычных растворителях, и температура размягчения составляла 150 °С. Структурный анализ методами ИК- и ЯМР-спектроскопии позволил предположить существование сополимера из бициклических и моноциклических звеньев [2]. Вопрос получения из этого мономера высокомолекулярных продуктов до настоящего времени остается открытым. Очевидно, что решить эту задачу можно только через изучение механизмов элементарных актов этого уникального диолефина (иницирования, роста и обрыва материальной цепи). Механизмы элементарных актов также пока не исследовались и особенно это касается понимания механизмов на электронном наноуровне. Изучение механизма протонирования 1-метилена-4-винилциклогексана является первым шагом в изучении механизма элементарного акта ини-

цирования катионной полимеризации этого мономера. В связи с этим цель настоящей работы – квантово-химическое исследование механизма протонирования 1-метилена-4-винилциклогексана классическим полуэмпирическим методом MNDO.

Методическая часть

Для изучения механизма протонирования был выбран классический квантовохимический метод MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам градиентным методом, встроенный в Firefly [3], который частично основан на исходном коде GAMESS (US) [4], в связи с тем, что метод MNDO специально параметризован для наилучшего воспроизведения энергетических характеристик молекулярных систем, что является важным фактором при анализе механизмов катионных процессов. Расчеты выполнялись в приближении изолированной молекулы в газовой фазе. В системе $\text{H}^+ \dots \text{C}_9\text{H}_{15}$ (1-метилена-4-винилциклогексан) 24 атома, $M=2S+1=1$ (где S – суммарный спин всех электронов изучаемой системы равен нулю (все электроны спарены), M -мультиплетность), общий заряд молекулярной системы $\sum q_e = 1$

Для исследования механизма протонирования 1-метилен-4-винилциклогексана выполнялся расчет потенциальной энергии взаимодействия протона с 1-метилен-4-винилциклогексаном по методике, представленной в работе [7–9]. В качестве координат реакции были выбраны расстояния от протона H_1 до C_2 (R_{H1C2}) и от H_1 до C_3 (R_{H1C3}). Исходные значения R_{H1C2} и R_{H1C3} принимались равными 0,31 нм.

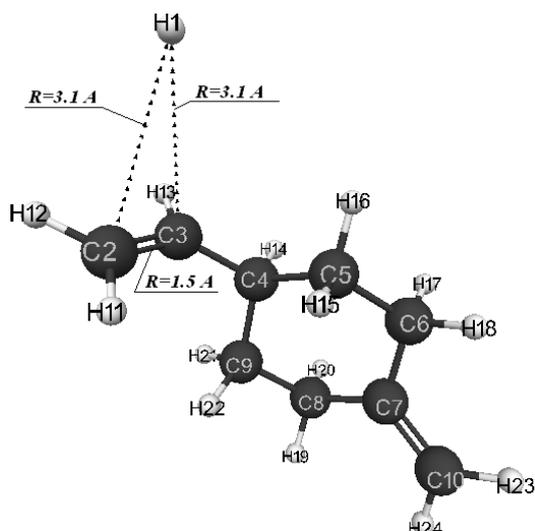


Рис. 1. Исходная модель атаки протона молекулы 1-метилен-4-винилциклогексана

Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt[5].

Результаты расчетов

Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H_1 α -углеродного атома 1-метилен-4-винилциклогексана (C_2) и разрыва двойной связи 1-метилен-4-винилциклогексана представлена на рис. 2.

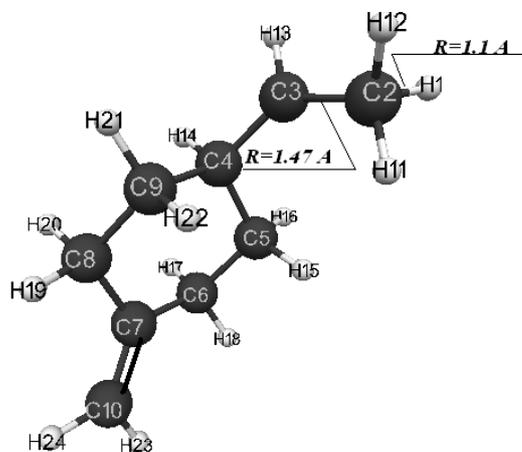


Рис. 2. Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H_1 α -углеродного атома 1-метилен-4-винилциклогексана (C_2)

Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H_1 β -углеродного атома 1-метилен-4-винилциклогексана (C_3) и разрыва двойной связи $C_2 = C_3$ показана на рис. 3.

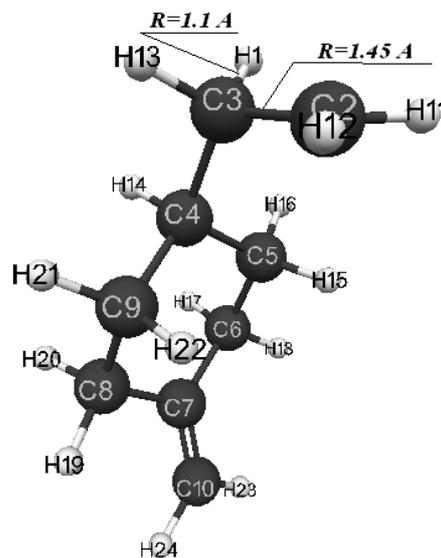


Рис. 3. Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H_1 β -углеродного атома 1-метилен-4-винилциклогексана (C_3)

Изменение общей энергии при протонизации 1-метилен-4-винилциклогексана показано на рис. 4–5 и 7, из которых видно, что на всем пути движения протона (инициирующая частица) $H^{+\delta}$ вдоль координат реакции R_{H1C2} и R_{H1C3} отрицательные значения общей энергии системы $H^+ \dots C_9H_{15}$ (E_0) неуклонно возрастает вплоть до полного формирования карбкатиона

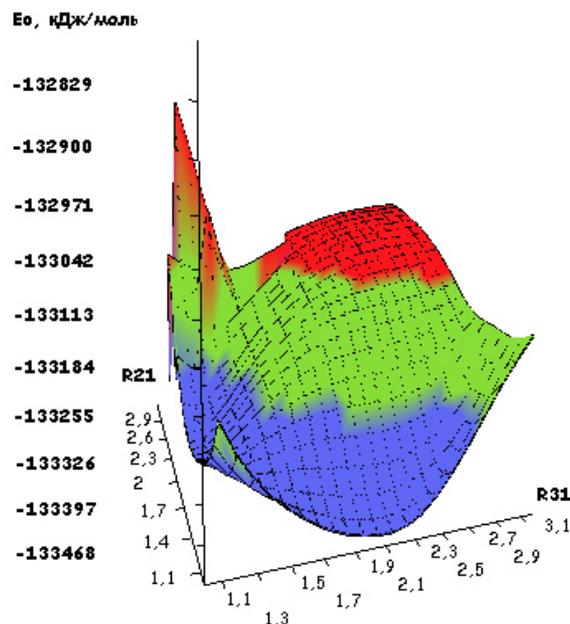


Рис. 4. Потенциальная поверхность энергий взаимодействия протона с 1-метилен-4-винилциклогексаном

и носит безбарьерный характер, как при атаке на α -, так и на β -углеродные атомы 1-метилтен-4-винилциклогексана. Однако конечная структура атаки протона α -углеродного атома на 58 кДж/моль энергетически выгоднее, чем конечная структура атаки протона β -угле-

родного атома, что находится в полном соответствии с классическим правилом Марковникова. Тепловой эффект реакции при атаке на α -углеродный атом равен 499 кДж/моль, а при атаке на β -углеродный атом равен 441 кДж/моль.

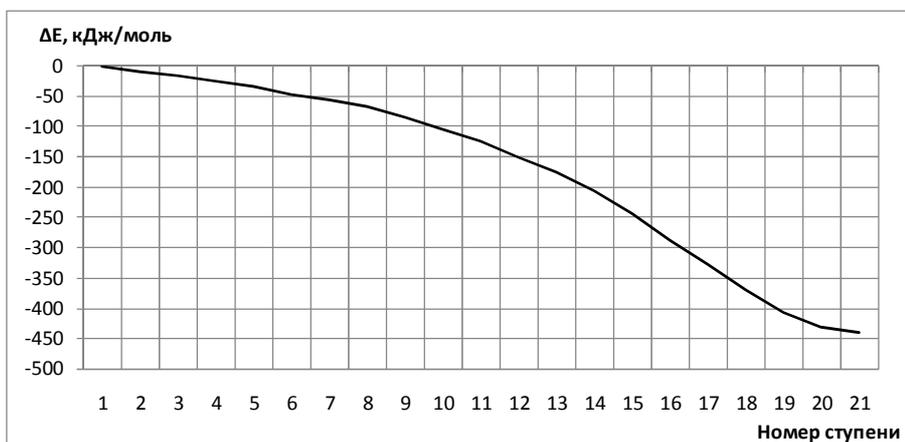


Рис. 5. Изменение общей энергии вдоль пути реакции присоединения протона H_1 к α -углеродному атому 1-метилтен-4-винилциклогексана

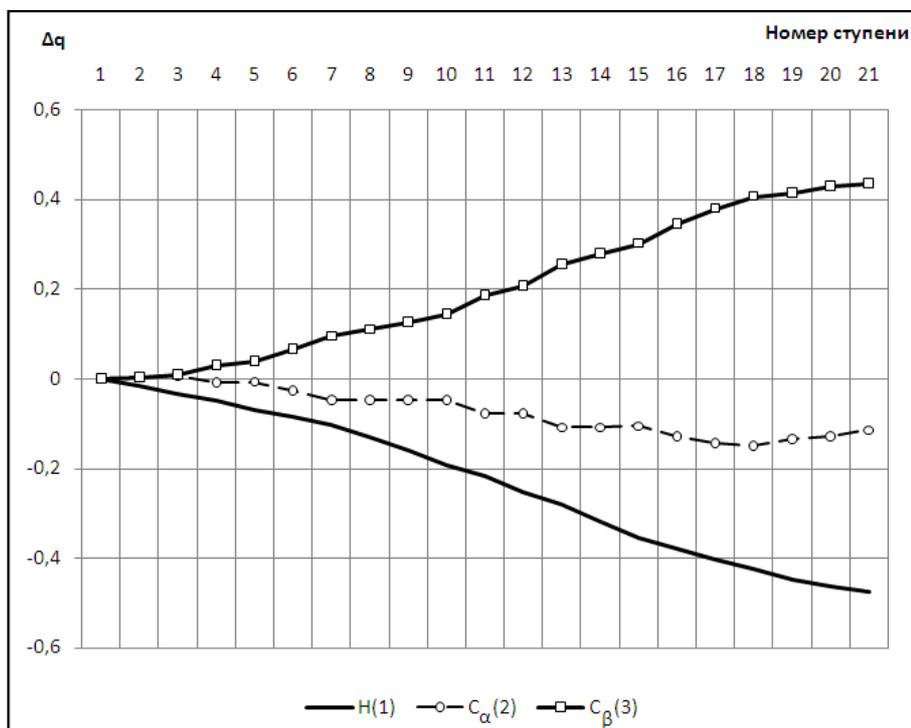


Рис. 6. Изменение зарядов на некоторых атомах вдоль пути реакции присоединения протона H_1 к α -углеродному атому 1-метилтен-4-винилциклогексана



Рис. 7. Изменение общей энергии вдоль пути реакции присоединения протона H_1 к β -углеродному атому 1-метилена-4-винилциклогексана

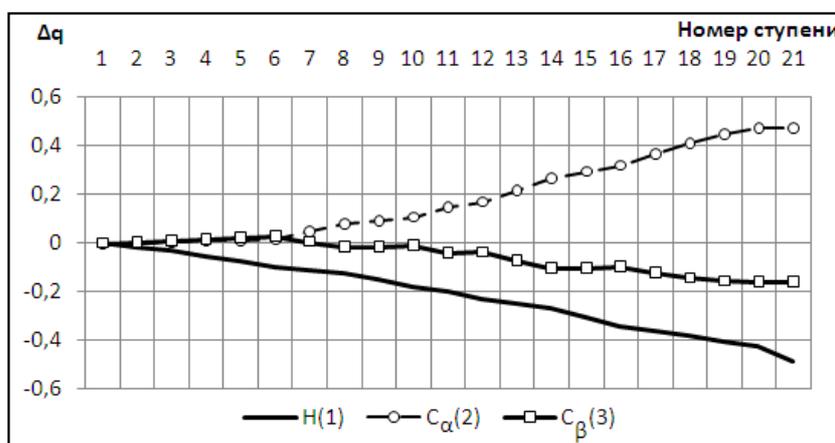


Рис. 8. Изменение зарядов на некоторых атомах вдоль пути реакции присоединения протона H_1 к β -углеродному атому 1-метилена-4-винилциклогексана

Заключение

Таким образом, нами впервые изучен механизм протонирования 1-метилена-4-винилциклогексана квантово-химическим методом MNDO. Показано, что этот механизм представляет собой обычную реакцию присоединения протона к двойной связи олефина. Реакция экзотермична и носит безбарьерный характер. Тепловой эффект реакции при атаке протона α -углеродного атома на 58 кДж/моль энергетически выгоднее, чем тепловой эффект реакции при атаке протона β -углеродного атома.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. George B. Butler, Marion L. Miles, Wallace S. Brey Jr. Polymerization of 1-methylene-4-vinylcyclohexane by a cyclic polymerization mechanism Journal Polymer Science Part A: General Papers – Vol. 3, Issue 2, 1965, pp. 723-733.
2. Кеннеди, Дж. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М., 1978. – 431 с.
3. Alex A. Granovsky, Firefly version 8, www http:// classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.
4. M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. Journal of Computational Chemistry, Vol. 14, 1993. pp. 1347-1363.
5. B.M. Bode, M.S. Gordon. A graphic user interface for GAMESS. Journal of Molecular Graphics and Modelling. Vol.16, 1998. pp.133-138.
6. Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В. Г. Цирельсон. – М.: Бином, 2010. – 496 с.
7. Бабкин, В. А. Квантово-химическое изучение механизма протонирования бутена-1 методом MNDO / В. А. Бабкин, И. А. Короткова, Д. С. Андреев, О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков // «Вестник» Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 19. – С. 40–43.
8. Бабкин, В. А. Квантово-химическое изучение механизма протонирования 4-метилгексена-1 методом MNDO / В. А. Бабкин, Д. С. Андреев, А. В. Игнатов, О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 3. – С. 16–19.
9. Бабкин, В. А. Квантово-химическое изучение механизма протонирования 4,4-диметилпентена-1 методом MNDO // В. А. Бабкин, Д. С. Андреев, А. В. Игнатов, О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 4. – С. 23–25.

REFERENCES

1. *George B. Butler, Marion L. Miles, Wallace S. Brey Jr.* Polymerization of 1-methylene-4-vinylcyclohexane by a cyclic polymerization mechanism *Journal Polymer Science Part A: General Papers* – Vol. 3, Issue 2, 1965, pp. 723-733.
2. *Kennedi, Dzh.* Kationnaya polimerizatsiya olefinov / *Dzh. Kennedi.* – M., 1978. – 431 s.
3. *Alex A. Granovsky*, Firefly version 8, www http:// classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.
4. *M.W.Schmidt, K.K.Baldridge, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A. Montgomery.* General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 14, 1993. pp. 1347-1363.
5. *B.M. Bode, M.S. Gordon.* A graphic user interface for GAMESS. *Journal of Molecular Graphics and Modeling*. Vol.16, 1998. pp.133-138.
6. *Tsirelson V.G.* Kvantovaya himiya. Molekulyi, molekulyarnye sistemy i tverdye tela. g.Moskva, izd-vo «Binom», 2010, 496s.
7. *Babkin V.A., Korotkova I.A., Andreev D.S., Stoyanov O.V., Zaikov G. E.* Kvantovo-himicheskoe izuchenie mehanizma protonirovaniya butena-1 metodom MNDO. g.Kazan. «Vestnik» Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2013g., T16, N19, s.40-43.
8. *Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Stoyanov O.V., Zaikov G.E.* Kvantovo-himicheskoe izuchenie mehanizma protonirovaniya 4-metilgeksena-1 metodom MNDO. g. Kazan. Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2013g., T16, N3, s.16-19.
9. *Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Stoyanov O.V., Zaikov G.E.* Kvantovo-himicheskoe izuchenie mehanizma protonirovaniya 4,4-dimetilpentena-1 metodom MNDO. g. Kazan. Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2013g., T16, N4, s.23-25.

*V. A. Babkin¹, D. S. Andreev¹, A. V. Ignatov¹, V. A. Ovcharova¹,
A. A. Pristanskov¹, A. I. Rakhimov², N. A. Rakhimova²*

**POTENTIAL SURFACE OF INTERACTION OF PROTON AND CATIONIC
POLYMERIZATION MONOMER 1-METHYLEN-4-VINYLCYCLOHEXANE**

¹Volgograd State Technical University, Sebraykovsky Branch
²Volgograd State Technical University

Abstracts. The first research of protonation mechanism of 1-methylen-4-vinylcyclohexane has been performed by a classical quantum chemical method – MNDO. It has been shown, that the mechanism is a common connection reaction of proton and the double bond of the monomer. The reaction is exothermic and barrier-free. The heat effect of the reaction in the attack of the α -carbon atom is 499 kJ/mol.

Keywords: protonation mechanism, method MNDO, 1-methylen-4-vinylcyclohexane, potential surface, proton

УДК 547.64:544.183.26

*V. A. Babkin¹, D. S. Andreev¹, A. V. Ignatov¹, A. P. Knyazev¹,
A. A. Крутилин¹, A. И. Рахимов², Н. А. Рахимова², Г. Е. Заиков³*

**ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКВАКОМПЛЕКСА
МЕТИЛЭТИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИДА С n-ЭТИЛСТИРОЛОМ**

¹Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета
²Волгоградский государственный технический университет
³Институт биохимической физики РАН, г. Москва

Впервые изучен механизм инициирования аквакомплекса метилэтилалюминийхлорида с n-этилстиролом через расчет потенциальной поверхности взаимодействия исследуемого катализатора с мономером. Установлено, что эта реакция идет по трем направлениям. Первое – по классической схеме присоединения протона к n-этилстиролу. Энергетический барьер этой реакции (E_6) равен 280 кДж/моль, а тепловой эффект (E_v) равен +15 кДж/моль. Второе направление аналогично первому – есть присоединение протона к мономеру по правилу Марковникова ($E_6 = 220$ кДж/моль, а $E_v = +200$ кДж/моль). Третье направление – побочная реакция – отрыв воды от аквакомплекса метилэтилалюминийхлорида и присоединение ее к β -углеродному атому этилена. $E_6 = 400$ кДж/моль, а $E_v = +200$ кДж/моль. Все три реакции носят барьерный и эндотермический характер, но энергетически выгодно идти реакции по направлению 2.

Ключевые слова: n-этилстирол, катализатор, метилэтилалюминийхлорид, механизм инициирования, потенциальная поверхность

Введение

До настоящего времени механизм иницирования полимеризации n-этилстирола [1] в при-

сутствии различных катализаторов не изучался на электронном уровне. Классическими катализаторами этого мономера могут являться комп-

лексные катализаторы кислот Льюиса и Брендстеда. Меняя природу кислоты Льюиса и Брендстеда, можно управлять процессом инициирования этого стирола. Поэтому знать энергетику этих реакций (энергетические барьеры, тепловые эффекты и прочее) важно для новых разрабатываемых технологий. В связи с этим целью настоящей работы является изучение механизма инициирования *n*-этилстирола в присутствии различных комплексных катализаторов и, в частности, аквакомплекса метилэтилалюминийхлорида.

Методическая часть

Для изучения механизма инициирования катионной полимеризации *n*-этилстирола в присутствии аквакомплекса метилэтилалюминийхлорида через построение потенциальной поверхности взаимодействия катализатора с мономером был выбран классический квантовохимический метод MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам градиентным методом, встроенным в Firefly [2], который частично основан на исходном коде GAMESS (US) [3], так как этот метод специально параметризован для наилучшего воспроизведения энергетических характеристик молекулярных систем [4]. Расчеты выполнялись в приближении изолированной молекулы в газовой фазе в рамках молекулярной модели. Механизм инициирования *n*-этилстирола выполнялся по методике, достаточно подробно описанной в работе [5]. В качестве координат реакции были выбраны

длины связей исследуемой молекулярной системы $R_{C_{20}O_{24}}$ и $R_{C_{11}H_{23}}$ (рис. 1).

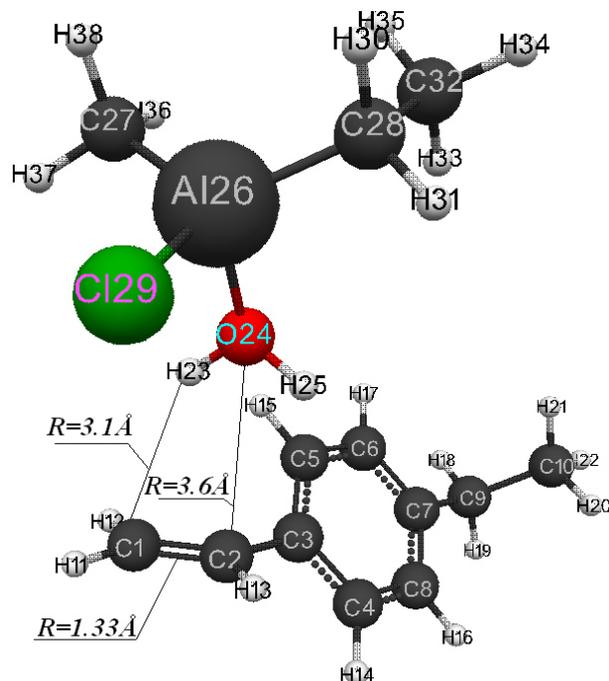


Рис. 1. Исходная модель взаимодействия аквакомплекса метилэтилалюминийхлорида с *n*-этилстиролом [6]

Результаты расчетов

Исходная модель взаимодействия аквакомплекса метилэтилалюминийхлорида с *n*-этилстиролом представлена на рис. 1. Потенциальная поверхность энергий взаимодействий взаимодействия комплексного катализатора $H_2O \cdot AlClCH_3C_2H_5$ с *n*-этилстиролом показана на рис. 2.

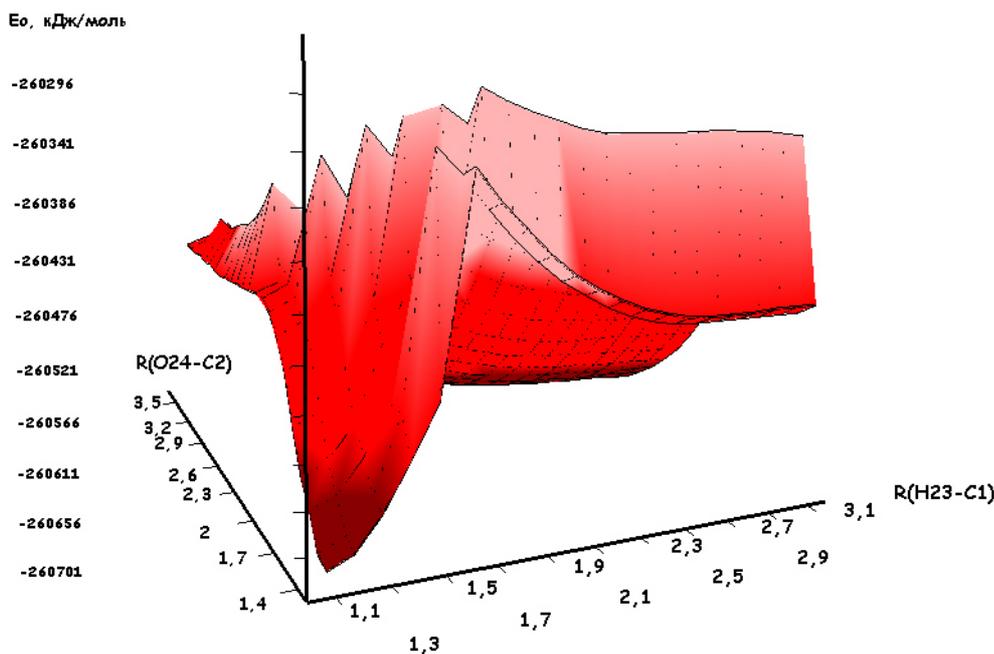


Рис. 2. Потенциальная поверхность взаимодействия аквакомплекса метилэтилалюминийхлорида с пентеном-1

Структура активного центра первого пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $H_2O \cdot AlClCH_3C_2H_5$ с п-этилстиролом демонстрируется на рис. 3. Структура активных

центров второго и третьего путей реакции взаимодействия комплексного катализатора $H_2O \cdot AlClCH_3C_2H_5$ с п-этилстиролом показана на рис. 4 и 5.

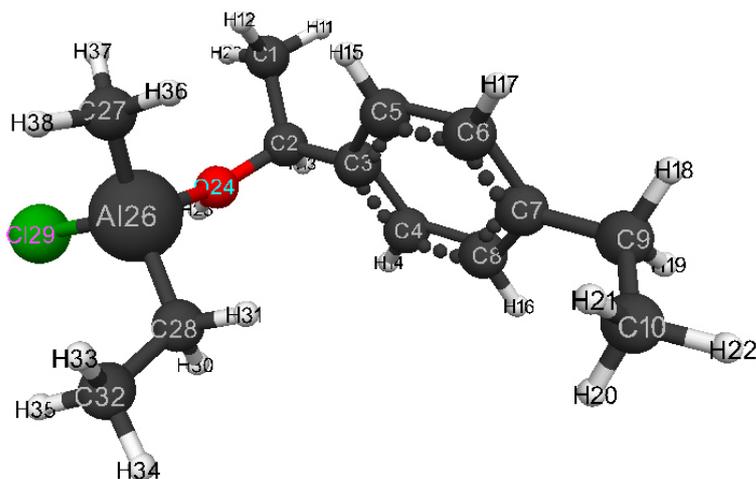


Рис. 3. Структура активного центра первого пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $H_2O \cdot AlClCH_3C_2H_5$ с п-этилстиролом

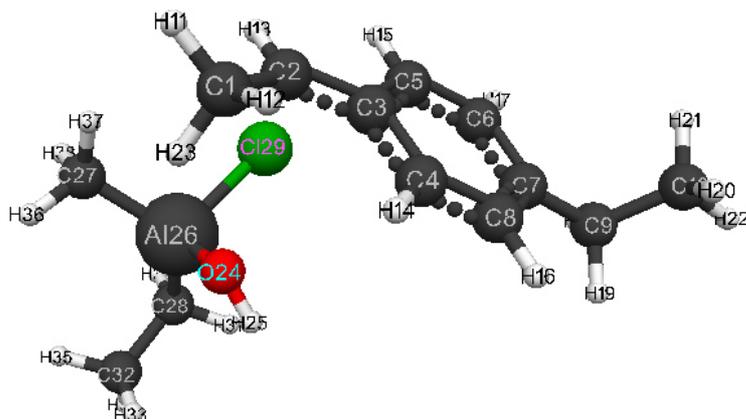


Рис. 4. Структура активного центра второго пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $H_2O \cdot AlClCH_3C_2H_5$ с п-этилстиролом

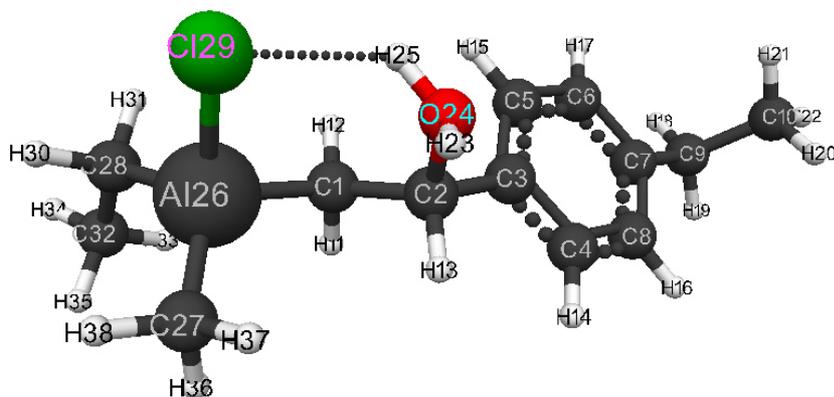


Рис. 5. Структура активного центра третьего пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $H_2O \cdot AlClCH_3C_2H_5$ с п-этилстиролом

Изменение общей энергии вдоль первого пути реакции взаимодействия комплексного ка-

тализатора $H_2O \cdot AlClCH_3C_2H_5$ с п-этилстиролом и изменение зарядов на атомах, непосредствен-

но участвующих в реакции вдоль первого пути реакции взаимодействия комплексного катализатора с мономером представлены на рис. 6 и 7. Изменение общей энергии вдоль второго и третьего путей реакции взаимодействия комплексного катализатора $H_2O \cdot AlCl_3C_2H_5$ с n-этил-

стиролом видно на рис. 8 и 10. Изменение зарядов на некоторых атомах вдоль второго и третьего путей реакции взаимодействия комплексного катализатора $H_2O \cdot AlCl_3C_2H_5$ с n-этилстиролом показано на рис. 9 и 11.

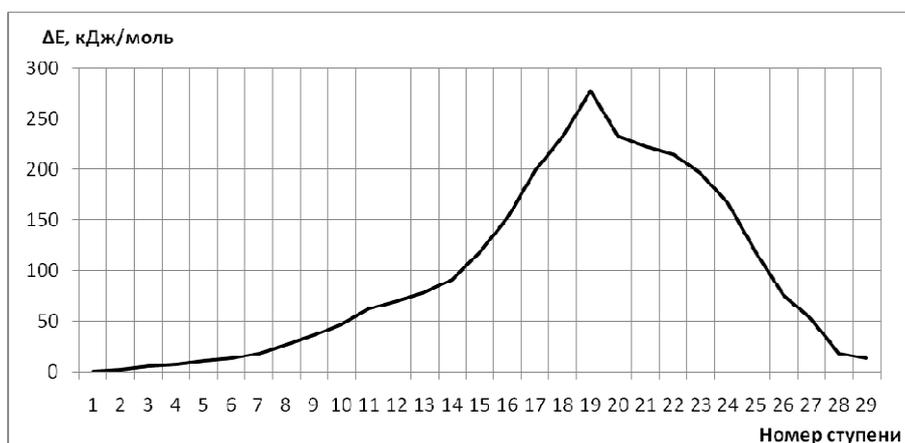


Рис. 6. Изменение общей энергии вдоль первого пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $H_2O \cdot AlCl_3C_2H_5$ с n-этилстиролом

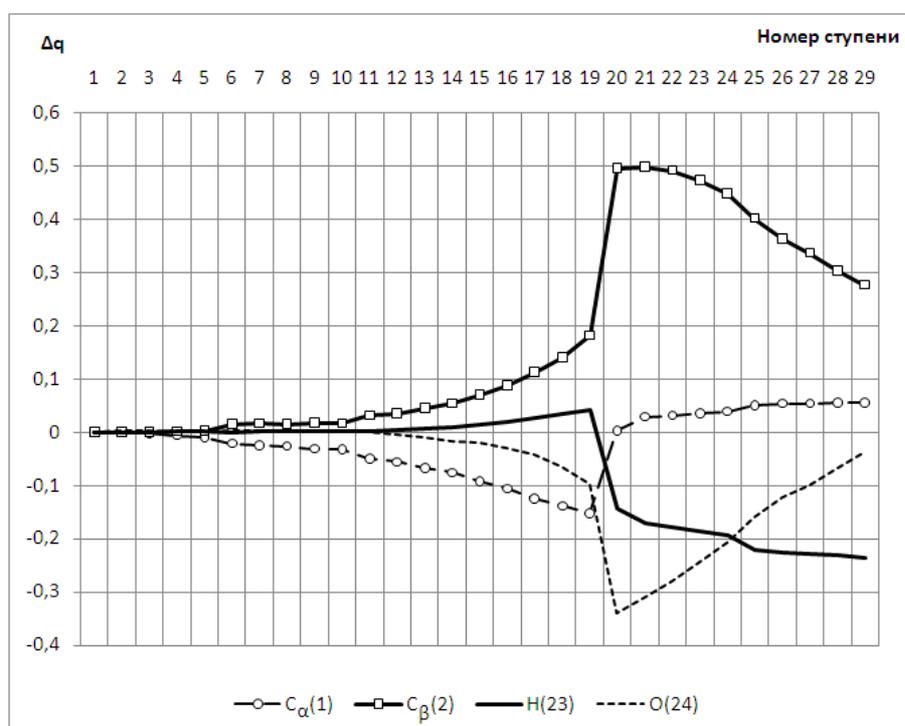


Рис. 7. Изменение зарядов на некоторых атомах вдоль первого пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $H_2O \cdot AlCl_3C_2H_5$ с n-этилстиролом

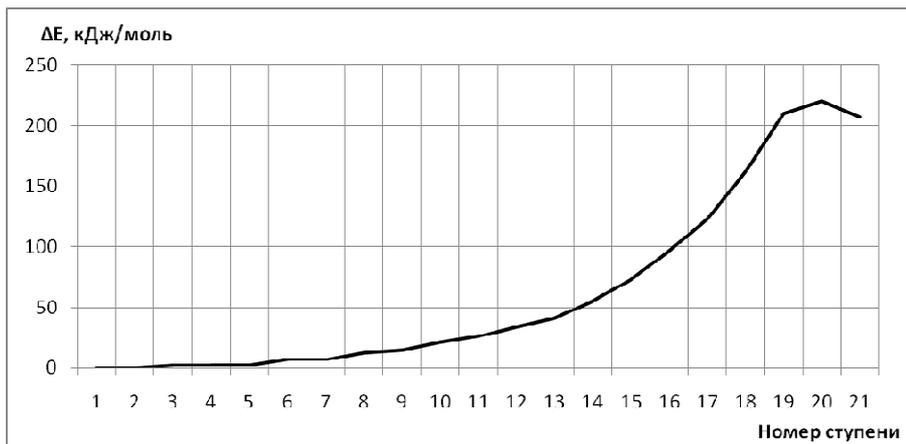


Рис. 8. Изменение общей энергии вдоль второго пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $H_2O \cdot AlCl_3C_2H_5$ с n-этилстиролом

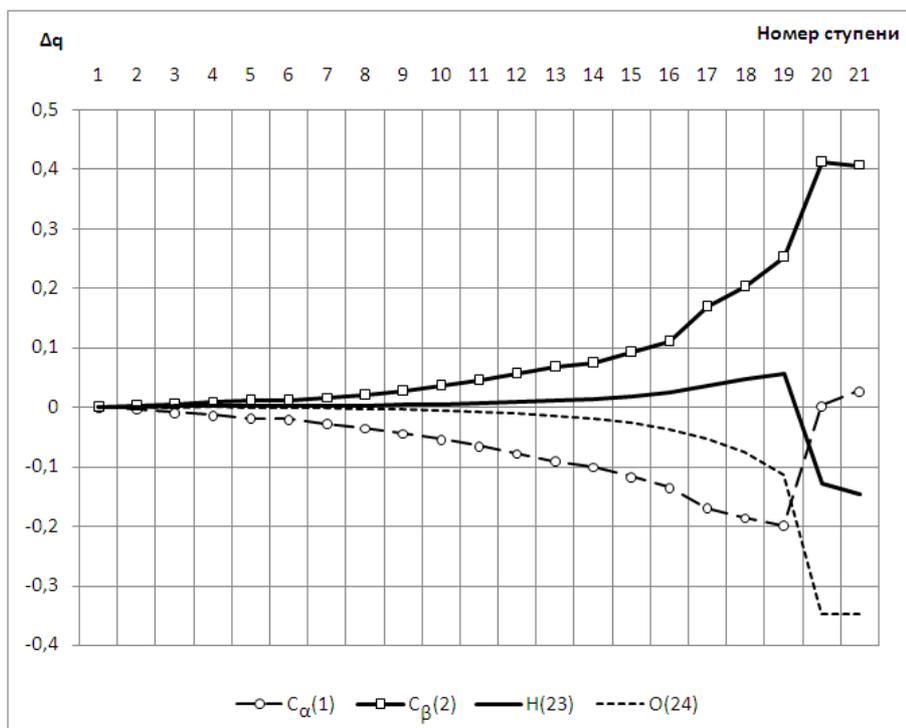


Рис. 9. Изменение зарядов на некоторых атомах вдоль второго пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $H_2O \cdot AlCl_3C_2H_5$ с n-этилстиролом

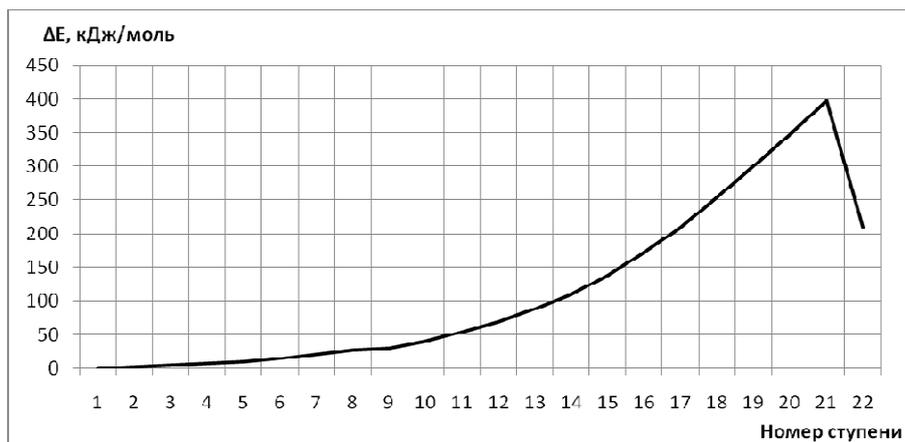


Рис. 10. Изменение общей энергии вдоль третьего пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $H_2O \cdot AlClCH_3C_2H_5$ с п-этилстиролом

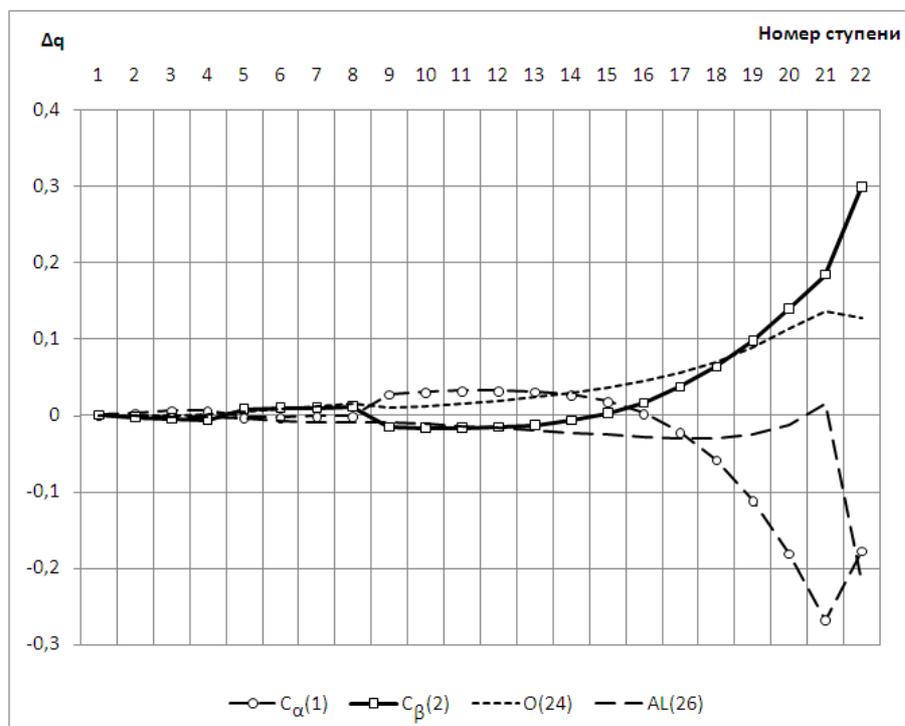


Рис. 11. Изменение зарядов на некоторых атомах вдоль третьего пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $H_2O \cdot AlClCH_3C_2H_5$ с п-этилстиролом

Анализируя данные, представленные в рисунках 1–11, можно видеть, что реакция инициирования катионной полимеризации п-этилстирола в присутствии комплексного катализатора $H_2O \cdot AlClCH_3C_2H_5$ протекает по трем направлениям. Первое идет по классической схеме присоединения протона к п-этилстиролу. Энергетический барьер этой реакции (E_6) равен 280 кДж/моль, а тепловой эффект (E_b) равен +15 кДж/моль. Второе направление аналогично первому – также присоединение протона к мономеру по правилу Марковникова ($E_6 = 220$ кДж/

моль, а $E_b = +200$ кДж/моль). Третье направление – побочная реакция – отрыв воды от аквакомплекса метилэтилалюминийхлорида и присоединение ее к β -углеродному атому этилена. $E_6 = 400$ кДж/моль, а $E_b = +200$ кДж/моль. Все три реакции носят барьерный и эндотермический характер, но энергетически выгодно идти реакции по направлению 2.

Заключение

Сравнение энергетических барьеров различных направлений изучаемой реакции позво-

лило установить, что реакции иницирования п-этилстирола с комплексным катализатором $H_2O \cdot AlCl_3CH_3C_2H_5$ энергетически выгодно идти по второму направлению. Энергетический барьер этой реакции -190 кДж/моль, тепловой эффект минус 150 кДж/моль. Реакция носит эндотермический характер.

Выводы

I. Изучение механизма иницирования мономера катионной полимеризации п-этилстирола в присутствии комплексного катализатора $H_2O \cdot AlCl_3CH_3C_2H_5$ через расчет потенциальной поверхности взаимодействия этого олефина с катализатором показал, что реакция протекает по следующим направлениям:

1. Первое идет по классической схеме присоединения протона к п-этилстиролу. Энергетический барьер этой реакции (E_0) равен 280 кДж/моль, а тепловой эффект (E_b) равен $+15$ кДж/моль.

2. Второе направление аналогично первому – также присоединение протона к мономеру по правилу Марковникова ($E_0 = 220$ кДж/моль, а $E_b = +200$ кДж/моль).

3. Третье направление – побочная реакция – отрыв воды от аквакомплекса метилэтилалюминийхлорида и присоединение ее к β -углеродному атому этилена. $E_0 = 400$ кДж/моль, а $E_b = +200$ кДж/моль.

II. Все три реакции носят барьерный и эндотермический характер, но энергетически выгодно идти реакции по направлению 2.

*V. A. Babkin¹, D. S. Andreev¹, A. V. Ignatov¹, A. P. Knyazev²,
A. A. Krutilin², A. I. Rakhimov⁴, N. A. Rakhimova⁴, G. E. Zaikov³*

POTENTIAL SURFACE OF INTERACTION OF METHYLETHYL ALUMINUM CHLORIDE AQUA-COMPLEX WITH P-ETILSTYRENE

¹Volgograd State Technical University, Sebraykovsky Branch

²Volgograd State Technical University

³N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS

Abstracts. The first study of the initiation mechanism of the methylethylaluminumchloride aquacomplex with n-ethylstyrene through the calculation of the potential surface of interaction of the researching catalyst with the monomer has been performed. It is established, that this reaction goes in three directions. The first is a classic case of the proton attaching n-ethylstyrene. The energetic barrier for this reaction (E_b) = 280 kJ/mol, and the thermal effect (T_e) = $+15$ kJ/mol. The second direction is analogically to the first - there is a proton adherence to the monomer by Markovnikov's rule ($E_b = 220$ kJ/mol, and $T_e = +200$ kJ/mol). The third direction is an adverse reaction of water separating off the methylethylaluminumchloride aquacomplex and attaching it to the β -carbon atom of the ethylene. $E_b = 400$ kJ/mol, and $T_e = +200$ kJ/mol.

Keywords: n-ethylstyrene, catalyst, methylethylaluminumchloride, initiation mechanism, potential surface.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Kennedi, Дж.* Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М., 1978. – 431 с.
2. *Alex, A. Granovsky,* Firefly version 8. www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html
3. *M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A. Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery.* General Atomic and Molecular Electronic Structure System. Journal of Computational Chemistry, Vol. 14, 1993. pp. 1347-1363.
4. *Цирельсон, В. Г.* Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В. Г. Цирельсон. – М.: Бином, 2010. – 496 с.
5. *Андреев, Д. С.* Квантово-химическое изучение механизма иницирования изоолефина о-метилстирол в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия / Д. С. Андреев, В. А. Бабкин, Г. Е. Заиков «Вестник» Казанского технологического университета. 2015г., Т.18, №1, с.28-31.
6. *B.M. Bode, M.S. Gordon.* A graphic user interface for GAMESS. Journal of Molecular Graphics and Modeling. Vol.16, 1998. pp.133-138.

REFERENCES

1. *Kennedi, Dzh.* Kationnaya polimerizatsiya olefinov / Dzh. Kennedi. – M., 1978. – 431 s.
2. *Alex A. Granovsky,* Firefly version 8. www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html
3. *M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A. Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery.* General Atomic and Molecular Electronic Structure System. Journal of Computational Chemistry, Vol. 14, 1993. pp. 1347-1363.
4. *Tsirelson V.G.* Kvantovaya himiya. Molekulyi, molekulyarnye sistemy i tverdye tela. Izd-vo «Binom», g. Moskva, 2010 g., 496 s.
5. *Andreev D.S., Babkin V.A., Zaikov G.E.* Kvantovohimicheskoe izuchenie mehanizma initsirovaniya izoolefina o-metilstirol v prisutstvii akvakompleksa hlorida alyuminiya. «Vestnik» Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2015g., T.18, N1, s.28-31.
6. *B.M. Bode, M.S. Gordon.* A graphic user interface for GAMESS. Journal of Molecular Graphics and Modeling. Vol.16, 1998. pp.133-138.

УДК 541.8; 537.226

З. А. Филимонова¹, А. К. Лященко²

**КОМПЛЕКСНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ
И ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ РАСТВОРОВ НИТРАТОВ
КАЛИЯ И НАТРИЯ В ФОРМАМИДЕ**

¹Волгоградский государственный медицинский университет,²Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН

E-mail: zafilimonova@mail.ru

Измерены СВЧ-диэлектрические составляющие комплексной диэлектрической проницаемости растворов нитратов калия и натрия в формамиде в широком диапазоне концентраций и температур и соответствующие им значения электропроводности. Проанализированы температурные зависимости действительной составляющей диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(1/T)$ в растворах нитратов калия и натрия в формамиде.

Исследована возможность использования одной и той же аппаратуры в одинаковых условиях с тем, чтобы в дальнейшем иметь возможность изучить всю серию растворов: от растворов в чистой воде до растворов в чистом формамиде – без перестройки аппаратуры, введения дополнительных градуировок и внесения дополнительных погрешностей.

Ключевые слова: диэлектрическая спектроскопия; формамид; растворы нитратов калия и натрия; диэлектрическая проницаемость, электропроводность, температурная зависимость.

Введение

СВЧ-диэлектрические характеристики неводных растворов солей представляют самостоятельный интерес, а также в сравнении с водными системами, которые были изучены ранее [3–6]. Формамид обладает высокой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon_s \approx 90 \div 110$), в нем хорошо растворяются неорганические соли, он хорошо имитирует физические характеристики воды, поэтому он был выбран в качестве модели неводных растворителей.

Актуальность данного исследования обусловлена прежде всего перспективами использования одной и той же аппаратуры в одинаковых условиях с тем, чтобы в дальнейшем иметь возможность изучить всю серию растворов: от растворов в чистой воде до растворов в чистом формамиде – без перестройки аппаратуры, введения дополнительных градуировок и внесения дополнительных погрешностей.

Практическая значимость работы. Экспериментальные результаты могут служить основой для развития теоретических представлений о молекулярно-кинетическом состоянии такого рода систем. Выводы о структурных изменениях среды можно использовать для выбора растворителей сложных систем. В настоящее время сведения о диэлектрических свойствах данных систем в широком температурном и концентрационном интервалах крайне малочисленны. Поэтому полученные в работе экспериментальные данные представляют ценный спра-

вочный материал и могут быть использованы для технологических расчетов свойств растворов. Эти данные необходимы также в качестве исходных для рассмотрения зависимостей в сложных водно-неэлектролитных растворителях как «нулевая точка».

Сложности экспериментального исследования электролитов в СВЧ-диапазоне определяются тем, что они обладают высокой электропроводностью. Кроме этого, невозможно прямое измерение статической диэлектрической проницаемости и приходится экстраполировать данные, полученные в СВЧ-диапазоне на нулевую частоту.

В качестве релаксационной модели, описывающей диэлектрический спектр комплексной диэлектрической проницаемости, была выбрана модель Коула-Коула.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}},$$

где ε^* – комплексная диэлектрическая проницаемость (ДП), ε' , ε'' – действительная и мнимая части комплексной ДП соответственно (высокочастотная ДП и диэлектрические потери), ε_s , ε_∞ – низкочастотный и высокочастотный соответственно пределы для рассматриваемой области дисперсии (для воды, формамида и растворов принималось $\varepsilon_\infty = 5$), α – параметр распределения времен диэлектрической релаксации.

В растворах электролитов возникает проблема выделения вкладов в комплексную диэлек-

трическую проницаемость ϵ^* составляющих токов проводимости (ионной составляющей) и смещения (дипольной составляющей). На низких частотах становится мала точность измерения дипольной составляющей диэлектрических потерь ϵ''_d (дипольных потерь), вследствие большой величины ионной составляющей ϵ''_i (ионных потерь).

Соотношение, которое связывает электропроводность $\kappa(\omega)$ среды с мнимой частью диэлектрической проницаемости $\epsilon''(\omega)$ имеет следующий вид

$$\epsilon''_d(\omega) = \epsilon''(\omega) - \epsilon'_i(\omega) = \epsilon''(\omega) - \frac{\kappa(0)}{\epsilon_0\omega},$$

где $\kappa(0)$ – низкочастотная электропроводность

А. К. Лященко [2] рекомендует использовать соотношение $\epsilon''_i/\epsilon''_d$ для проверки пригодности данных, полученных на конкретной частоте для определения параметров диэлектрических спектров. Если ионная составляющая в несколько раз превышает дипольную составляющую диэлектрических потерь, и частота, на которой они определяются, лежит далеко от полосы поглощения исследуемой системы, то при определении релаксационных параметров данные, полученные на этой частоте, не используются.

Цель работы: Выявить особенности изменения диэлектрических характеристик растворов нитратов калия и натрия в воде и формамиде в зависимости от концентрации и температуры в диапазоне частот СВЧ по данным диэлектрической спектроскопии.

Исследовать возможности проведения измерений в рассматриваемом интервале частот и температур на аппаратуре, которая была использована для изучения водных растворов этих же солей.

Экспериментальная часть

Как и ранее для исследования мы использовали метод цилиндрического стерженька [3–6]. Использованная аппаратура и методики измерений очень подробно описаны ранее [3].

Удельную электропроводность растворов измеряли на частоте 1кГц в U-образной стеклянной ячейке с гладкими платиновыми электродами цифровым измерителем Е7-8. Термостатирование проводилось с точностью 0.1°

Величинами, непосредственно измеряемыми в эксперименте, являются Δx , I_{\max} , I_{\min} . Случайные погрешности измерений Δx , I_{\max} , I_{\min} подробно проанализированы в более ранних работах [7]. При достаточном числе измерений случайные погрешности этих величин меньше систематических, поэтому абсолютные погрешности измерений Δx , I_{\max} , I_{\min} соответственно равны: $\Delta(\Delta x) = 0.01$ мм, $\Delta I_{\max} = 1$ мА, $I_{\min} = 1$ мА

В целом случайные погрешности измерений оценивались по известным из статистики формулам для прямых и косвенных измерений. Погрешности в измерении удельной электропроводности составили 0.5 %, $\epsilon'' - 2.0-3.0$ %, $\epsilon' - 1.5-2.0$ %.

Растворы для исследования готовились весовым методом из солей нитратов калия и натрия марки «х. ч.» без дополнительной очистки. Формамид квалификации «х. ч.» очищали на базе Волгоградского государственного технического университета по известной методике [1]. Концентрации водных растворов солей выражены в моляльностях (моль/кг воды). Концентрации растворов солей в формамиде выражены в «сольво моляльностях» (количество вещества соли на 55.51 моль формамида).

Результаты исследования и их обсуждение

С целью выделения ионных составляющих диэлектрических потерь были проведены измерения удельной электропроводности исследуемых растворов в формамиде в интервале температур от 283К до 313К.

Экспериментальные значения удельной электропроводности и рассчитанные значения ионных составляющих диэлектрических потерь в формамидно-электролитных системах представлены в таблице.

Удельная электропроводность и ионные составляющие диэлектрических потерь в растворах нитратов в формамиде

Растворенное вещество	моль/55.51 моль ФА	κ , Смм ⁻¹	$\epsilon''_{i10.2}$ 10.2ГГц	ϵ''_{i13} 13ГГц	ϵ''_{i16} 16ГГц	$\epsilon''_{i23.5}$ 23,5ГГц
KNO ₃	283 К					
	0.5	1.061	1.87	1.47	1.19	0.81
	1.0	1.197	2.11	1.66	1.35	0.91
	1.5	1.254	2.21	1.74	1.41	0.96
	2.0	1.326	2.33	1.84	1.49	1.01

Продолжение таблицы

Растворенное вещество	моль/55.51 моль ФА	κ , Смм ⁻¹	ϵ_i'' 10.2ГГц	ϵ_i'' 13ГГц	ϵ_i'' 16ГГц	ϵ_i'' 23,5ГГц
KNO ₃	288 К					
	0.5	1.222	2.15	1.69	1.37	
	1.0	1.376	2.42	1.91	1.55	1.05
	1.5	1.450	2.55	2.01	1.63	1.11
	2.0	1.545	2.72	2.14	1.74	1.18
	298 К					
	0.5	1.570	2.76	2.17	1.77	1.20
	1.0	1.775	3.13	2.46	2.00	1.36
	1.5	1.883	3.32	2.61	2.21	1.44
	2.0	2.001	3.52	2.77	2.25	1.53
	303 К					
	0.5	1.951	3.44	2.70	2.19	1.49
	1.0	2.215	3.90	3.07	2.49	1.69
	1.5	2.358	4.15	3.27	2.65	1.80
	2.0	2.519	4.44	3.49	2.83	1.93
	313 К					
	0.5	2.154	3.79	2.98	2.42	1.65
	1.0	2.450	4.31	3.39	2.76	1.87
	1.5	2.609	4.59	3.61	2.94	1.99
	2.0	3.409	5.99	4.72	3.84	2.61
NaNO ₃	283 К					
	0.5	0.983	1.73	1.36	1.11	0.75
	1.0	1.084	1.91	1.50	1.22	0.83
	1.5	1.126	1.98	1.56	1.27	0.86
	2.0	1.158	2.04	1.60	1.30	0.88
	3.0	1.181	2.08	1.64	1.33	0.90
	5.0	1.104	1.94	1.53	1.24	0.84
	7.0	0.968	1.70	1.34	1.09	0.74
	10.0	0.954	1.68	1.32	1.07	0.73
	288 К					
	0.5	1.137	2.00	1.57	1.28	0.87
	1.0	1.263	2.22	1.75	1.42	0.97
	1.5	1.314	2.31	1.82	1.48	1.00
	2.0	1.355	2.38	1.88	1.52	1.04
	3.0	1.396	2.46	1.93	1.57	1.07
	5.0	1.324	2.33	1.83	1.40	1.01
	7.0	1.180	2.08	1.63	1.33	0.90
	10.0	1.166	2.05	1.61	1.31	0.89
	298 К					
	0.5	1.469	2.59	2.03	1.65	1.12
1.0	1.647	2.90	2.28	1.85	1.26	
1.5	1.729	3.05	2.39	1.95	1.32	
2.0	1.801	3.17	2.49	2.03	1.38	

Окончание таблицы

Растворенное вещество	моль/55.51 моль ФА	κ , Смм ⁻¹	ϵ_i'' 10.2ГГц	ϵ_i'' 13ГГц	ϵ_i'' 16ГГц	ϵ_i'' 23,5ГГц	
NaNO ₃	3.0	1.868	3.29	2.59	2.10	1.43	
	5.0	1.825	3.21	2.53	2.05	1.39	
	7.0	1.691	2.98	2.34	1.90	1.29	
	10.0	1.677	2.95	2.32	1.89	1.28	
	303 К						
	0.5	1.816	3.20	2.52	2.04	1.39	
	1.0	2.050	3.61	2.84	2.31	1.57	
	1.5	2.176	3.83	3.01	2.45	1.66	
	2.0	2.83	4.02	3.16	2.57	1.74	
	3.0	2.400	4.23	3.32	2.70	1.83	
	5.0	2.410	4.24	3.34	2.71	1.84	
	7.0	2.278	4.01	3.15	2.56	1.74	
	10.0	2.266	3.99	3.14	2.55	1.73	
	313 К						
	0.5	2.009	3.53	2.78	2.26	1.54	
	1.0	2.278	4.00	3.15	2.56	1.74	
	1.5	2.404	4.22	3.33	2.70	1.84	
	2.0	2.525	4.44	3.50	2.84	1.93	
	3.0	2.678	4.71	3.71	3.01	2.05	
	5.0	2.713	4.77	3.76	3.05	2.07	
	7.0	2.597	4.57	3.60	2.92	1.99	
	10.0	2.586	4.55	3.58	2.91	1.98r	

В формамидно-электролитных системах так же как и в водных растворах [3–6], наблюдается максимум электропроводности для растворов нитрата натрия, причем примерно в той же области концентраций (солюво моляльность), что и для водных. Максимум также имеет размытый характер и с увеличением температуры смещается в сторону больших концентраций. Для растворов нитратов калия и натрия в формамиде наблюдается рост электропроводности с увеличением температуры и концентрации. Максимум электропроводности в данной области концентраций нитрата калия не достигается.

Исходя из формулы $\epsilon_i'(\omega) = \frac{\kappa(0)}{\epsilon_0 \omega}$, концен-

трационные и температурные зависимости ионных диэлектрических потерь должны быть сходны с концентрационными и температурными зависимостями удельной электропроводности. С увеличением частоты вклады ионных составляющих диэлектрических потерь в комплексную диэлектрическую проницаемость должны уменьшаться.

Для водных растворов нитратов натрия и калия на низких частотах большие вклады ионных потерь в общие диэлектрические потери, влияя на относительную величину дипольных потерь ϵ''_d ($\epsilon''_d = \epsilon'' - \epsilon''_i$), накладывают ограничения на методику расчета диэлектрических характеристик [1]. Поэтому для повышения точности определения диэлектрических характеристик необходимо было выбирать интервал частот вблизи максимума диэлектрических потерь, в котором ошибки определения диэлектрических потерь были минимальны.

Совсем другая ситуация обнаружилась при анализе ионных потерь в формамидно-электролитных системах. Даже при самой высокой температуре (313К) ионные потери на всех частотах были значительно меньше и составляли от общих диэлектрических потерь менее 15 %.

Было проведено сравнение ионных потерь в водных и неводных растворах. Сравнение показало, что ионные составляющие диэлектрических потерь в неводных системах существенно меньше. Тем самым было установлено, что

формаид, несмотря на то что очень хорошо моделирует все свойства воды в растворах, сильно смещает максимум дисперсии диэлектрических потерь в область низких частот по сравнению с водой, то есть исследования диэлектрических свойств такого рода систем (растворов электролитов в формаиде) необходимо проводить в более низкочастотном диапазоне (такая аппаратура нам была недоступна).

В результате для каждой из исследованных системы мы располагали 3–4 установками, обеспечивающими надежные результаты измерений на 4–5 частотах.

Далее были измерены высокочастотная часть комплексной диэлектрической проницаемости и дипольные потери неводных растворов нитратов калия и натрия в той же области концентраций, что и для водных растворов, при температурах 283, 288, 298 и 313 К на частотах 10.2, 13, 16, 23.5 ГГц. Таким образом, измерения растворов произведены в том же частотном и температурном интервалах, что и для водных растворов. Использовалась та же самая аппаратура [4, 5]. СВЧ-установки были проградуированы также «по воде». Для растворов в форма-

миде, по-видимому, более оптимальной является другая градуировка аппаратуры – «градуировка по формаиду». Однако, как уже отмечалось, здесь анализировалась возможность использования одной и той же аппаратуры в одинаковых условиях с тем, чтобы в дальнейшем иметь возможность изучить всю серию растворов: от растворов в чистой воде до растворов в чистом формаиде – без перестройки аппаратуры, введения дополнительных градуировок и внесения дополнительных погрешностей.

Значения ϵ' и ϵ''_d измеренной комплексной диэлектрической проницаемости для растворов солей в формаиде были табулированы.

На рис. 1 представлены примеры графического изображения ϵ^* в координатах (ϵ' ; ϵ''_d) по диэлектрическим данным, полученным в результате измерений ($\epsilon_\infty \approx 5.0$) растворов электролитов в формаиде, рассчитанных по модели Коула-Коула. Ориентировочно показаны фрагменты предполагаемых дуг Коула-Коула, показывающие, что формаид и его растворы электролитов смещают область дисперсии ϵ^* в более низкочастотный диапазон по отношению к воде и водным системам.

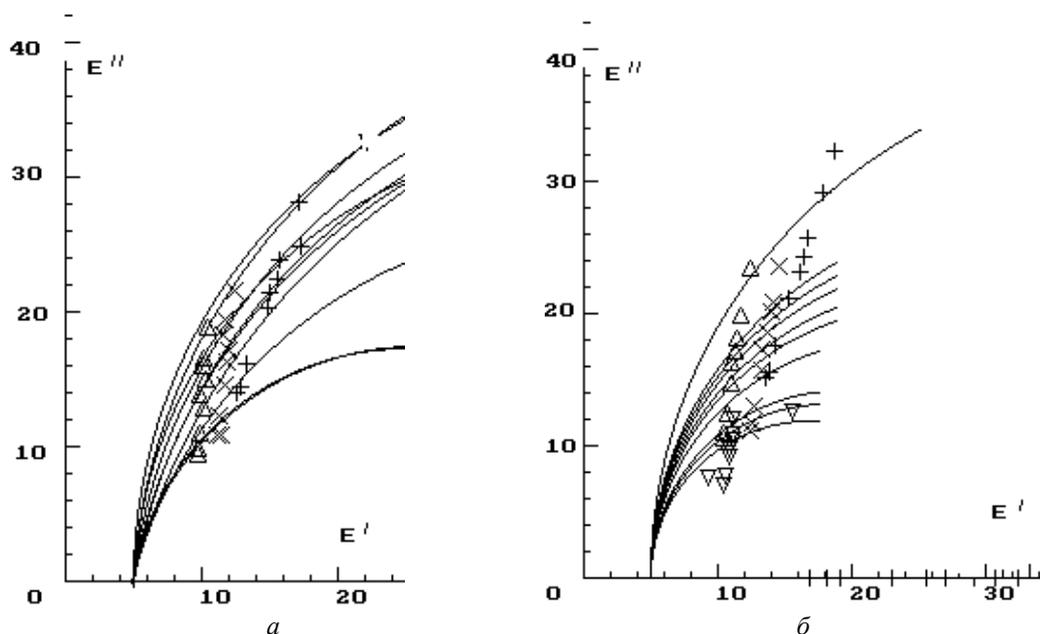


Рис. 1. Диэлектрические спектры растворов нитрата натрия в формаиде (концентрации 0; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0; 3.0; 5.0; 7.0 и 10.0 сольво моляльностей) при температурах А – 283 К, Б – 288 К. Точками нанесены экспериментальные данные: + - 10.2 ГГц, x - 13 ГГц, Δ - 16 ГГц, ∇ - 23.5 ГГц

С помощью нашей аппаратуры были проведены измерения диэлектрических параметров (ϵ' , ϵ'' , ϵ''_i и ϵ''_d) данных систем. Точный анализ диэлектрических характеристик по данным измерениям невозможен, так как эксперимен-

тальный диэлектрический спектр не охватывает весь необходимый набор частот для данных систем, и имеющиеся частоты находятся далеко от полосы поглощения.

Был проведен анализ температурной зависимости высокочастотной составляющей диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ в неводных растворах. В литературе данные о температурной зависимости $\epsilon'(T)$ солей нитратов в формамиде отсутствуют.

На рис. 2 и 3 приведены примеры зависимости $\epsilon'(1/T)$ на частотах 10.2–23.5 ГГц для растворов нитратов калия и натрия в формамиде, из которых следует, что при увеличении температуры и уменьшении частоты и концентрации соли значение ϵ' возрастает.

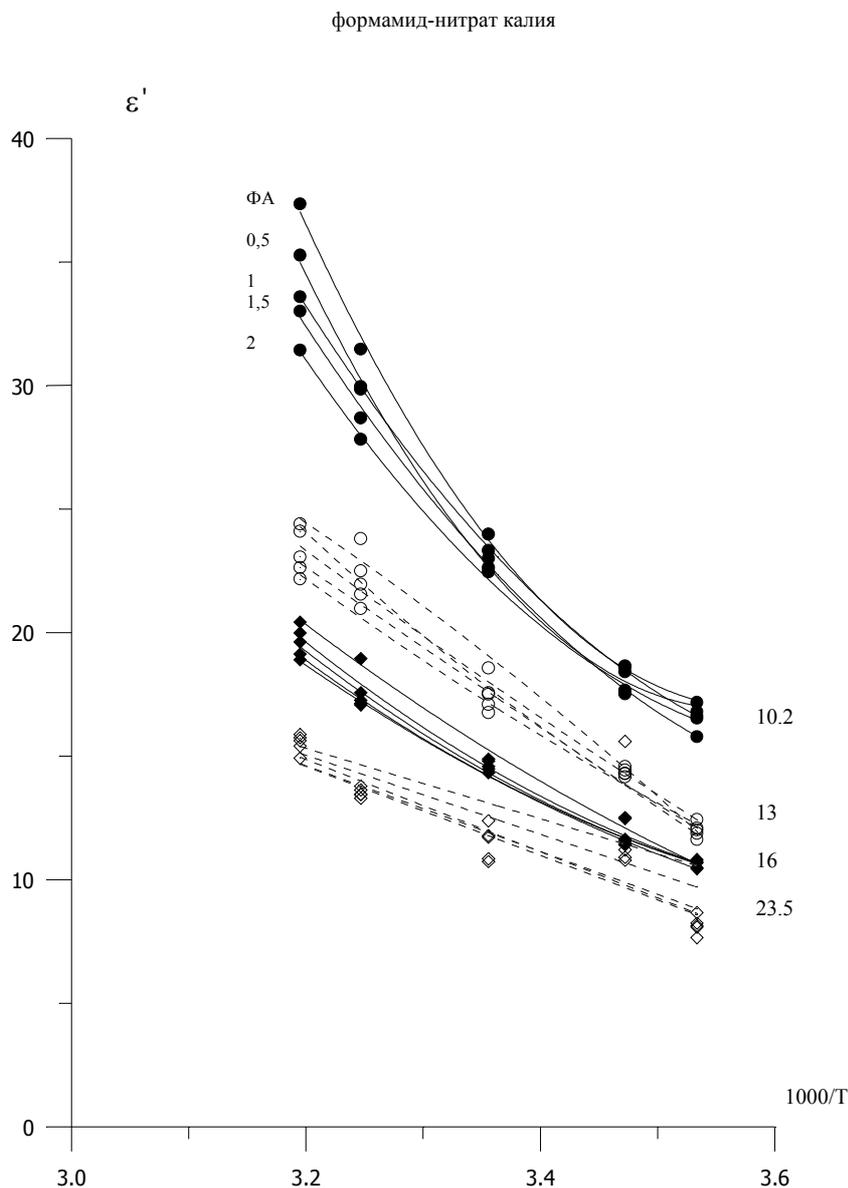


Рис. 2. Температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon'(1/T)$ формамида и растворов нитрата калия в формамиде при 10.2, 13, 16 и 23.5 ГГц. Линии соответствуют концентрациям 0.5, 1.0, 1.5 и 2.0 моль на 55.51 моль формамида («сольво моляльность»)

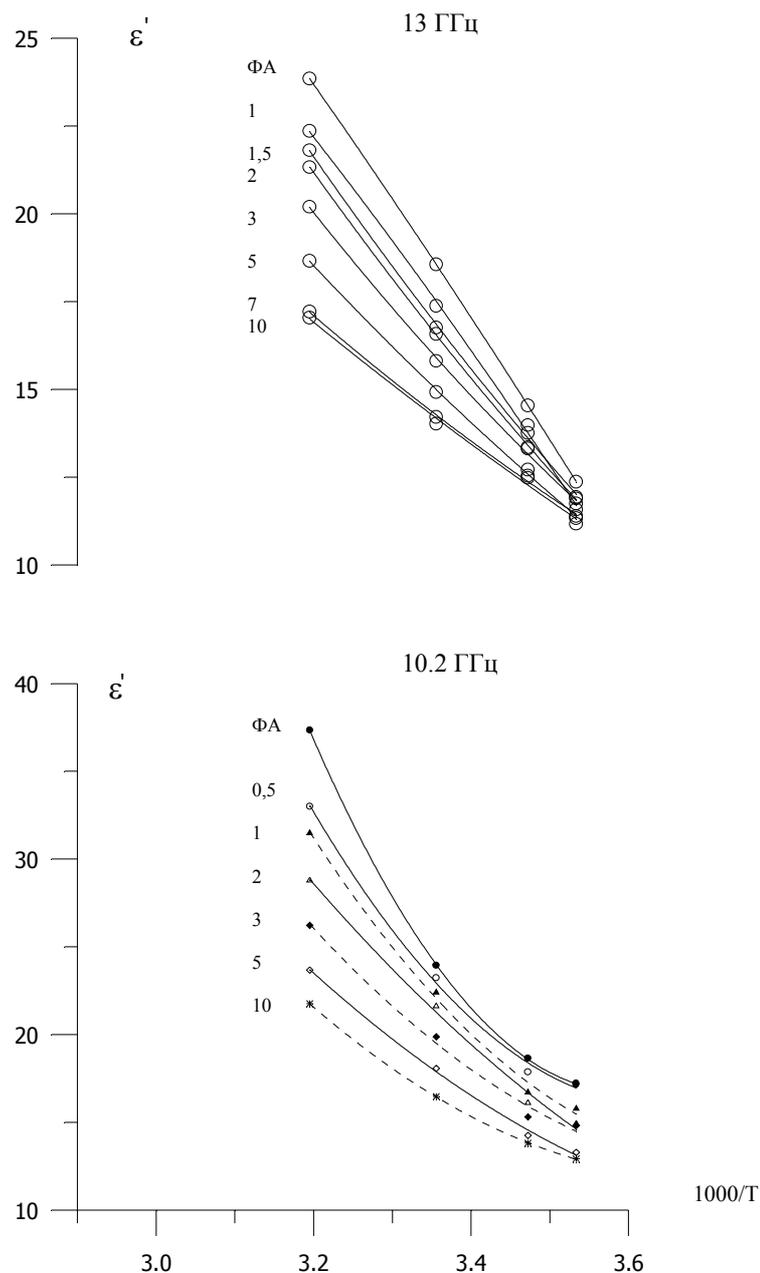


Рис. 3. Температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon'(1/T)$ растворов нитрата натрия в формамиде при 13 и 10.2 ГГц. На рис. указаны концентрации нитрата натрия в «сольво моляльностях»

Наблюдается общая тенденция: при увеличении концентрации соли уменьшается скорость изменения $\epsilon'(1/T)$. Наиболее наглядно это видно на самой низкой из измеренных частот (10.2 ГГц), где данные ϵ' более точные, так как данная частота ближе других находится к максимуму диэлектрических потерь. Характер температурных зависимостей высокочастотной диэлектрической проницаемости при низких концентрациях соли близок к зависимости формамида, но при увеличении концентрации наклон

кривых уменьшается. На более высоких частотах ошибки в определении ϵ' и ϵ'' больше и поэтому полученные данные могут рассматриваться только как ориентировочные, прежде всего потому, что аппаратура градуировалась «по воде».

Выводы

1. Измерены СВЧ-диэлектрические составляющие комплексной диэлектрической проницаемости растворов нитратов калия и натрия в формамиде в широком диапазоне concentra-

ций и температур и соответствующие им значения электропроводности. Проанализированы температурные зависимости действительной составляющей диэлектрической проницаемости $\epsilon'(1/T)$ в растворах нитратов калия и натрия в формамиде.

2. Исследована возможность использования одной и той же аппаратуры в одинаковых условиях с тем, чтобы в дальнейшем иметь возможность изучить всю серию растворов: от растворов в чистой воде до растворов в чистом формамиде – без перестройки аппаратуры, введения дополнительных градуировок и внесения дополнительных погрешностей.

3. Вследствие различных «диэлектрических окон» для растворов солей нитратов в воде и формамиде на одной и той же аппаратуре при использовании одинаковой градуировки получить одинаково точные результаты нельзя. Однако если такие измерения будут произведены для растворов в формамиде при различных температурах, наши данные могут быть включены в описание полного диэлектрического спектра изученных систем.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Вайсбергер, А.* Органические растворители: Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Туис. – ИЛ., 1958.
2. Концентрированные и насыщенные растворы. Гл. 3 / И. В. Мелихов, Э. Д. Козловская, А. К. Лященко и др. ; отв. ред. А. М. Кутепов. – М. : Наука, 2002. – С. 93–118. (Серия «Проблемы химии растворов»)
3. *Филимонова, З. А.* Диэлектрические характеристики водных и водно-формамидных растворов нитратов калия и натрия в диапазоне сверхвысоких частот / З. А. Филимонова, А. К. Лященко // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5(92) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – Т. 9. – С. 82–87.
4. *Филимонова, З. А.* Комплексная диэлектрическая проницаемость и релаксационные параметры водных растворов нитрата бария / З. А. Филимонова, А. С. Лилеев, А. К. Лященко // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т. 51, № 5. – С. 885–888.
5. *Филимонова, З. А.* Комплексная диэлектрическая проницаемость и релаксация водных растворов нитратов щелочных металлов / З. А. Филимонова, А. С. Лилеев, А. К. Лященко // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 12. – С. 2055–2061.
6. *Lileev, A. S.* Dielectric permittivity and relaxation in aqueous solutions of of alkali metal sulfates and nitrates in temperature range 288-313 K. / A.S.Lileev, Z.A.Filimonova, A.K.Lyashchenko // J. of Mol. Liq. – 2003. – Vol. 103-104, - P. 299-308.
7. *Харькин, В. С.* Дис...канд. хим. наук. – М.: ИОНХ РАН, 1985.

REFERENCES

1. *Vaysberger, A.* Organicheskie rastvoriteli: Fizicheskie svoystva i metody ochistki. [A.Vaysberger, E.Proskauer, Dzh.Riddik, E.Tuis]. – IL., 1958
2. *Kontsentrirrovannyye i nasyischennyie rastvoryye.* Gl.3 / [I.V.Melihov, E.D.Kozlovskaya, A.K.Lyaschenko i dr.] otv.red. A.M.Kutepov. – M.:Nauka, 2002. – S.93-118. (Seriya «Problemyi himii rastvorov»).
3. *Filimonova, Z. A.* Dielektricheskie karakteristiki vodnyih i vodno-formamidnyih rastvorov nitratov kaliya i natriya v diapazone sverhvyisokih chastot / Z.A.Filimonova, A.K.Lyaschenko // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tehnikeskogo universiteta. – 2012. – T.9, N5(92). – S.82-87.
4. *Filimonova, Z. A.* Kompleksnaya dielektricheskaya pronitsaemost i relaksatsionnyie parametryi vodnyih rastvorov nitrata bariya / Z.A.Filimonova, A.S.Lileev, A.K.Lyaschenko // Zhurnal neorganicheskoy himii. – 2006. – T.51, N5, – S.885-888.
5. *Filimonova, Z. A.* Kompleksnaya dielektricheskaya pronitsaemost i relaksatsiya vodnyih rastvorov nitratov shelochnyih metallov. / Z.A.Filimonova, A.S.Lileev, A.K.Lyaschenko // Zhurnal neorganicheskoy himii.- 2002.- T. 47, N12.- S.2055-2061.
6. *Lileev, A. S.* Dielectric permittivity and relaxation in aqueous solutions of of alkali metal sulfates and nitrates in temperature range 288-313 K. / A.S.Lileev, Z.A.Filimonova, A.K.Lyashchenko // J. of Mol. Liq. – 2003. – Vol. 103-104, - P. 299-308.
7. *Harkin, V. S.* Dis...kand. him. nauk M.:IONH RAN, 1985.

Z. A. Filimonova¹, A. K. Lyashchenko²

DIELECTRIC PERMITTIVITY AND RELAXATION OF POTASSIUM AND SODIUM NITRATE SOLUTIONS IN FORMAMIDE

¹ *Volgograd State Medical University, Department of Mathematics and Computer N. S.*

² *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS), Laboratory of the structure of aqueous solutions*

Abstract: The high-frequency components of complex dielectric permittivity of potassium and sodium nitrate solutions in formamide and their corresponding values of electroconductivity were measured in a wide range of concentrations and temperatures. Temperature dependences of the real part of complex dielectric permittivity $\epsilon'(1/T)$ of potassium and sodium nitrate solutions in formamide were analyzed.

The possibility of using the same apparatus under the same conditions was researched in order to study the entire series of solutions beginning with the solutions in pure water up to solutions in pure formamide – without apparatus restructuring, additional graduation and additional error introduction.

Keywords: dielectric spectroscopy; formamide, solutions of nitrate potassium and sodium; dielectric permittivity; electroconductivity, temperature dependence.

УДК 547.562.4'562.1

Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, В. С. Лобасенко, С. В. Анিকেева

СИНТЕЗ НОВЫХ ЭФИРОВ N-ЗАМЕЩЕННОЙ-3-ФЕНОКСИФЕНИЛКАРБОКСОИМИДОВОЙ КИСЛОТЫ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: svetlanankv2010@rambler.ru

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

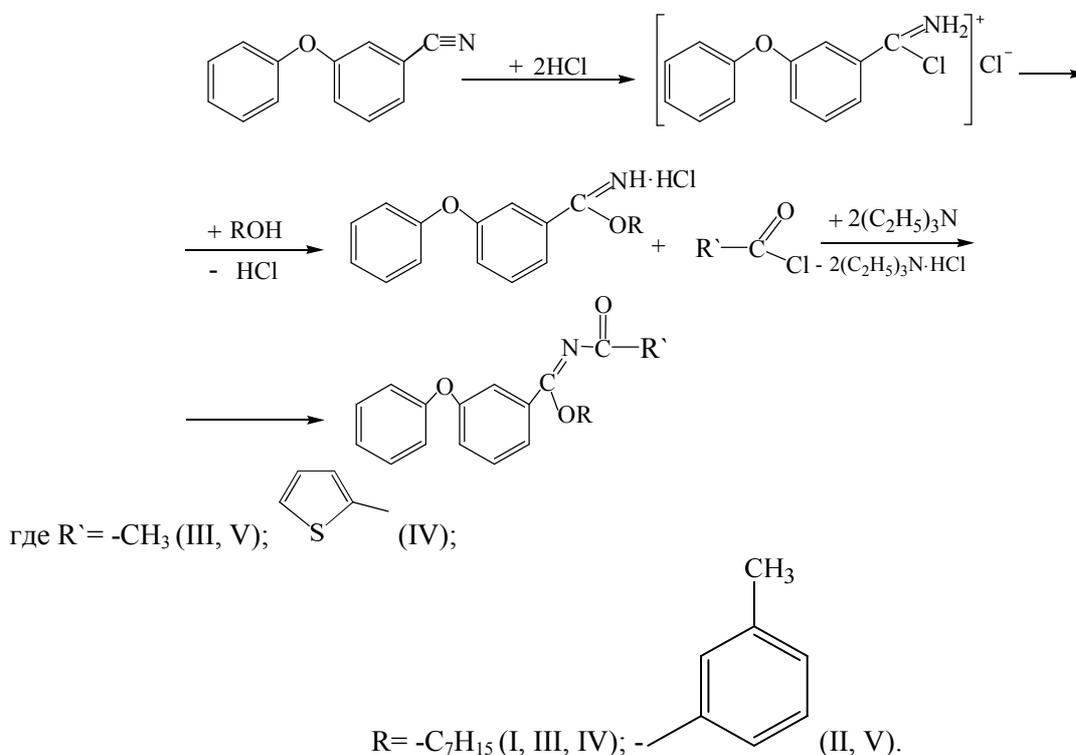
Ключевые слова: дифенилоксид, биологическая активность, иминоэфир.

На сегодняшний день поиск новых соединений, обладающих биологической активностью является актуальным ввиду появления новых заболеваний и распространения уже существующих. Доказано, что производные дифенилоксида обладают высоким индексом биологической активности, среди которых найдены высокоэффективные антиоксиданты, антиаллергические, иммуномодулирующие и малотоксичные противовоспалительные нестероидные препараты. Например, нимесулид – *N*-(4-нитро-2-фенкосифенил)метан сульфанилид – обладает высокой биологической активностью, оказывает противовоспалительное, анальгезирующее и жаропонижающее действие [1].

Из литературных материалов известно, что алифатические, ароматические и гетероцикли-

ческие нитрилы, являющиеся слабыми основаниями, в условиях реакции Пиннера образуют гидрохлориды имидатов при взаимодействии со спиртами и хлористым водородом. Практическая значимость гидрохлоридов имидатов обуславливается их водорастворимостью, что важно для их применения в качестве биологически активных веществ [2].

Приведенные ниже соединения синтезировались по общей схеме взаимодействия 3-фенкосибензонитрила с алифатическими спиртами (ROH) и хлористым водородом, нами были получены гидрохлориды имидатов 3-фенкосибензойной кислоты (соединение I и II), в дальнейшем используемые в синтезе иминоэфиров 3-ФБК (соединения III-V), согласно схеме [2]:



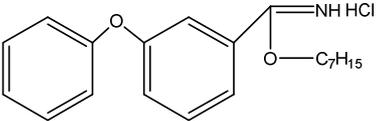
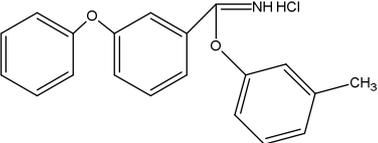
Для синтеза указанных соединений нами разработан одnoreакторный метод, то есть данные реакции проводились последовательно в одном реакторе, что позволило сократить общее время синтеза. На первой стадии в реактор загружали 3-феноксифенилкарбонитрил, алифатический спирт и продували реакционную смесь сухим хлористым водородом в течение 1,5–5 часов. Далее в реактор загружали экви-

молярной объем хлорангидрида и двукратный избыток триэтиламина и продолжали перемешивание реакционной массы при комнатной температуре 30 мин, и при 60 °С в течение двух часов.

В продолжение наших работ по синтезу биологически активных соединений, были получены новые гидрохлориды имидатов 3-феноксифенилкарбонитрила [2,3,4].

Таблица 1

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

№	Соединение	Сигналы спектров ЯМР ¹ H, δ, м.д.	Сигналы спектров ИК-спектров, ν, см ⁻¹
I	 Белое кристаллическое вещество. M=347,5 г/моль	11,90 с (1H, HCl); 9,36 с (1H, NH); 7,66–6,84 м (Ar); 3,58–3,36 т (2H, J, Гц, 7,1, CH ₂); 1,51–1,26 м (10H, CH ₂); 0,83–0,89 т (3H, J, Гц, 7,5 CH ₃);	1630 (C=N); 1170–1100 (C-O-C) 3434, 3394, 1800, 1690 (N-H)
II	 Белое кристаллическое вещество. M=338,5 г/моль	11,50 с (1H, HCl); 9,35 с (1H, NH); 7,49–6,66 м (Ar); 2,30 с (3H, CH ₃)	1650(C=N); 1150–1060 (C-O-C); 3450, 1800, 1690 (N-H)

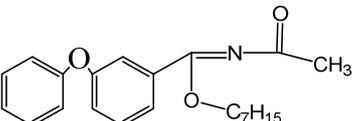
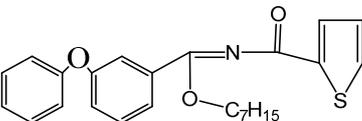
В ИК-спектрах синтезированных гидрохлоридов имидатов обнаружены полосы поглощения, характерные для валентных колебаний двойной связи C=N (1648-1630 см⁻¹) и для связи C-O-C (1150-1060 см⁻¹). Отсутствие полос поглощения в области 2230-2152 см⁻¹ говорит

о отсутствии связи C≡N.

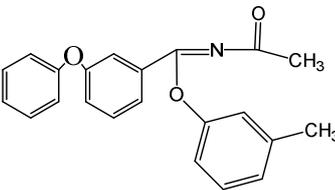
Гидрохлориды, отраженные в табл. 1, использовались для получения эфиров N-(замещенной)-3-феноксифенилкарбоксоимидовой кислоты, представленных в табл. 2.

Таблица 2

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

№	Соединение	Сигналы спектров ЯМР ¹ H, δ, м.д.	Сигналы спектров ИК-спектров, ν, см ⁻¹	Выход, %	T _{плав.} , °С
III	 Белое кристаллическое вещество. Перекристаллизовано из диэтилового эфира. M= 353 г/моль	7,06–7,67 м (Ar); 3,51–3,32 т (2H, J, Гц, 6,9 CH ₂); 2,77 с (3H, CH ₃) 1,43–1,11 м (10H, 5CH ₂); 1,05–1,02 т (3H, J, Гц, 7,2 CH ₃).	1695 (C=O); 1631 (C=N); 1140–1050 (C-O-C).	65	83-85
IV	 Белое кристаллическое вещество. Перекристаллизовано из ЧХУ. M= 421 г/моль	7,91–7,16 м (3H, CH); 7,01–7,66 м (Ar); 3,55–3,42 т (2H, J, Гц, 7,1 CH ₂); 1,47–1,16 м (10H, 5CH ₂); 0,81–0,88 т (3H, J, Гц, 7,3 CH ₃).	1691 (C=O); 1632 (C=N); 1170–1100 (C-O-C)	71	90-92

Окончание табл. 2

№	Соединение	Сигналы спектров ЯМР ¹ H, δ, м.д.	Сигналы спектров ИК-спектров, ν, см ⁻¹	Выход, %	T _{плav} , °C
V	 <p>Белое кристаллическое вещество. Перекристаллизовано из диэтилового эфира. M = 344 г/моль</p>	7,67-6,66 м (Ar); 2,28 с (3H, CH ₃); 2,10 с (3H, CH ₃)	1690(C=O); 1633 (C=N); 1141-1055 (C-O-C).	83	78-81

Экспериментальная часть

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

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

Методика изложена на примере получения **гептилового эфира N-(этил)-3-феноксифенилкарбоксоимидовой кислоты (III)**. В реактор загружают 10,00 г (0,0513 моль) 3-феноксифенилкарбоксоимидовой кислоты и 5,95 г (0,0514 моль) абсолютного гептанола. Реакционную массу при охлаждении ледяной баней до 0–5 °С насыщают сухим хлористым водородом при перемешивании в течение 3–5 часов. По истечении времени в реактор добавляют 20–30 мл абсолютного дихлорэтана до полного растворения гидрохлорида. При перемешивании и охлаждении ледяной баней до 5–10 °С по каплям добавляют 9,43 г (0,0932 моль) триэтиламина в 25 мл абсолютного дихлорэтана, а затем прикапывают 3,66 г (0,0466 моль) хлорангидрида уксусной кислоты в 10 мл абсолютном дихлорэтано. После этого реакционную массу перемешивают 30 мин при комнатной температуре и затем выдерживают при 60–65 °С в течение 2 часов. Осадок гидрохлорида триэтиламина отделяют на фильтре, из фильтрата отгоняют растворитель сначала атмосферной перегонкой, а затем в вакууме. По мере удаления растворителя реакционная масса кристаллизуется. Полученное вещество очищают перекристаллизацией из аб-

солютного диэтилового эфира. Выход после перекристаллизации составил 65 %.

Гептиловый эфир N-(тиофенкарбонил)-3-феноксифенилкарбоксоимидовой кислоты. Вещество синтезировано по аналогичной методике. Перекристаллизован из ЧХУ. Выход 71 %.

Мета-крезолиновый эфир N-(этил)-3-феноксифенилкарбоксоимидовой кислоты. Вещество синтезировано по аналогичной методике. Перекристаллизован из диэтилового эфира. Выход 83 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Применение нимесулида в педиатрической практике / И. П. Никишина [и др.] // Consilium Medicum Педиатрия. – 2006. – Т. 8. №1. – С. 123–129.
2. Попов, Ю. В. Производные дифенилоксида. Синтез, реакции и области применения : монография / Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, В. С. Лобасенко; ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – С. 246.
3. Синтез и фармакологическая активность производных 3-феноксифенилкарбоксоимидовой кислоты / А. А. Спасов [и др.] // Журнал биоорганической химии. – 2017. Т. 43. № 2. – С. 189–196.
4. Мишень-ориентированный поиск антидиабетических средств / Д. А. Алешин [и др.] ; под. ред. А. А. Спасова. – Волгоград : Издательство ВолгГМУ, 2016. – С. 232.

REFERANCES

1. The use of nimesulide in pediatric / I. P. Nikishin [et al.] // Consilium Medicum Pediatrics. – 2006. – Т. 8. № 1. – P. 123–129.
2. Popov, Y. V. Diphenyloxide derivatives. Synthesis, Reactions and Applications: monograph / Y. V. Popov, Korchagina T. K., Lobasenko V. S.; VSTU. - Volgograd, 2015. - P. 246.
3. Synthesis and pharmacological activity of 3-phenoxybenzoic acid / A. A. Spasov [et al.] // Journal of Bioorganic Chemistry. - 2017. T43. №2. - P. 189-196.
4. The target-oriented search antidiabetics / D. A. Aleshin [et al.]; under. ed. A. A. Spasov. – Volgograd: VSMU Publis Попов Ю.В., Корчагина Т.К., Лобасенко В.С., Анисеева С.В. her, 2016. – P. 232.

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

SYNTHESIS OF NEW SUBSTITUTED ESTERS OF N-3 ACID PHENOXYPHENYL

Volgograd State Technical University

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

Keywords: diphenyloxide, biological activity, iminoether.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 54.07; 539.3; 542.07

С. В. Медников¹, О. О. Тужиков¹, О. В. Ольшанский²

ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ПЛОСКОГО НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ КАК ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

¹ Волгоградский государственный технический университет

² ООО «Промышленные исследования и разработки», г. Волгоград

E-mail pir34@mail.ru

В работе приводится (на примере озонной коррозии вулканизатов) анализ процесса коррозионного разрушения эластомерных материалов как протекания перколяционного фазового перехода. Характеристики фазового перехода (коэффициенты разложения упругой энергии в ряд по степеням параметра порядка), рассчитанные по экспериментальным результатам кинетики озонного разрушения образцов вулканизатов, обнаруживают временное поведение, характерное для фазовых переходов второго рода.

Ключевые слова: озоностойкость, фазовый переход, резины.

1. Введение

В настоящее время промышленность производит широкий ассортимент изделий из технических эластомерных материалов – полимеры, технические резины, синтетические каучуки. Одним из главных потребителей технических резин (для шинного производства) являются автомобильная и авиационная отрасли.

Важным элементом в системе мероприятий по сертификации эластомерных материалов является исследование их сопротивляемости воздействию агрессивных факторов (жидких и газообразных агрессивных сред, проникающих излучений) в условиях напряженного состояния. Так, автомобильные и все другие шины при эксплуатации находятся в условиях плоского (двухмерного) напряженного состояния.

В данной работе мы ограничиваемся рассмотрением сопротивляемости технических резин, идущих на изготовление автомобильных шин, разрушающему воздействию озона.

В настоящее время стандартные испытания резин на озоностойкость производятся в озонных камерах, где образцы, подвергнутые одноосной деформации, выдерживаются вплоть до разрушения. Количественной мерой озоностойкости при таких испытаниях является время до

появления в образце первой коррозионной трещины.

Сотрудниками ВолгГТУ совместно со специалистами ООО «Промышленные исследования и разработки» была разработана и запатентована методика и создана испытательная установка [1, 2], позволяющая проводить исследования сопротивляемости вулканизатов воздействию озона в условиях плоского напряженного состояния материала.

Целью данной работы является рассмотрение процесса озонной коррозии вулканизатов в условиях плоского напряженного состояния как перколяционного фазового перехода.

2. Описание метода проведения испытаний

Схема установки для осуществления испытаний образцов вулканизатов в условиях плоского напряженного состояния приведена на рис. 1.

Образец *1* в форме круглого плоского диска устанавливается в разборную камеру, разделяя камеру на две части – нагнетательную *2* и реакционную *3*, и закрепляется по контуру при помощи соединительно-герметизирующего устройства *4*. Образцы вырезаются из пластин толщиной $2 \pm 0,2$ мм для проведения физико-химических испытаний вулканизатов, изготовленных в соответствии с ГОСТ 269-66.

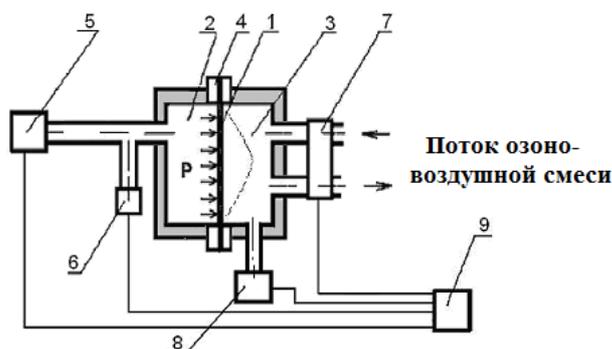


Рис. 1. Схема испытания вулканизатов на агрессивность в условиях плоского напряженного состояния

В нагнетательной камере при помощи нагнетательного устройства 5 создается начальное избыточное давление воздуха, контролируемое измерителем давления 6. Величина этого давления определяет максимальное начальное механическое напряжение в образце. В процессе проведения испытания масса воздуха в нагнетательной камере не изменяется.

В реакционной камере поддерживается давление, равное атмосферному. Вследствие давления воздуха со стороны нагнетательной камеры образец деформируется, подобно мембране, защемленной по контуру, и в образце создается плоское напряженное состояние.

Поток газовой смеси, содержащей агрессивную компоненту с заданной концентрацией, протекает через реакционную камеру 3 и воздействует на образец.

Концентрация агрессивной компоненты в потоке на входе и выходе из реакционной камеры контролируется блоком датчиков концентрации 7.

Вследствие воздействия агрессивной среды образец корродирует, жесткость его уменьшается, и образец прогибается, увеличивая объем нагнетательной камеры, что сопровождается уменьшением в ней давления P . Зависимость уменьшения давления от времени отражает закономерности коррозии образца в агрессивной среде. При прорыве образца вследствие коррозии давление в нагнетательной камере скачком уменьшается до нуля.

3. Перколяционный фазовый переход

Явление перколяции (иначе называемое геометрическим фазовым переходом) выступает не просто формальным аналогом фазового перехода в физической системе, а иллюстрирует глубокую внутреннюю связь, проявляющуюся в общности описания критического поведения у разнообразных физических объектов

в некотором интервале воздействий внешних факторов. В структурных фазовых переходах таким фактором является изменение температуры, в перколяционных – время протекания процесса. Так, в работе [4] рассматривается поведение системы металлических проводников в коррозионной среде на основе представления о протекании в них перколяционного фазового перехода [5, 6].

На рис. 2 показано типичное изменение давления в нагнетательной камере при подаче в реакционную камеру потока озono-воздушной смеси. Кривые соответствуют испытаниям трех образцов, вырезанных из одной пластины вулканизата. Видно, что до определенного момента времени (t_c на графике) соответствующего примерно 5 % уменьшения давления, образцы показывают одинаковое временное поведение. Время t_c , как было показано нами ранее [2, 3], соответствует стандартному критерию озоностойкости вулканизатов – времени образования в образцах первых трещин на поверхности, подвергающейся воздействию озона.

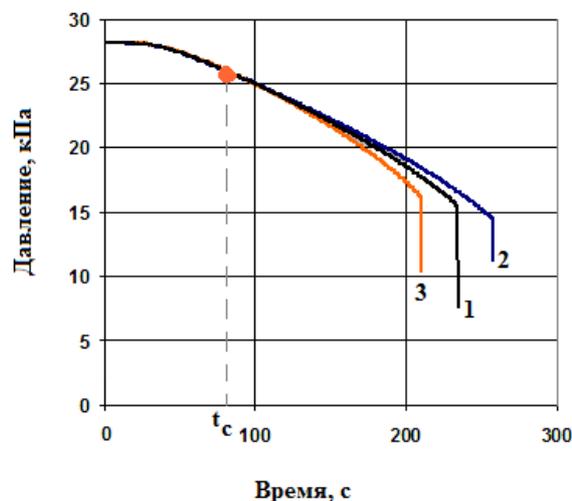


Рис. 2. Изменение давления в нагнетательной камере установки в процессе озонной коррозии образцов

После этой временной точки кинетика изменения давления в образцах различается, что объясняется движением образовавшихся коррозионных трещин. Характер этого движения различается от образца к образцу в связи со значительной гетерогенностью их состава.

Считая время образования первых трещин на поверхности образца точкой перколяционного фазового перехода, рассмотрим этот процесс с позиций термодинамической теории фазовых переходов Ландау. В основу положена формула упругой энергии деформированного

давлением P образца в форме плоского круглого диска, жестко заземленного по контуру [7].

$$A_{yup} = \left(\frac{32 \pi w_0^2}{3 a^2} \right) D \left(1 + 0,244 \frac{w_0^2}{h^2} \right), \quad (1)$$

где w_0 – прогиб образца в вершине купола, a – радиус образца, h – его толщина, D – цилиндрическая жесткость материала образца. Упругая энергии раскладывается в ряд по четным степеням параметра $kw_0 - k_c w_{0c}$,

$$A_{yup} = A_0 + \alpha \frac{(kw_0 - k_c w_{0c})^2}{2} + \beta \frac{(kw_0 - k_c w_{0c})^4}{4}, \quad (2)$$

где $k = \frac{C_1 \cdot D}{a^2}$.

Эта величина имеет смысл «эффективной жесткости» (ее размерность H/M), k_c и w_{0c} – эффективная жесткость и прогиб во временной точке фазового перехода. Безразмерный коэффициент $C_1 = 61,02$.

Мы ограничиваемся двумя членами разложения, так как давление в наших экспериментах не показывает скачок в точке t_c , и считаем, что фазовый переход обладает признаками перехода 2 рода. Поэтому знаки коэффициентов разложения $\beta > 0$ и $\alpha < 0$ до временной точки фазового перехода [8].

Отсутствие нечетных степеней в разложении (2) обусловлено тем, что упругая энергия образца не должна зависеть от направления его деформирования вдоль его продольной оси – влево или вправо.

Соотношение (2) может быть приведено к виду, где параметр kw_0 заменен на разность давлений $P - P_c$.

$$A_{yup} = A_0 + \alpha C^2 \frac{(P - P_c)^2}{2} + \beta C^4 \frac{(P - P_c)^4}{4}. \quad (3)$$

Здесь P – текущее давление в нагнетательной камере, P_c – давление в момент фазового перехода, коэффициент $C = 2,38 \cdot a^2$.

Размерности коэффициентов разложения: $[\alpha] = м/Н$; $[\beta] = м/Н^3$. Для коэффициента α постулируем, в соответствии с идеей Ландау [8], следующий вид временной зависимости

$$\alpha(t) = \alpha'(t - t_c), \quad (4)$$

В любой момент времени протекания коррозионного процесса энергия системы минимальна, то есть

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_{обш}}{\partial P} &= \alpha C^2 (P - P_c) + \beta C^4 (P - P_c)^3 = \\ &= \alpha (P - P_c) + \beta C^2 (P - P_c)^3 = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Уравнение (5) имеет следующие решения: $P_1 = P_c$, что соответствует его состоянию после фазового перехода, и

$$\alpha'(t - t_c) + \beta C^2 (P - P_c)^2 = 0, \quad (6)$$

что соответствует состоянию образца до точки фазового перехода. Отсюда можно найти временную зависимость изменения давления в камере по мере приближения к точке фазового перехода

$$P(t) - P_c = \pm \frac{1}{C} \sqrt{\frac{-\alpha'(t - t_c)}{\beta}}. \quad (7)$$

4. Экспериментальная проверка полученных соотношений

Проверка полученных соотношений производилась обработкой результатов испытаний 11 серий образцов, по три образца в каждой серии. У всех образцов временная зависимость коэффициента α имеет характерный вид, показанный на рис. 3. В окрестности временной точки фазового перехода наблюдается довольно протяженный участок линейного уменьшения коэффициента α и его обращение в ноль в самой точке фазового перехода.

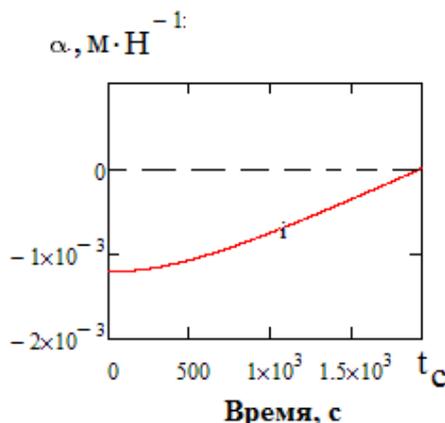


Рис. 3. Типичная временная зависимость коэффициента α , рассчитанная по экспериментальным данным

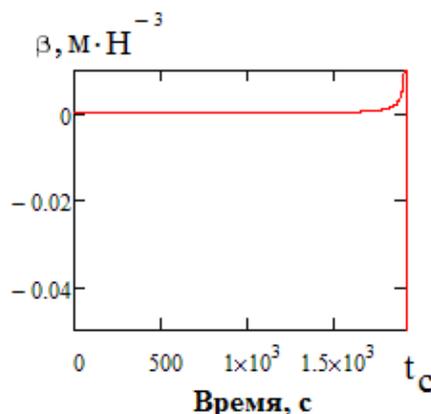


Рис. 4. Типичная временная зависимость коэффициента β , рассчитанная по экспериментальным данным

Коэффициент β , как видно из рис. 4, практически не зависит от времени, кроме узкого временного интервала вблизи точки фазового перехода, что объясняется возрастающими погрешностями расчетов, связанных с приближением результатов расчета к неопределенности вида 0/0.

На рис. 5 показана эволюция потенциальной энергии образца $A_{упр}^u$ при приближении к точке фазового перехода. Рассматривается избыточная упругая энергия, существующая только до точки фазового перехода $A_{упр}^u = A_{упр} - A_0$. При подстановке отрицательных давлений зависимости имеют симметричный вид относительно вертикальной оси.

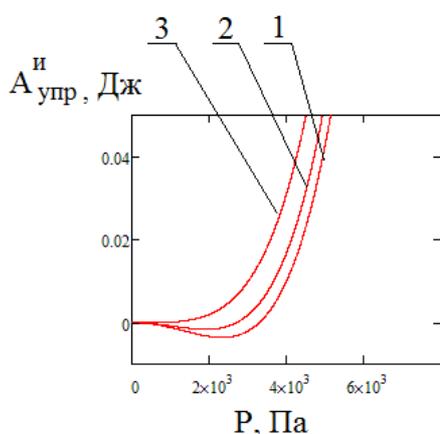


Рис. 5. Эволюция потенциальной энергии образца при приближении к точке T_c :
1. $\alpha = -1,19 \cdot 10^{-3}$, $\text{м} \cdot \text{Н}^{-1}$; 2. $\alpha = -8,04 \cdot 10^{-4}$, $\text{м} \cdot \text{Н}^{-1}$; 3. $\alpha = 0$, $\text{м} \cdot \text{Н}^{-1}$

Видно, что временное поведение этой величины аналогично температурному поведению потенциальной функции, например, ферромагнетика или сегнетоэлектрика при приближении к температуре фазового перехода, когда в самой точке фазового перехода, при обращении коэффициента α в ноль, двухминимумный потенциал трансформируется в одноминимумный.

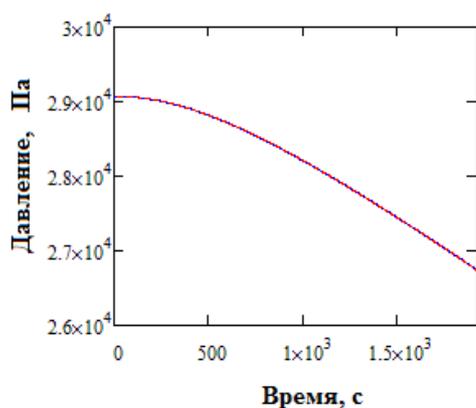


Рис. 6. Временные зависимости давления в нагнетательной камере, полученные расчетом и по экспериментальным данным

На рис. 6 приведена временная зависимость изменения давления в нагнетательной камере до временной точки фазового перехода, построенная по формуле (7). Наложенная на этот график экспериментально наблюдаемая временная зависимость давления в нагнетательной камере практически совпадает с ним.

На рис. 7 представлены результаты расчетов углового коэффициента α' (см. выражение (4)), для всех 11 серий исследованных образцов, показывающие хорошую корреляцию этого параметра с положением временной точки фазового перехода.

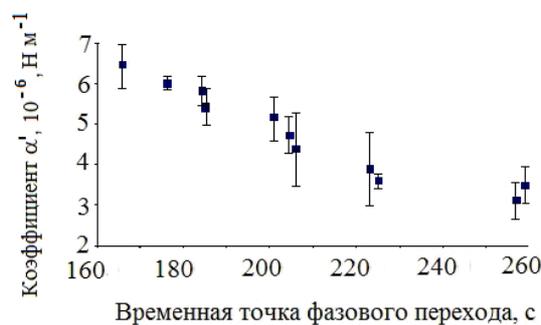


Рис. 7. Зависимость коэффициента α' (4) разложения упругой энергии образцов от времени фазового перехода

Таким образом, скорость уменьшения коэффициента разложения α является критерием озоностойкости эластомерных материалов (и, возможно, их устойчивости также и к другим агрессивным воздействиям) от начала процесса коррозии до момента образования на его поверхности первых коррозионных трещин.

После точки фазового перехода кинетика изменения давления в нагнетательной камере установки изменяется (рис. 2), что свидетельствует об изменении временного поведения цилиндрической жесткости образцов D . До временной точки t_c жесткость образцов в какой-то степени повторяет кинетику изменения давления, т.е. механических напряжений, в образце. Непосредственно за точкой фазового перехода наблюдается участок линейного уменьшения цилиндрической жесткости (рис. 8), что объясняется развитием коррозионных трещин и движением их вглубь образца, нормально к его поверхности.

Протяженность линейного участка зависит от нескольких факторов – стойкости эластомерного материала к развитию в нем трещин под нагрузкой, механических напряжений в образце на этой временной стадии тестирования, концентрации агрессивной компоненты окру-

жающей среды. Очевидно, протяженность линейного участка, определяемая скоростью уменьшения цилиндрической жесткости образца, то есть углом наклона линейного участка к горизонтальной оси (рис. 8), является критерием агрессивностойкости материала образца (при данных условиях испытания) к воздействию агрессивной окружающей среды после временной точки перколяционного фазового перехода.

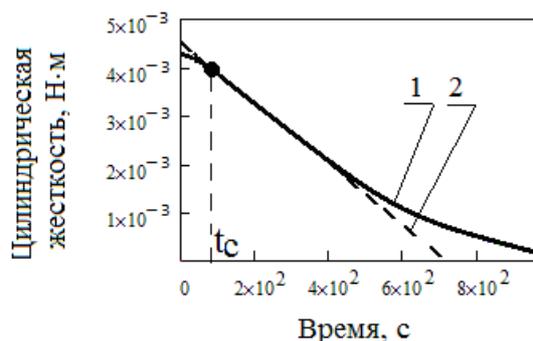


Рис. 8. Расчетная зависимость цилиндрической жесткости образцов от времени озонной коррозии:
1 – зависимость $D(t)$; 2 – продолжение линейного участка

Нелинейный участок заканчивается скачкообразным уменьшением жесткости образца (и давления в нагнетательной камере) до нуля при появлении в образце сквозной трещины. Причина возникновения нелинейного участка на зависимости $D(t)$ требует дополнительных исследований.

Выводы

1. Временная зависимость озонной коррозии образцов эластомерных материалов рассмотрена с точки зрения протекания в них перколяционного фазового перехода, после которого разрушение образцов обуславливается не только химическим взаимодействием с агрессивной средой, но и разрастанием микротрещин в условиях плоского напряженного состояния образца.

2. Описание перколяционного фазового перехода разложением упругой энергии образца по четным степеням давления позволило получить численные значения коэффициентов разложения и выявить временной характер их изменения, который соответствует температурному поведению коэффициентов разложения свободной энергии по четным степеням параметра порядка в теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира.

3. После временной точки фазового перехода у образцов наблюдается линейное по времени уменьшение цилиндрической жесткости.

4. Таким образом, устойчивость эластомерных материалов к коррозии в агрессивных средах определяется двумя составляющими – временем образования первых коррозионных трещин на поверхности образца и временем их последующего разрастания. Первая компонента обратно пропорциональна скорости изменения коэффициента разложения α , вторая компонента – обратно пропорциональна скорости линейного уменьшения цилиндрической жесткости образца после прохождения точки фазового перехода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. 2320972 Российская Федерация. Способ определения долговечности конструкционных материалов в агрессивных средах и устройство для его осуществления / Медников С. В., Тужиков О. О., Ольшанский О. В.
2. Тужиков, О. О. «ТОМ-1000» – установка для определения озоностойкости промышленных вулканизатов и резинордных композитов / О. О. Тужиков, С. В. Медников, В. Ф. Желтобрюхов, О. В. Ольшанский, Л. И. Инжинова // 17 симпозиум «Проблемы шин и резинордных композитов». – М., Изд. НТЦ НИИШП, 2006. – Т. 2. – С. 192–201.
3. Тужиков, О. О. «ТОМ-3000» – автоматизированный испытательный комплекс определения озоностойкости резин / О. О. Тужиков, О. В. Ольшанский, С. В. Медников, Р. Байерляйн, Х. Байерляйн // Каучук и резина. – 2009. – № 2.
4. Медников, С. В. Перколяционная модель коррозионного процесса / С. В. Медников, М. А. Чеботарев, В. С. Медников // Научно-техн. сб. Поволжского отд. Метрологической академии России. – Волгоград. – 2003. – Вып. 5. – С. 54–65.
5. Гульд, Х. Компьютерное моделирование в физике. Часть 2 / Х. Гульд, Я. Тобочник. – М.: Мир, 1990.
6. Ма, Ш. Современная теория критических явлений / Ш. Ма. – М.: Мир, 1980.
7. Тимошенко, С. П. Пластинки и оболочки / С. П. Тимошенко, С. Войновский-Кригер. – М.: Наука, 1966. – 636 с.
8. Ландау, Л. Д. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М., Наука, 1964.

REFERENCES

1. Mednikov S.V., Tuzhikov O.O., Olshanskiy O.V. Spособ opredeleniya dolgovechnosti konstruktсионnyh materialov v agressivnyh sredah i ustroystvo dlya ego osuschestvleniya. Patent RF # 2320972.
2. Tuzhikov O.O., Mednikov S.V., Zheltobryuhov V.F., Olshanskiy O.V., Inzhinova L.I. "ТОМ-1000" – ustanovka dlya opredeleniya ozono-stoykosti promyshlennyh vulkanizatov i rezinokordnyh kompozitov. Sb.: 17 simpozium "Problemyi shin i rezinokordnyh kompozitov" M., Izd. NTTs NIIShp, 2006, t. 2. s. 192 – 201.
3. Tuzhikov O.O. i dr. «ТОМ-3000» – avtomatizirovannyi ispyita-telnyiy kompleks opredeleniya ozonostoykosti rezin // O.O. Tuzhikov, O.V.Olshanskiy, S.V. Mednikov, R. Bayerlyayn, H. Bayerlyayn / Kauchuk i rezina, 2009, # 2.
4. Mednikov S.V., Chebotarev M.A., Mednikov V.S. Per-kolyatsionnaya model korrozionnogo protsessа. Nauchno-tehn. sb. Povolzhskogo otd. Metrologicheskoy akademii Rossii. Vyip. 5. Volgograd, 2003, s. 54–65.

5. H. Guld, Ya. Tobochnik. Kompyuternoe modelirovanie v fizike. Chast 2. M.: Mir, 1990.

6. Sh. Ma. Sovremennaya teoriya kriticheskikh yavleniy. M.: Mir, 1980.

7. S.P. Timoshenko, S. Voynovskiy-Kriger. Plastinki i obolochki. Nauka, M., 1966, 636 s.

8. L.D. Landau, E.M. Lifshits. Statisticheskaya fizika. M., Nauka, 1964.

S. V. Mednikov¹, O. O. Tuzhikov¹, O. V. Olshanskiy²

CHEMICAL CORROSION OF ELASTOMERIC MATERIALS UNDER CONDITIONS OF PLANE STRESS STATE AS A PHASE TRANSITION

¹ Volgograd State Technical University

² LLC «Industrial research and development», Volgograd

Abstract. The paper presents (the ozone corrosion of vulcanizates as example) analysis of the corrosion destruction process of elastomeric materials as a percolation phase transition. Characteristics of the phase transition (coefficients of elastic energy expansion into power series by the order parameter), calculated from the experimental results of the kinetics of ozone-destroying samples of the vulcanizates exhibit a time behavior, typical for the phase transitions of the second order.

Keywords: ozone-resistance, phase transition, rubber.

УДК 677.014

В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, Д. Н. Хужаяров, Н. О. Цыбулько, А. В. Мещеряков

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПВС ВОЛОКОН*

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

E-mail: keibal@mail.ru

В работе рассмотрена возможность получения углеродных волокон путем пиролиза поливинилспиртовых волокон предварительно модифицированных фосфорборсодержащим олигомером.

Ключевые слова: поливинилспиртовые волокна, пиролиз, углеродные волокна, фосфорборсодержащий олигомер.

Пиролиз волокон – сложный процесс, сопровождающийся множеством разнообразных химических реакций, продукты пиролиза многочисленны и зависят от условий его проведения [1].

Пиролиз также является способом получения такого ценного материала как углеродные волокна. Возможность получения углеродных материалов из поливинилового спирта была доказана на практике еще в начале XX века, однако данный способ получения углеродных волокон не нашел применения из-за малого выхода продуктов. В настоящее время благодаря модификации возможно значительно повысить выход углеродных волокон [1].

В России и за ее пределами ведется изучение влияния фосфорсодержащих неорганических веществ, существуют работы [2], посвященные борсодержащим веществам, используемым для снижения горючести и повышения коксообразования при пиролизе поливинилового спирта.

Известно, что при получении углеродных волокон из синтетических волокон достаточно эффективными каталитическими добавками являются фосфорсодержащие соединения, особенно для тех полимеров, где реакции дегидратации при термохимических превращениях являются основными.

Поскольку пиролиз ПВС ранее изучен в основном в присутствии гидроортофосфата аммония, представляло интерес исследовать возможность применения для этих целей других фосфорсодержащих соединений [3].

В данной работе в качестве модификаторов рассматриваются фосфорборсодержащие олигомеры (ФБО) [4].

Целью данной работы является исследование возможности получения углеродных волокон из поливинилспиртовых волокон предварительно модифицированных фосфорборсодержащим олигомером (ФБО).

© Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., Бондаренко С. Н., Хужаяров Д. Н., Цыбулько Н. О., Мещеряков А. В., 2017

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

Экспериментальная часть

Модификация волокон проводилась растворами ФБО различных концентраций, а также фосфорной и борной кислотой 5 % концентрации в течение 5 мин, затем волокно отжималось и высушивалось на воздухе.

С целью определения эффективности разработанных огнезащитных составов и определения оптимальных условий обработки проведены исследования по изменению основных физико-механических показателей волокон

(ГОСТ 16218.5-9) в зависимости от рецептуры пропиточных составов.

Увеличение массы волокна после модификации показано на рис. 1.

Как можно видеть из приведенной гистограммы (рис. 1), при увеличении концентрации ФБО в пропиточном растворе увеличивается привес волокна. При одинаковых концентрациях ФБО и других фосфорсодержащих соединений, первый дает наибольший привес.

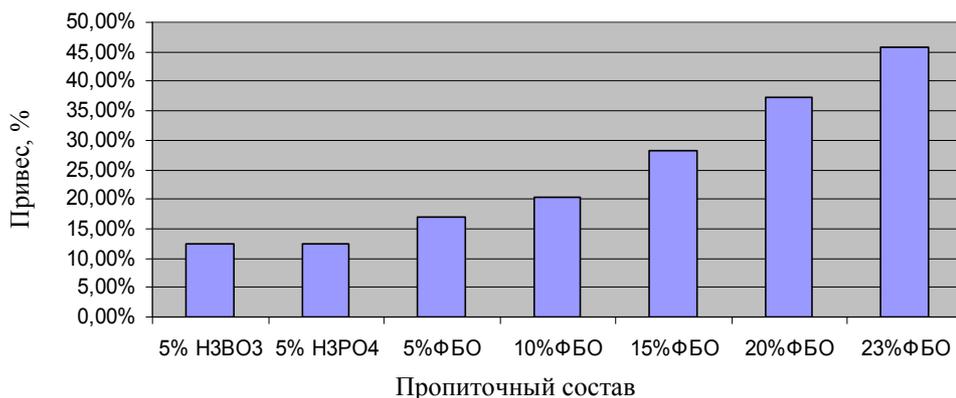


Рис. 1. Влияние типа пропитки на привес обработанного волокна

Модификация ПВС волокна также оказывает влияние на физико-механические свойства (рис. 2, 3). С повышением концентрации ФБО в пропиточном растворе наблюдается ухудшение физико-механических свойств ПВС волокон,

что проявляется в снижении разрывной прочности и росте удлинения. Следует, однако, отметить, что в сравнении с иными модификаторами, взятыми в равных концентрациях, данные изменения имеют меньшие значения.

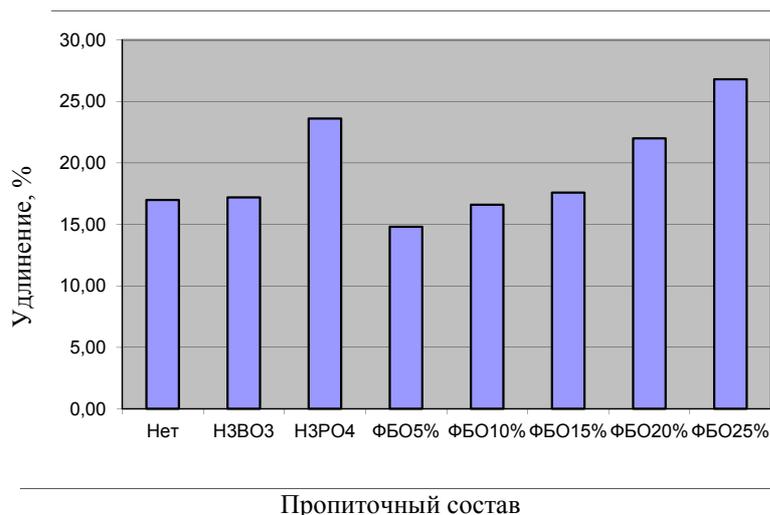


Рис. 2. Влияние типа пропитки на удлинение при разрыве ПВС волокон

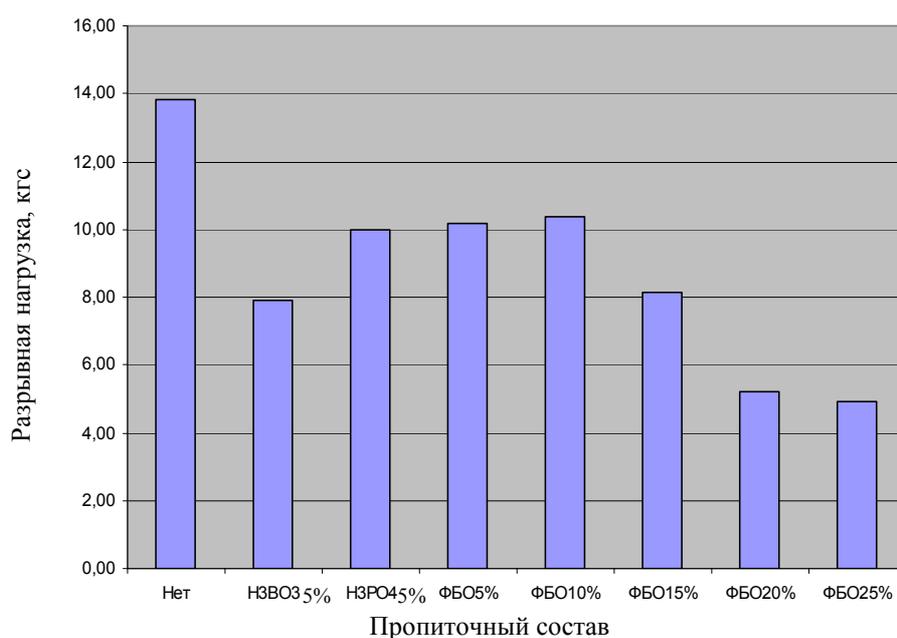


Рис. 3. Влияние типа пропитки на разрывную нагрузку ПВС волокон

Изучение водопоглощения модифицированных волокон показало (рис. 4), что с ростом концентрации пропиточного состава прирост массы уменьшается. Это свидетельствует о

большей сшитости модифицированного полимера, что совпадает с теоретическими данными о механизме взаимодействия ФБО и поливинилового спирта [5].

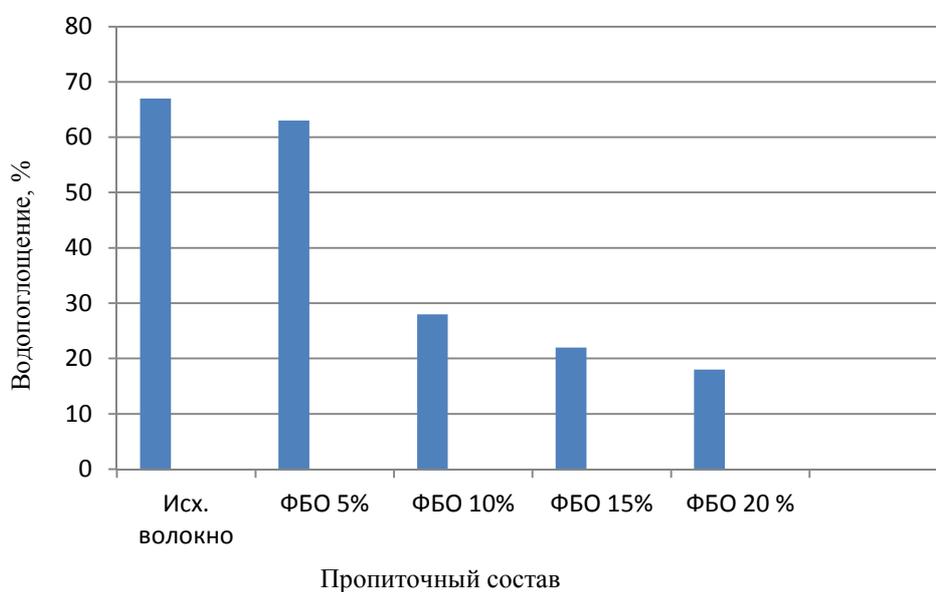


Рис. 4. Влияние концентрации пропиточного состава на водопоглощение ПВС волокон (время 24 часа, температура 22 ± 2 °C)

Оценка пиролиза, который проводился при постоянных температурах в интервале от 200 до 600 °C в течение 30 минут, представлена в таблице.

Зависимость количества коксового остатка после пиролиза при различных температурах от типа и концентрации пропиточного состава

Модифицирующий агент	Коксовый остаток после пиролиза, %				
	200 °С	300 °С	400 °С	500 °С	600 °С
Отсутствует	94,3	81,3	53,6	2,0	0
5 % раствор H_3PO_4	94,7	48,3	64,6	32,5	13,0
5 % раствор H_3BO_3	66,2	52,7	49,6	9,3	5,9
5 % раствор ФБО	84,0	60,3	46,2	9,3	15,5
10 % раствор ФБО	90,5	60,9	51,9	31,7	27,0
15 % раствор ФБО	70,7	51,4	60,9	36,9	27,7
20 % раствор ФБО	68,9	50,7	66,7	42,5	42,5
25 % раствор ФБО	71,9	47,9	60,6	41,0	41,0

Как видно из таблицы, при низких температурах ФБО ускоряет процесс пиролиза, в то же время значительно увеличивая выход кокса при высоких температурах, что позволяет считать его катализатором коксообразования.

Кинетика пиролиза исследуемых волокон при 200 °С показывает, что изменение массы исходного волокна происходит медленнее, чем модифицированного. Указанное позволяет говорить о каталитическом действии ФБО на процесс пиролиза ПВС (рис. 5). При повышении температуры до 400 °С пиролиз модифицированного волокна также начинается с большей скоростью, однако со временем замедля-

ется, что проявляется в повышении выхода кокса по сравнению с пиролизом немодифицированного волокна (рис. 6). При температуре 600 °С пиролиз исходного волокна протекает намного быстрее – коксовый остаток в первые 5 мин падает до 0 (рис. 7). Выход кокса после пиролиза модифицированного волокна к 25–30 мин выходит на постоянный уровень и составляет от 15 до 30 % в зависимости от концентрации ФБО в пропиточном составе. Совокупность этих данных указывает на возможность проведения пиролиза без потери волокнистой структуры, что приводит к получению углеродного волокна.

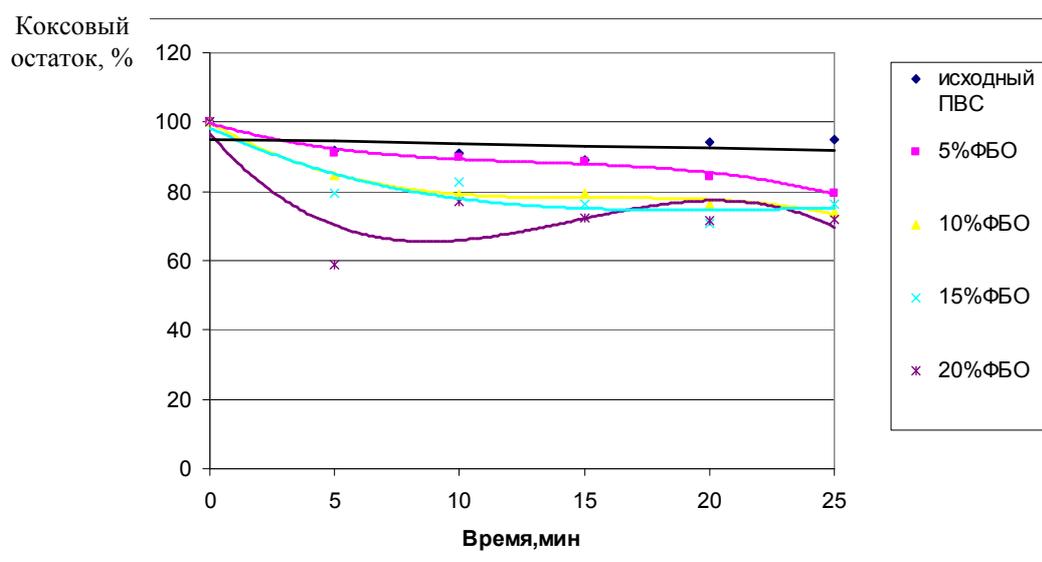


Рис. 5. Кинетические кривые пиролиза волокон при 200 °С

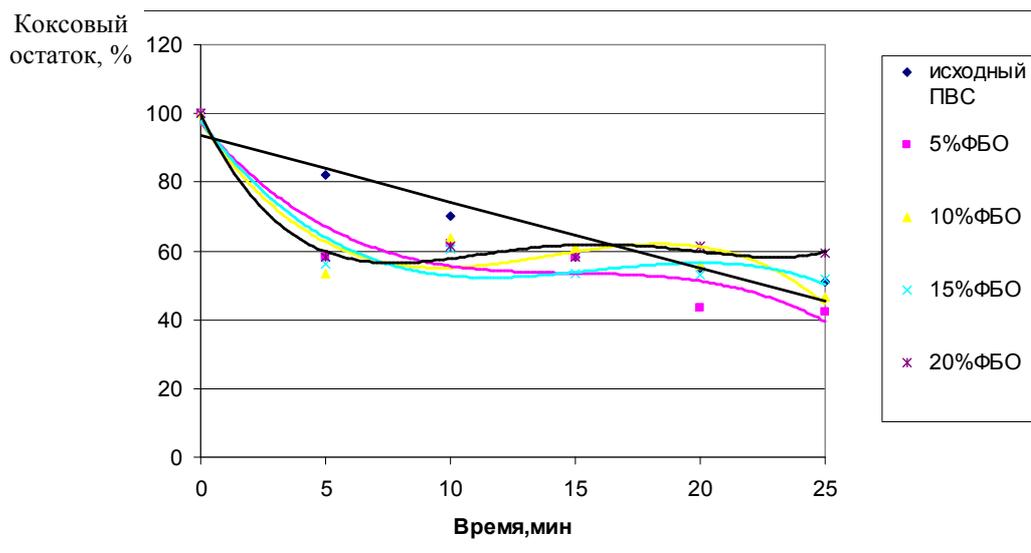


Рис. 6. Кинетические кривые пиролиза волокон при 400 °С

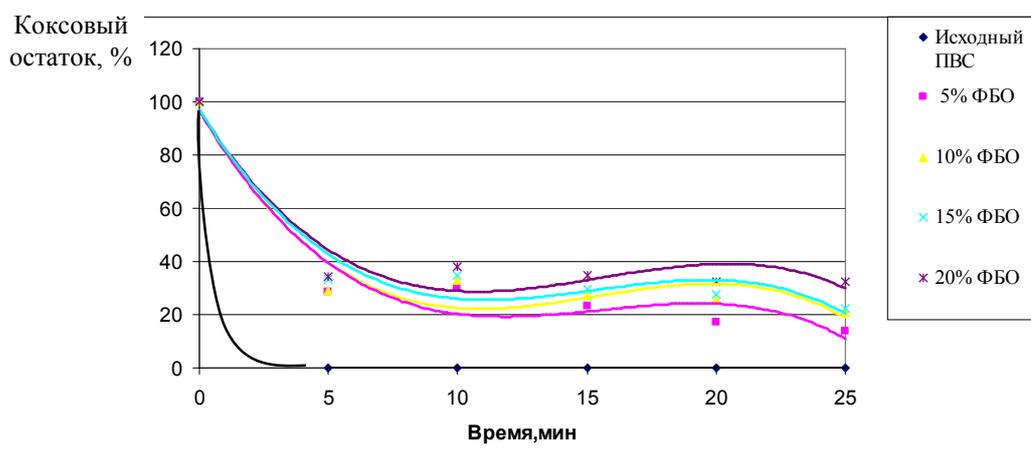


Рис. 7. Кинетические кривые пиролиза волокон при 600 °С

При сравнении литературных данных и результатов эксперимента выявлено, что использование ФБО дает наибольший выход кокса при равных условиях и концентрациях, что позволит повысить выход углеродного волокна в среднем на 20 % в сравнении с иными модификаторами.

Выводы

В данной работе изучена принципиальная возможность получения углеродного волокна из модифицированного ПВС волокна, а также подобраны условия пиролиза и содержание модификатора в пропиточном растворе.

В ходе проведенных исследований выявлено, что на ход пиролиза и термоокислительной деструкции волокон поливинилового спирта влияют не только температура деструкции, но

и состав, а также концентрация пропиточного состава. Наилучших результатов удалось достичь при использовании пропиточных составов на основе фосфорборсодержащего олигомера. Применение данного раствора для обработки ПВС волокон уже при концентрации 5 % превосходит аналоги по выходу коксового остатка.

Полученные углеродные волокна могут быть использованы в качестве модифицирующих добавок для полимерных материалов с целью улучшения огне- и термостойкости.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / Под ред. А. А. Конкина. – М.: Химия, 1978 – 424 с.
2. Кодолов, В. И. Замедлители горения полимерных материалов / В. И. Кодолов. – М.: Химия, 1980. – 274 с.
3. Дружинина, Т. В. Низкотемпературный пиролиз поливинилспиртовых волокон, импрегнированных аммо-

нийной солью органической фосфорсодержащей кислоты / Т. В. Дружинина, Е. Ю. Савельева, И. М. Харченко // Химические волокна. – 2003. – № 5. – С. 24–29.

4. Данилов, М. В. Изучение пиролиза волокон поливинилового спирта / М. В. Данилов, С. Н. Бондаренко // 15 межвузовская научно-практическая конференция молодых ученых и студентов (г. Волжский, 25–29 мая 2009 г.): тез. докл. / ВПИ (филиал) ВолгГТУ [и др.]. – Волгоград, 2010. – С. 99–100.

5. Бородулина, Е. В. Модификация поливинилспиртового волокна фосфорборсодержащим олигомером / Е. В. Бородулина, С. Н. Бондаренко, И. Ю. Горяйнов // 12 межвузовская научно-практическая конференция молодых ученых и студентов, г. Волжский, май-июнь 2006 г.: тез. докл. / ВПИ (филиал) ВолгГТУ [и др.]. – Волгоград, 2007. – С. 78–79.

REFERENCES

1. Thermo - heat-resistant and nonflammable fibers / Under the editorship of Konkin A. A. – M.: Chemistry, 1978 – 424 pages.

2. Kodolov, V. I. Delay mechanisms of burning of polymeric materials / V. I. Kodolov – M.: Chemistry, 1980. – 274 pages.

3. Druzhinina T. V., Savelyeva E. Yu., Harchenko I. M. Low-temperature pyrolysis of polyvinyl-alcohol fibers, impregnation by ammonium salt of organic phosphorus-containing acid//Chemical fibers. - 2003.-№5. - Page 24-29.

4. Danilov, M. V. Studying of pyrolysis of fibers of polyvinyl alcohol / M. V. Danilov, S. N. Bondarenko//Fifteenth interuniversity scientific and practical conference of young scientists and students (. Volzhsky, on May 25-29, 2009): thesis of report. / VPI (branch) of VOLGGTU [etc.]. - Volgograd, 2010. - С. 99-100.

5. Borodulina, E. V. Modification of polyvinyl-alcohol fiber by a phosphorus-containing oligomer/ E.V. Borodulina, S. N. Bondarenko, I. Yu. Goryaynov//the Twelfth interuniversity it is scientific - a practical conference of young scientists and students. Volzhsky, May - June, 2006: thesis of report./ VPI (branch) of VOLGGTU [etc.]. – Volgograd, 2007. – С. 78–79.

V. F. Kablov, N. A. Keibal, S. N. Bondarenko, D. N. Huzhayarov,
N. O. Tsybulko, A. V. Mescheryakov

RECEIVING CARBON FIBERS FOR POLYMERIC MATERIALS BY METHOD OF PYROLYSIS OF POLYVINYL-ALCOHOL FIBRES

Volzhsky Polytechnical Institute (branch) Volgograd State Technical University

Abstract. The paper deals with the possibility of receiving carbon fibers by pyrolysis of the polyvinyl-alcohol fibers which are previously modified by a boron phosphorus-containing oligomer.

Keywords: polyvinyl-alcohol fibers, pyrolysis, carbon fibers, boron phosphorus-containing oligomer.

УДК 54-114

O. O. Tuzhikov, P. B. Gadzhiev, B. A. Buravov, E. S. Bockarev,
V. N. Arisova, O. I. Tuzhikov

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СИЛИКАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: cand@vstu.ru

Взаимодействием средних и основных солей переходных металлов с силикатом щелочного металла получены тальки различного строения. Методами рентгеноструктурного и рентгенофлуоресцентного анализов исследована структура продуктов и соотношение компонентов в них. Дериватографическими исследованиями показано, что полученные продукты содержат как внутримолекулярную, так и межмолекулярную кристаллогидратную воду. Проведена оценка эффективности микроволновой сушки тальков различного строения.

Ключевые слова: силикаты, тальки, переходные металлы, строение.

Свойства полимерных композиций во многом определяются составом смеси и свойствами вводимых ингредиентов. Особое влияние на свойства композиций оказывают наполнители [1]. Их использование позволяет получать материалы с совершенно различными эксплуатационными показателями. В настоящее время известно более 200 видов наполнителей для по-

лимеров и это число увеличивается с каждым годом, что связано с расширением областей применения полимерных материалов [2]. Ряд работ посвящен применению неорганических наполнителей и их влиянию на свойства полимеров, в том числе использованию природных тальков в составах эластомерных материалов [3, 7].

С целью исследования возможности получения функциональных неорганических наполнителей и оценки их свойств, синтезированы силикаты металлов переменной валентности (Ni, Cu, Cr) и магния путем взаимодействия их средних и основных солей с силикатом щелочного металла.

Синтез силикатов средних солей металлов проводили путем смешения 20 % (масс.) водных растворов солей металлов с 20–25 % (масс.) раствором силиката натрия.

Получение силикатов основных солей металлов проводили после предварительной обработки средних солей металлов водным раствором гидроксида натрия в эквимольных соотношениях.

Для определения влияния температуры синтеза на свойства конечных продуктов, сравнивали свойства продуктов, полученных при 293К и при 353К с последующим кипячением реакционной массы в течение 2 часов. Влияние режима сушки оценивали дериватографическими исследованиями продуктов, высушенных до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 393К, и высушенных под действием микроволнового излучения (СВЧ) при этой же температуре.

Экспериментальная часть

20 % водные растворы солей металлов готовили путем растворения соответствующих солей или их кристаллогидратов в дистиллированной воде. В качестве исходного силиката щелочного металла использовали 20–25 % водный раствор жидкого стекла. Концентрацию силиката определяли потенциометрическим титрованием.

Получение силикатов из растворов средних солей

47,68 г (0,328 моль) хлорида никеля (или 87,42 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) растворяли в 190,71 мл. воды (или 150,97 мл воды в случае использования $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и при активном перемешивании добавляли 100 г (0,164 моль в расчете на Na_2SiO_3) 20 %-ного раствора жидкого стекла. Реакционную массу выдерживали 24 часа в покое, затем фильтровали. Полученный осадок отмывали дистиллированной водой до нейтрального pH. Осадок сушили в микроволновой печи или в сушильном шкафу при температуре 383К до постоянной массы. Температура осадка при микроволновой сушке не превышала 383К.

Синтез при повышенных температурах проводили путем смешения реагентов при 353К

и последующего кипячения реакционной массы в течение 2 часов. Фильтрацию и промывку дистиллированной водой проводили после охлаждения реакционной массы до комнатной температуры и отстаивания в течение 24 часов.

Аналогично получали силикаты других металлов.

Условия синтеза силикатов представлены в табл. 1.

Полученные силикаты металлов после сушки до постоянной массы при температуре 383К исследовали рентгеноструктурным, рентгенофлуоресцентным и термогравиметрическим методами.

ИК-спектральный анализ проводили на приборе UR-82 компании CARL ZEISS.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) проводили с использованием прибора Thermo Niton XL2-950 Gold, фирма Thermo Fisher Scientific. Результаты представлены в табл. 2.

Термогравиметрические исследования полученных образцов силикатов металлов проводили на дериватографе Q-1000, фирмы MOM. Результаты математической обработки полученных данных представлены на рис. 3.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3 при излучении $\text{CuK}\alpha$.

Микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе Versa 3D DualBeam.

Обсуждение результатов

Известно, что структура и состав природных минеральных наполнителей очень сильно зависит от условий их формирования [8–16]. Для оценки влияния температуры синтеза на свойства полученных продуктов были использованы рентгеноструктурный и рентгенофлуоресцентный методы анализа. Дифрактограммы продуктов, полученных в различных температурных условиях, имеют большое сходство, подтверждающее, что в обоих вариантах синтеза образуются силикаты. Отсутствие широкого гало в области углов $2\theta = 20\text{--}25^\circ$, характерного для не обладающей кристаллическим строением кремниевой кислоты [8], свидетельствует об ее отсутствии в продуктах. Кремниевая кислота могла образоваться в том случае, если бы синтез протекал через стадию гидролиза соли, в результате которого могли образоваться физические смеси гидроксидов металлов и кремниевой кислоты.

Таблица 1

Соотношение ингредиентов, условия синтеза, сушки и формулы предполагаемых продуктов

№ п/п	Образец	Соотношение реагентов (моль)			Условия проведения реакций	Условия сушки продукта	Продукт (условная формула)
		MeCl _n	NaOH	Na ₂ SiO ₃			
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	Mg1	1	1	1	328К	СВЧ	(MgOH) ₂ SiO ₃
2.	Mg2	1	1	1	353К + кипячение 2 часа	СВЧ	(MgOH) ₂ SiO ₃
3.	Mg3	1	–	0,5	328К	СВЧ	Mg SiO ₃
4.	Mg5	1	–	0,5	328К	Термошкаф	Mg SiO ₃
5.	Ni1	1	1	1	328К	СВЧ	(NiOH) ₂ SiO ₃
6.	Ni2	1	1	1	353К + кипячение 2 часа	СВЧ	(NiOH) ₂ SiO ₃
7.	Ni3	1	–	0,5	328К	СВЧ	NiSiO ₃
8.	Ni4	1	–	0,5	328К	Термошкаф	NiSiO ₃
9.	Cu1	1	1	1	328К	СВЧ	(CuOH) ₂ SiO ₃
10.	Cu2	1	1	1	353К + кипячение 2 часа	СВЧ	(CuOH) ₂ SiO ₃
11.	Cu3	1	–	0,5	328К	СВЧ	CuSiO ₃
12.	Cu4	1	–	0,5	353К + кипячение 2 часа	Термошкаф	CuSiO ₃
13.	Cr1	1	1	1	328К	СВЧ	(CrOH)SiO ₃
14.	Cr2	1	1	1	353К + кипячение 2 часа	СВЧ	(CrOH)SiO ₃
15.	Cr3	1	–	0,5	328К	СВЧ	(CrCl)SiO ₃
16.	Cr4	1	–	0,5	328К	Термошкаф	(CrCl)SiO ₃

Дифрактограммы гидросиликатов меди и хрома (рис. 1, 2), полученных в различных температурных условиях, имеют рефлекс в областях одинаковых углов 2θ , что свидетельствует об образовании идентичных структур соединений, образующихся при различных температурах. Однако рефлекс дифрактограмм

продуктов полученных при 363К с последующим кипячением, имеют меньшую интенсивность, а в случае использования солей хрома рефлекс вообще не обнаружены, что можно объяснить формированием многослойных кристаллитов с меньшим геометрическим размером [8].

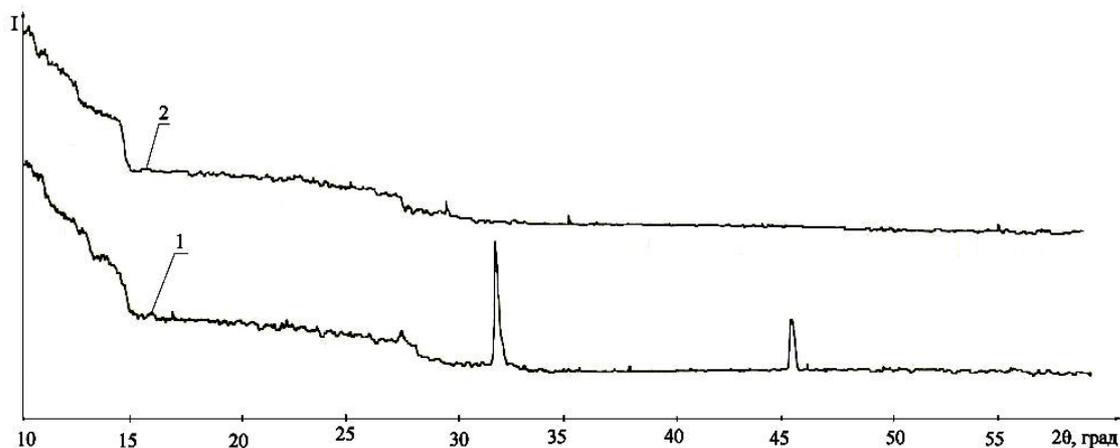


Рис. 1. Дифрактограммы «холодного» Cr1 (1) и «горячего» Cr2 (2) гидросиликатов хрома

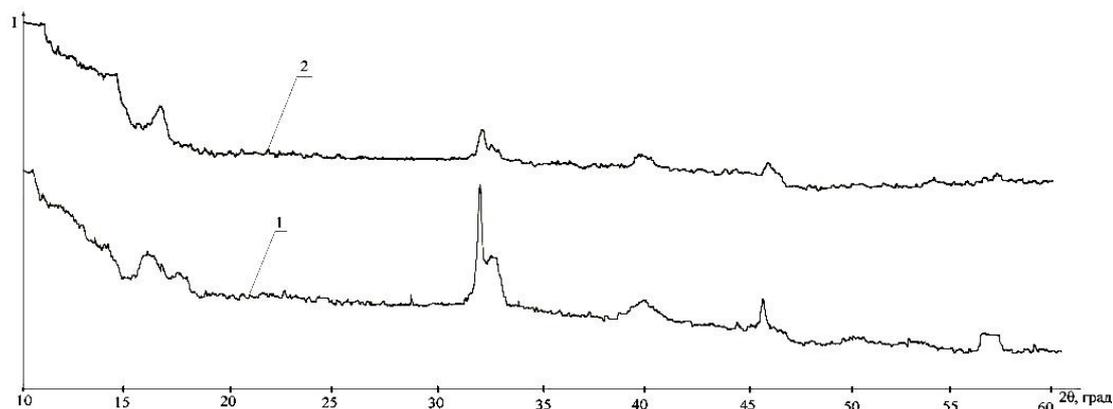


Рис. 2. Дифрактограммы «холодного» Cu1(1) и «горячего» Cu2 (2) гидрокосиликатов меди

Результаты РФА гидрокосиликатов меди и хрома, свидетельствуют о том, что продукты, полученные в условиях повышенных температур, содержат большее количество соответ-

ствующего металла, чем продукты низкотемпературного синтеза (табл. 2). Вероятно, это связано с замещением кристаллогидратной воды в полученном силикате.

Таблица 2

Состав по результатам РФА и характерные пики РСА гидрокосиликатов меди и хрома, полученных различными методами

Силикат	Me, %	Si, %	Cl, %	SiO ₂ /Me	2θ
1	2	3	4	5	6
ГС* _{Cu_1}	28.127 ^{±1.152}	22.08 ^{±0.626}	5.350	1 / 0,6	16,2, 31,9, 39,9
ГС _{Cu_2}	34.265 ^{±1.563}	17.459 ^{±0.590}	3.496	1 / 1	16,4, 32,2,39,9; 53,8
ГС _{Cr_1}	10.519 ^{±0.368}	20.410 ^{±0.569}	2.815	1 / 0,25	27,5; 32; 45,5
ГС _{Cr_2}	24.095 ^{±0.6987}	18.563 ^{±0.4687}	0.692	1/0,61	27,5; 29,5; 35,2

Примечание: * ГС - гидрокосиликат

В дериватограммах всех полученных силикатов имеет место незначительная (до 2 %) потеря массы при температурах до 373 К, что отнесено нами к испарению сорбированной воды. Значительные потери массы начинаются при более высоких температурах с некоторой стабилизацией потерь при 473–523 К для продуктов, полученных при низкотемпературном синтезе, и при 673–723 К в обоих случаях, на рис. 3 представлена дериватограмма гидрокосиликатов магния и хрома, синтезированных в различных условиях.

Потери массы образцов при температурах 473–723 К, вероятно, связано со щеплением кристаллогидратной воды. Потеря массы образцов за счет выделения воды в результате окисления гидроксидов металлов до оксидов происходит обычно при температурах выше 1000 К [17, с. 430]. Так как термогравиметрические исследования проводились при температурах до 900 К, то процессы потери массы за счет окислительных процессов металлов, нами

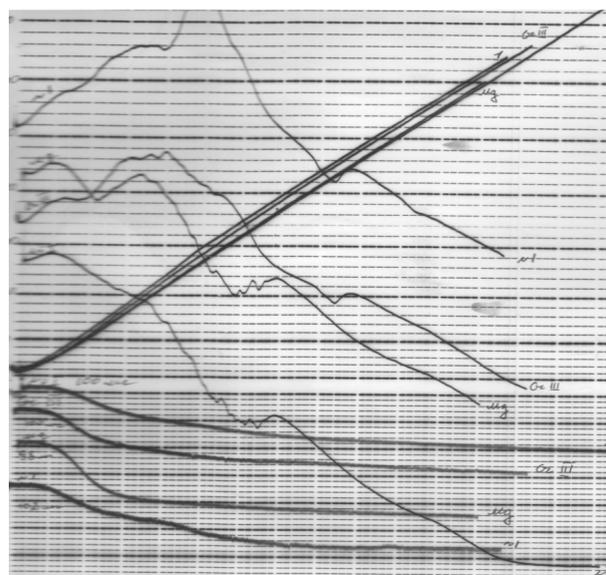


Рис. 3. Результаты дериватографических исследований гидрокосиликатов магния и хрома, синтезированных в различных условиях

не рассматривались. Необходимо отметить, что в условиях дериватографических исследований в закрытых тиглях выделяющиеся при начальных температурах процесса пары воды вытесняют воздух из тиглей, что исключает контакт веществ с кислородом воздуха и тем самым исключает протекание окисления, а также наблюдаемые эффекты можно оценивать, как эффекты реструктуризации силикатов, протекающие при отщеплении кристаллогидратной воды от соответствующих исследуемых продуктов.

Расчет потерь массы (%) при термогравиметрических исследованиях проводили по формуле:

$$m_s = \frac{m_k - m_T}{m_n - m_k} \cdot 100 \%,$$

где m_s – доля потери массы, %; m_k – конечная масса образца, мг; m_n – начальная масса образца, мг; m_T – масса образца при температуре T , мг.

Результаты проведенных расчетов представлены на рис. 4.

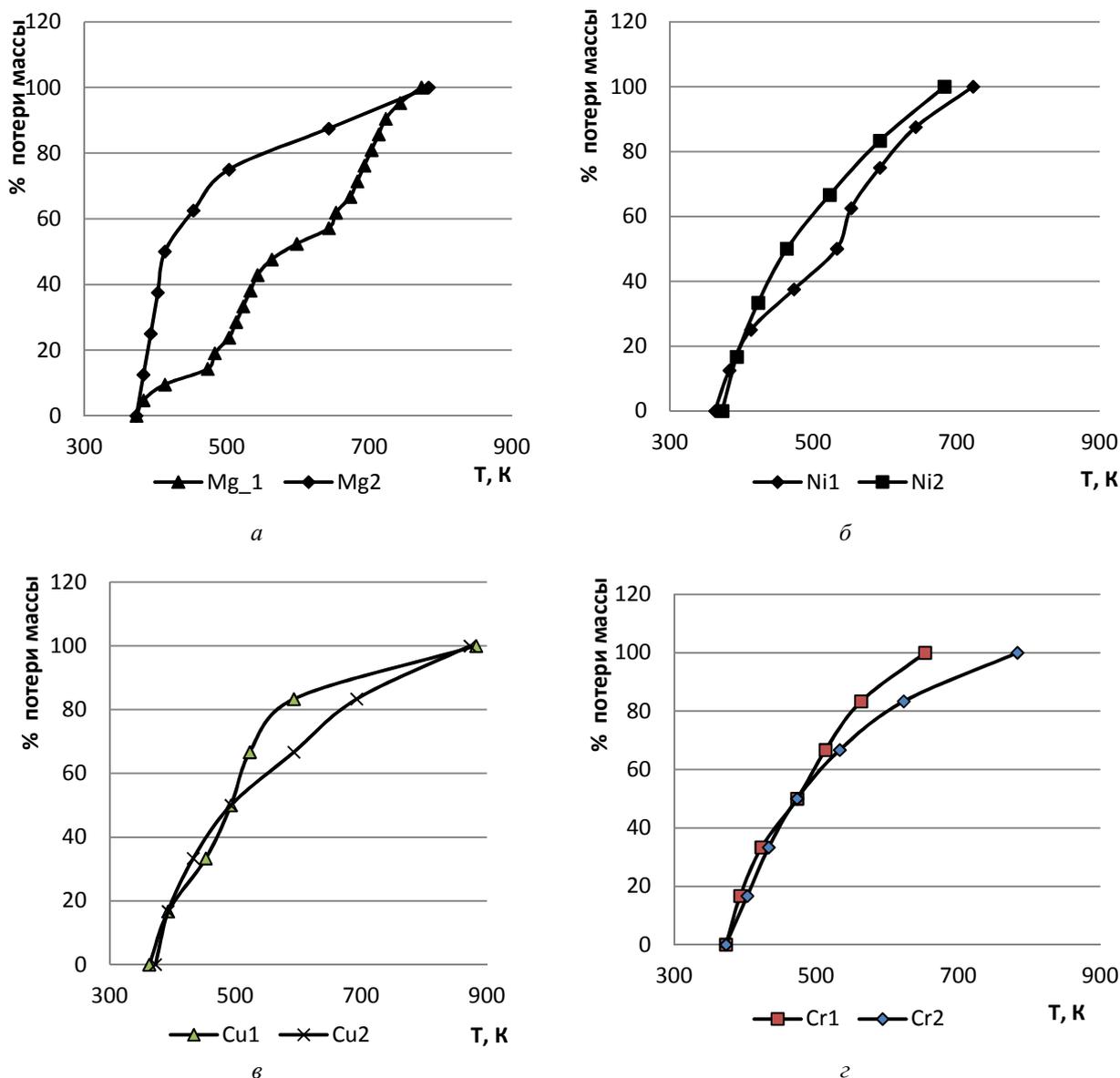


Рис. 4. Зависимость доли потери массы от температуры по результатам дериватографических исследований

Видно, что условия синтеза силикатов влияют на динамику потери массы продуктов при нагревании. Образцы, синтезированные

при повышенной температуре с последующим кипячением, имеют монотонное увеличение потерь массы от температуры. «Низкотемпера-

турные» силикаты теряют массу в две стадии с промежуточным замедлением в области 350–400 К. Аналогичный вид кривых потерь массы характерен для кристаллогидратов [18].

Сопоставительный анализ тепловых эффектов сопровождающих дегидратацию силикатов, на различных стадиях показал существенные

различия. Потеря массы образцов гидроксисиликатов, полученных при высокой температуре, сопровождается выраженным экзотермическим эффектом, в то время как потеря массы у образцов, полученных при низкой температуре, сопровождается эндотермическим эффектом (рис. 5).

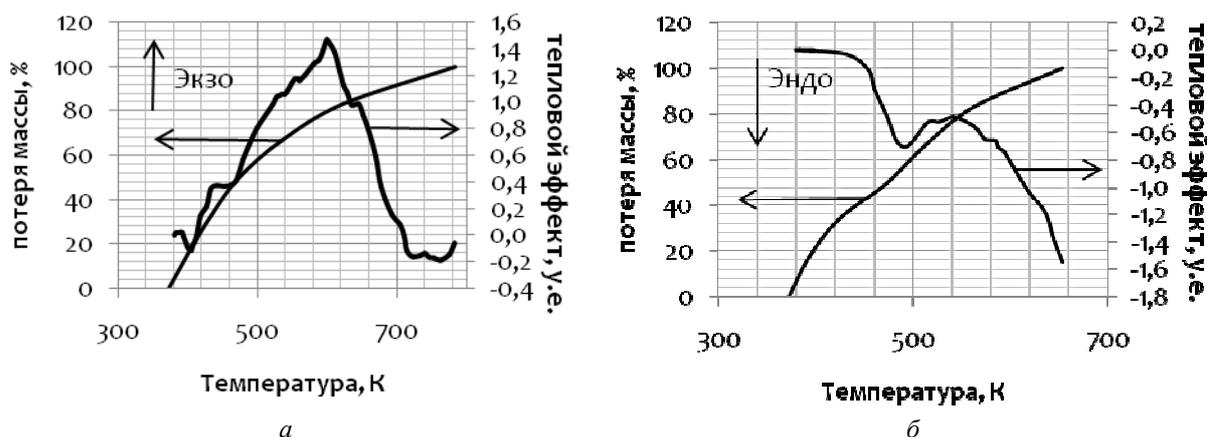


Рис. 5. Зависимость теплового эффекта от доли потери массы гидроксисиликата хрома полученного «горячим» (а) и «холодным» (б) способами

Полученный факт можно объяснить тем, что при низкотемпературном формировании гидроксисиликатов сольватная вода удерживается молекулой гидроксоли металла и входит в структуру силиката, образуя гидратированные кристаллиты. При «горячем» синтезе такого образования гидратированных кристаллитов не происходит. Однако в этом случае кристаллогидратная вода концентрируется в межкристаллитном пространстве.

При дериватографических исследованиях дегидратации образцов, полученных при пониженных температурах, происходит отщепление кристаллогидратной воды кристаллита, определяющее эндотермический эффект. Наличие аналогичных эндотермических эффектов, связанных с потерей кристаллогидратной воды медного купороса при термогравиметрических исследованиях, отмечалось в работе [17]. Уменьшение доли металла за счет содержания кристаллогидратной воды подтверждается результатами РФА, свидетельствующими о меньшем содержании металла в продуктах низкотемпературного синтеза.

Если предположить, что в продуктах, полученных «горячим» методом, вода находится за пределами формирующихся кристаллов сили-

ката, то есть в межкристаллитном пространстве, то в результате ее удаления при нагревании должно происходить сжатие кристаллитов и формирование многослойного материала с упорядоченной макромолекулярной структурой. Выделение тепла, в этом случае, может происходить в результате изменения энтропии образующегося продукта. Подтверждением сделанного предположения являются экзотермические эффекты у продуктов «горячего» синтеза, а также результаты рентгеноструктурных анализов этих образцов, характеризующиеся уменьшением и/или размытием рентгеновских отражений в углах 2θ . При этом отсутствие широкого гало в области углов $2\theta=20-25^\circ$ свидетельствует об отсутствии формирования в продуктах аморфной кремнекислоты [8], логично подтверждающее формирование кристаллических структур силикатов малого геометрического размера.

Сделанное выше предположение подтверждается результатами исследований сканирующей электронной микроскопии (рис. 6) из представленных микрофотографий четко видна разница в строении гидроксисиликатов металлов, на примере гидроксисиликатов хрома, полученных в разных температурных условиях.

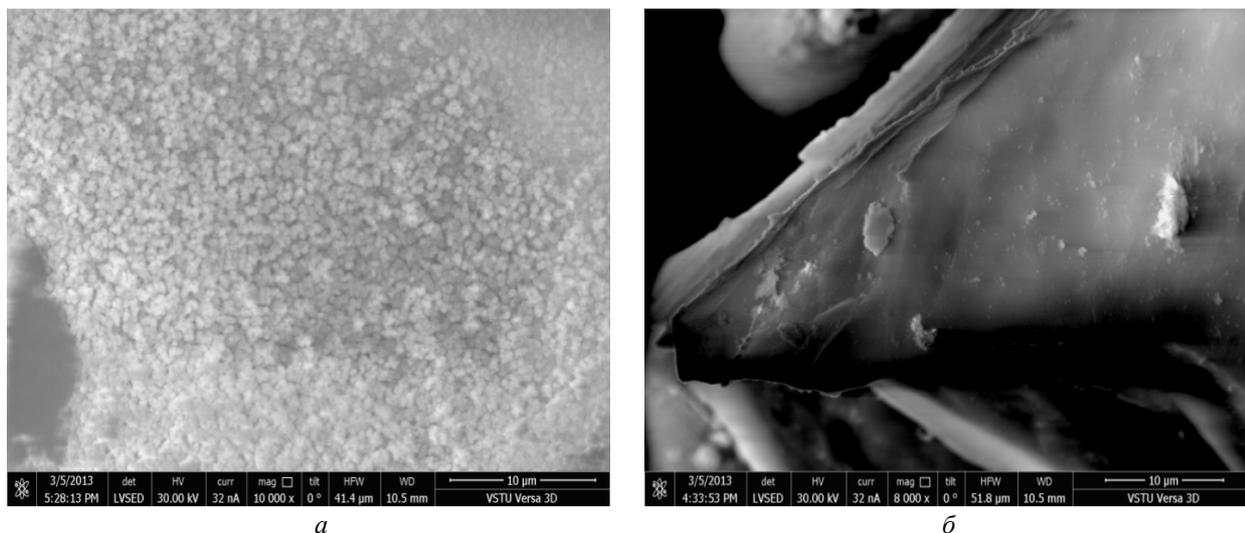


Рис. 6. Микрофотографии гидроксосиликата хрома полученного «горячим» (а) и «холодным» (б) способами

Таким образом, с учетом высказанных предположений при низкотемпературном и высокотемпературном синтезах имеет место образование силикатов металлов, однако при низкотемпературном синтезе образуются силикаты с гидратированными кристаллитами, а при высокотемпературном – силикаты, у которых кристаллизационная вода находится в межкристаллитном пространстве.

При термогравиметрических исследованиях силикатов, полученных минуя стадию формирования гидроксополимера путем прямого взаимодействия солей металлов с силикатом натрия, указанных явлений не обнаружено (табл. 1, строки 3, 4, 7, 8, 11, 12, 15, 16).

По результатам дериватографических исследований влияния метода сушки на свойства полученных продуктов выявить не удалось. Однако процесс СВЧ сушки до постоянной массы заканчивается за 15 минут, в то время как образцы в сушильном шкафу достигали постоянной массы в течении 3,5–4 часов при температуре 110 °С.

Таким образом, показано, что синтез силикатов, как при комнатных температурах, так и при повышенных приводит к получению тальков сходной структуры. Однако кристаллогидратная вода в образующихся кристаллических структурах, вероятно, распределяется по-разному. При низкотемпературном синтезе гидроксосиликатов металлов она содержится в основном во внутрикристаллитном пространстве, а при высокотемпературном синтезе в межкристаллитном пространстве, что влияет на тепловые эффекты процессов дегидратации полученных силикатов.

Авторы выражают благодарность Алексею Александровичу Папке, представителю компании CCSService ltd. за проведенный рентгенофлуоресцентный анализ образцов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнева. – М.: Химия. – 1981. – 376 с.
2. Бабич, Н. Наполнители для полимеров / Н. Бабич // Полимеры – деньги. – 2006. – № 3.
3. Ковалевская, И. В. Модификация полиуретановых герметиков дисперсными неорганическими наполнителями / И. В. Ковалевская, Г. Р. Хусаинова, Т. Р. Сафиуллина, Л. А. Зенитова // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 1. – С. 225–233.
4. Навроцкий, А. В. Модификация натриевого монтмориллонита поли(диаллилдиметиламмония) хлоридом / А. В. Навроцкий, С. Г. Кришталь, Е. Г. Кришталь // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 7 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – Т. 2. – С. 146–150.
5. Oscar, F. Noel, III, and Dr. Gilles Meli/ Rubber World, April, 2011.
6. Nicole Hershberger and Bonnie L/ Rubber World, February 2012.
7. Тужиков, О. О. Влияние гидроксосиликатов металлов на свойства резиновых смесей и их вулканизатов / О. О. Тужиков, Б. А. Бураков, Н. В. Сычев, М. А. Ваниев, О. И. Тужиков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 22 (149) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – Т. 13. – С. 80–84.
8. Дудкин, Б. Н. Синтез силиката магния термообработкой золой и механической активацией твердых компонентов / Б. Н. Дудкин, О. А. Васюткин // Журн. прикл. химии. – 2011. – Т. 84. – Вып 5. – С. 721–725.
9. Фиговский, О. Л. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых наноконпозиционных материалов / О. Л. Фиговский, П. Г. Кудрявцев // Инженерный вестник Дона. – 2014. – Т. 29, № 2. – С. 117.
10. Зиямухамедова, У. А. Механо-химический метод модификации при разработке новых композиционных материалов на основе эпоксидного связующего и природных минералов / У. А. Зиямухамедова, Б. А. Шаймарданов //

Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19. – № 2. – С. 53–57.

11. Темнов, Д. Э. Электретные свойства пространственно-сетчатых полимеров на основе эпоксидных смол с минеральным наполнителем / Д. Э. Темнов, Е. Е. Фомичева, Д. А. Скворцова, М. Ф. Галиханов, Е. Н. Мочалов // Вестник казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 18. – С. 13–15.

12. Гришин, П. В. Модифицирование поверхности наночастиц SiO₂, как фактор увеличения межфазного взаимодействия полимер – минеральный наполнитель / П. В. Гришин // Вестник казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 18. – С. 239–240.

13. Селяев, В. П. Свойства микрокремнезема из природного диатомита и его применение в производстве вакуумных теплоизоляционных панелей / В. П. Селяев, В. А. Неверов, О. Г. Маштаев, А. В. Колотушкин // Инженерно-строительный журнал. – 2013. – № 7 (42). – С. 15–25.

14. Тюльнин, В. А. Нано- и субнанотехнологии получения стеклокристаллических и композиционных материалов специального и общестроительного назначения / В. А. Тюльнин // Горные науки и технологии. – 2010. – № 7. – С. 50–85.

15. Ивашко, В. С. Влияние термической обработки модификаторов на характеристики композиционных материалов для защитных покрытий / В. С. Ивашко, А. С. Воронцов // Наука и техника. – 2012. – № 6. – С. 24–29.

16. Филимонова, Л. Г. Наночастицы цветных металлов, сплавы-композиты рудоносных гранитоидов и условия их образования / Л. Г. Филимонова, Н. В. Трубкин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 8. – С. 79–88.

17. Рогинский, С. З. Проблемы кинетики и катализа. Том 10 / С. З. Рогинский // Физика и физико-химия катализа. – М.: АН СССР, 1960. – 465 с.

18. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 578 с.

REFERENCES

1. Dogadkin, B.A. Himiya elastomerov / B.A. Dogadkin, A.A. Dontsov, V.A. Shershnev // М.: Himiya, 1981, 376 с.
2. Babich H. Napolnitelidlyapolimerov. "Polimeryi - dengi" – 2006, #3.
3. Kovalevskaya I.V. Modifikatsiyapoliuretanoviyhermetikovidispersnyimorganicheskiminapolnitelyami / Kovalevskaya I.V., Husainova G.R., Safiullina T.R., Zenitova L.A. // VestnikKazanskogotekhnologicheskogouniversiteta, 2010. # 1. S. 225-233.
4. Navrotskiy A.V. Modifikatsiyatrievogomontmorillonitapoli(diallildimetilammoniya) hloridom / Navrotskiy A.V., Krishtal S.G., Krishtal E.G. // IzvestiyaVolgogradskogogosudarstvennogotekhnicheskogouniversiteta. 2010. T. 2. # 7. S. 146-150.

5. Oscar F. Noel, III, and Dr. Gilles Meli / Rubber World, April, 2011.

6. Nicole Hershberger and Bonnie L / Rubber World, February 2012.

7. Tuzhikov O.O. Vliyaniegidroksosilikatovmetallovnasvoystvarezinoviyhsmeseyihvulkanizatorov // O.O. Tuzhikov, B.A. Buravov, N.V. Syichev, M.A. Vaniev, O.I. Tuzhikov // IzvestiyaVolgogradskogogosudarstvennogotekhnicheskogouniversiteta, T.13, # 22 (149), 2014, s. 80-84.

8. Dudkin B.N. Sintezsilikatamagniyatermoobrabotkoyzoleyimehanicheskoyaktivatsiyetverdyihkomponentov / B.N. Dudkin, O.A. Vasyutkin // Zhurn. prikl. himii, vyip. 5, T. 84, 2011, s. 721-725.

9. Figovskiy O.L. Zhidkoestekloivodnyierastvoryisilikatov, kakperspektivnayaosnovatehnologicheskikhprotsessovpoluchenianoviyhnanokompozitsionnyihmaterialov / O.L. Figovskiy, P.G. Kudryavtsev // Inzhenernyyvestnik Dona, T.29, #2, 2014, s. 117.

10. Ziyamuhamedova U.A. Mehano-himicheskiiyemodifikatsiipriirazbotkenoviyhkompozitsionnyihmaterialovnasvoystvarezinoviyhsmeseyihvulkanizatorov / U.A. Ziyamuhamedova, B.A. Shaymardanov // Bashkirskiyhimicheskizhurnal, T.19, #2, 2012, s. 53-57.

11. Temnov D.E. Elektretnyiesvoystvaprostranstvenno-setchatyihpolimerovnasvoystvarezinoviyhsmeseyihvulkanizatorov / D.E. Temnov, E.E. Fomicheva, D.A. Skvortsova, M.F. Galihanov, E.N. Mochalov // VestnikKazanskogotekhnologicheskogouniversiteta, T.18, #18, 2015, s. 13-15.

12. Grishin P.V. ModifitsirovaniepoverhnostinanochastitsSiO₂, kakfaktoruvelicheniyamezhfaznogovzaimodeystviyapolimer - mineralnyinapolnitel / P.V. Grishin // VestnikKazanskogotekhnologicheskogouniversiteta, T.17, #18, 2014, s. 239-240.

13. Selyaev V.P. Svoystvamikrokremnezemaizprirodnogodiatomitai ego primenenie v proizvodstvevakuumnyihteploizolyatsionnyihpaneley / V.P. Selyaev, V.A. Neverov, O.G. Mashtae, A.V. Kolotushkin // Inzhenerno - stroitelnyyzhurnal, SPb.: #7 (42), 2013, s. 15-25.

14. Tyulnin V.A. Nano- isubnanotekhnologiiipolucheniyaesteklokristallicheskikhkompozitsionnyihmaterialovspetsialnogoobshchestroitelnogonaznacheniya / V.A. Tyulnin // Gornyienaukiitehnologii, #7, 2010 s. 50-85.

15. Ivashko V.S. Vlianietermicheskoyobrabotkimodifikatorovnaharakteristikikompozitsionnyihmaterialovdlyazaschitnyihpokrytiy / V.S. Ivashko, A.S. Vorontsov // Naukaitehnika, Minsk, #6, 2012, s. 24-29.

16. Filimonova L.G. Nanochastitsyitsvetnyihmetallov, splavyi-kompozityirudonosnyihgranitoidoviusloviyaihobrazovaniya / L.G. Filimonova, N.V. Trubkin // Poverhnost. Rentgenovskie, sinhrotronnyieineytronnyieissledovaniya, #8, 2010, s. 79-88.

17. Roginskiy S.Z. Problemykinetikiikataliza. Tom 10. Fizikaifiziko-himiyakataliza, M.: AN SSSR, 1960, 465 s.

18. Uendlandt U. Termicheskiiyemodiyanaliza. M.: Mir, 1978. 578 с

O. O. Tuzhikov, R. B. Gadzhiev, B. A. Buravov, E. S. Botchkarev, V. N. Arisova, O. I. Tuzhikov

INFLUENCE OF TEMPERATURE SYNTHESIS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES SILICATES OF TRANSITION METALS

Volgograd State Technical University

Abstract. There were obtained silicates with different structure by interaction of secondary and basic salts of transition metals with alkali metal silicate. There were studied structure of products and the ratio of components by X-ray and X-ray fluorescence analysis. It was shown that obtained products contain intra- and intermolecular crystalline hydrated water. Estimation of microwave drying of silicates with different structure was done.

Keywords: silicates, talc, transitional metals, structure.

УДК 678.048/.049 + 678.743.22

Ю. Л. Зотов, Д. М. Заправдина, Г. К. Вершигора, К. А. Ежова
КОМПОЗИЦИЯ СОЛЕЙ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ
С ЭФФЕКТОМ СИНЕРГИЗМА ПО ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ
ДЛЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Найдено соотношение стеарата кальция и стеарата магния, обеспечивающее наиболее высокое термо-стабилизирующее действие на ПВХ-композицию. Повышенные показатели термостабильности обеспечиваются благодаря синергетическому эффекту взаимодействия солей стеариновой кислоты с разными катионами. Полученные термостабилизирующие добавки относятся к IV классу опасности.

Ключевые слова: добавки для переработки ПВХ, комплексные стабилизаторы, хлорпарафин, стеарат кальция, стеарат магния, синергизм по термостабилизации.

Способность поливинилхлорида (ПВХ) подвергаться дегидрохлорированию под действием тепла, света и других воздействий на полимерную структуру приводит к поиску эффективных термостабилизаторов.

Ранее мы сообщали о разработке многофункциональной композиции «СИНСТАД» для переработки поливинилхлорида, которая обладает пластифицирующим и термостабилизирующим действием на полимерную композицию, а также проявляет свойства лубриканта [1]. Было также показано, что разработанная добавка, представляющая собой 10 % суспензию стеарата магния в среде хлорпарафина ХП-418, может быть использована при изготовлении кабельного пластика ОМ-40 для улучшения его характеристик [2].

В последнее время широкое распространение получают стабилизаторы на основе смешанных солей высших карбоновых кислот. Это обусловлено, с одной стороны, тенденцией замещения стабилизаторов на основе тяжелых металлов, таких как свинец и других на менее токсичные композиции [3]. С другой стороны, стабилизирующие композиции, содержащие соли различных металлов, часто проявляют более выраженное термостабилизирующее действие, как за счет известного явления синергизма, так и за счет химических процессов, протекающих при термостабилизации с разными скоростями и с разной последовательностью вступления в реакцию разных солей [4]. К таким стабилизаторам относят смешанные композиции из кальциевых, магниевых и цинковых солей жирных кислот.

Известно, что с целью обеспечения необходимой степени стабилизации ПВХ стараются

использовать несколько типов стабилизаторов с таким расчетом, чтобы они обладали явлением синергизма [5]. В этом случае уменьшается расход стабилизатора и повышается его эффективность.

Для повышения термостабилизирующего действия разрабатываемых на кафедре ТОНС многофункциональных композиций на основе хлорпарафинов было проведено исследование синергического действия смешанных солей, а именно стеарата кальция и стеарата магния, которые были получены по запатентованной технологии [6].

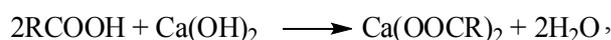
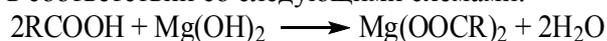
В качестве изучаемых композиций были получены 10 % суспензии с различным соотношением стеарата кальция и стеарата магния в хлорпарафине марки ХП-250 (см. табл. 1).

Таблица 1

Соотношения стеарата кальция и стеарата магния в изученных композициях

Варианты	Содержание Ca(OOCR) ₂ , % масс	Содержание Mg(OOCR) ₂ , % масс
1	–	10
2	1	9
3	2	8
4	3	7
5	4	6
6	5	5
7	6	4
8	7	3
9	8	2
10	9	1
11	10	–

Синтез композиций осуществлялся по запатентованной технологии [6]. Реакции проходят в соответствии со следующими схемами:



где $\text{R} = -\text{C}_{17}\text{H}_{35}$.

Для изучения термостабилизирующей способности полученных композиций были приготовлены образцы, содержащие 0,3 м. ч. по действующему веществу стабилизирующей композиции на 100 м. ч. нестабилизированного хлорпарафина марки ХП-250. Исследование термостабильности проводили при температуре 180 °С по ГОСТ 14041-91 [7].

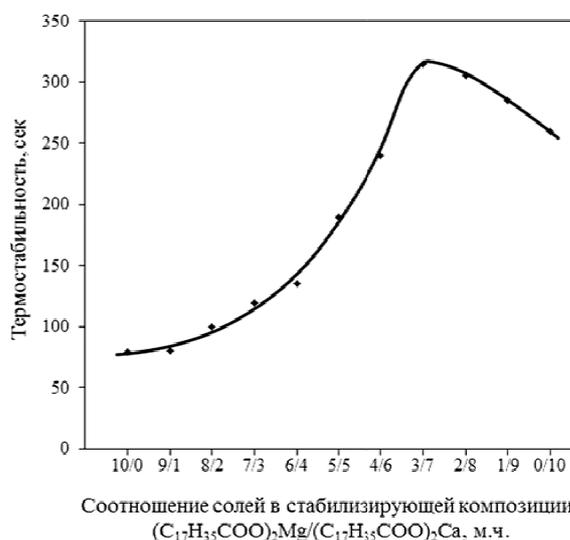


Рис. 1. Зависимость времени индукции выделения хлористого водорода (τ) при испытаниях хлорпарафина марки ХП-250 по ГОСТ 14041-91 при различных соотношениях стеаратов магния и кальция

Полученные данные свидетельствуют о проявлении синергического эффекта при использовании совместно стеарата кальция и стеарата магния в термостабилизирующей композиции. Синергизм проявляется в том, что смесь солей в определенном соотношении проявляет более выраженное термостабилизирующее действие, чем составляющие композицию соли в отдельности, при этом максимум превышает действие главного термостабилизирующего компонента – стеарата кальция. По-видимому, в данном случае проявляется синергизм за счет разной скорости взаимодействия солей кальция и магния с лабильными атомами хлора или с выделяющимся хлористым водородом. Наиболее эффективным является соотношение стеарата кальция к стеарату магния 7:3 соответственно.

С использованием наиболее эффективного соотношения стеаратов кальция и магния были получены ПВХ-композиции с целью проверки его термостабилизирующего действия. Для сравнения был использован рецептурный стабилизатор – стеарат кальция производства Германии. Так как обычная поливинилхлоридная рецептура для различных типов изделий содержит большое количество ингредиентов, что затрудняет выявление взаимосвязи в процессах, изучение стабилизирующего действия проводили на модельной ПВХ-композиции. Модельная и экспериментальная рецептуры ПВХ-композиций приведены в табл. 2.

Таблица 2

Модельная и экспериментальные рецептуры ПВХ-композиций

Компоненты композиций	Контрольная композиция, м.ч.	Испытуемая композиция, м.ч.
ПВХ суспензионный марки ПВХ-С-7059М	100	100
Гидрофобный сепарированный мел	45	45
Ca(OOCR) ₂ (Германия)	2	–
Ca(OOCR) ₂ и Mg(OOCR) ₂ в отношении 7:3 соответственно	–	2
Диоктилфталат (ДОФ)	55	55
Хлорпарафин (ХП-250)	25	25

Эффективность полученной композиции многофункциональной добавки в отношении полимерных композиций оценивали с помощью

гостированной методики определения показателя «термостабильность» по ГОСТ 14041-91 [7].

Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты испытаний модельной
и экспериментальной ПВХ-композиций**

Контролируемые показатели	Контрольная композиция	Испытуемая композиция
Термостабильность, T=180 °С, мин	11	15

Таким образом, найдена эффективная синергическая по термостабилизации композиция для переработки ПВХ, содержащая нетоксичные соли кальция и магния. Полученные термостабилизирующие добавки относятся к IV классу опасности [8].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Но, Б. И. Многофункциональные композиции «СИНСТАД» для полимеров. Сообщения I-XXIY / Б. И. Но, Ю. Л. Зотов и др. // Пластические массы. – 1997–2014.
2. Зотов, Ю. Л. Многофункциональные добавки для переработки ПВХ в пластикаты для кабельной и электротехнической продукции / Ю. Л. Зотов, Е. П. Гордон, Д. М. Заправдина, Д. С. Цысарь, Н. Ю. Зотова // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 12 (191) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 143–145.
3. Гроссман, Р. Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / под ред. Р. Ф. Гроссман ; пер. с англ. под ред. В. В. Гузеева. – 2-е изд. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2009. – 608 с.
4. Schiller, M., Metals in PVC Stabilization Considered Under the Aspect of Sustainability – One Vision / M. Schiller, M. Everard // Journal of vinyl & additive technology – 2013. – Volume 19, Issue 2. – P. 73-85.
5. Ван-Гаут, Ю. Н. Поливинилхлоридные пластикаты и их применение в кабельной технике / Ю. Н. Ван-Гаут, Ю. М. Котт, Ю. В. Ляхов, И. Д. Троицкий ; под ред. И. Д. Троицкого. – М.: Энергия, 1978. – 152 с.
6. Пат. 2087460 РФ, МПК С 07 С 51/41, С 08 К 5/09. Способ получения стабилизаторов «СИНСТАД» для по-

лимеров и его варианты / Зотов Ю. Л. ; заявл. 15.05.1995; опубл. 20.08.1997.

7. ГОСТ 14041-91. Пластмассы. Определение тенденции к выделению хлористого водорода и других кислотных продуктов на основе гомополимеров и сополимеров винилхлорида. Метод конго-красный. – М.: Госстандарт : Изд-во стандартов, 1991.

8. Хлорпарафин ХП-250 [Электронный ресурс] // АО Каустик Волгоград, URL:<http://www.kaustik.ru/>. (Дата обращения: 22.03.2017).

REFERENCES

1. No B.I., Zotov Yu.L. i dr. Mnogofunkcional'nye kompozicii «SINSTAD» dlya polimerov. Soobshcheniya I-XXIY // Plasticheskie massy. – 1997-2014.
2. Zotov Yu.L., Gordon E.P. i dr., Mnogofunktsional'nye dobavki dlya pererabotki PVC v plastikaty dlya kabel'noj I ehlektrotekhnicheskoy produktsii / Yu.L. Zotov, E.P. Gordon, D.M. Zapravdina, D.S. TSysar', N.Yu. Zotova // Izvestiya VolgGTU. Ser. Khimiya I tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov I polimernykh materialov. - Volgograd, 2016. - № 12 (191). - P. 143-145.
3. Grossman R.F. Rukovodstvo po razrabotke kompozitsij na osnove PVC. / pod red. Grossman R. F. Per. s angl. pod red. Guzeeva V.V. – 2-e izd. – Sankt-Peterburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2009. – 608 p.
4. Schiller M., Metals in PVC Stabilization Considered Under the Aspect of Sustainability – One Vision / M. Schiller, M. Everard // Journal of vinyl & additive technology – 2013. – Volume 19, Issue 2. – P. 73-85.
5. Van-Gaut Yu.N., i dr. Polivinilkhloridnye plastikaty I ikh primenenie v kabel'noj tekhnike / Yu.N. Van-Gaut, Yu.M. Kott, Yu.V. Lyakhov, I.D. Troitskij; pod red. I.D. Troitskogo. – Moskva: EНnergiya, 1978 – 152 p.
6. Pat. 2087460 RF, MPK S 07 S 51/41, S 08 K 5/09. Sposob poluchenija stabilizatorov “SINSTAD” dlja polimerov i ego varianty / Yu. L. Zotov. – Zajavl. 15.05.1995; opubl. 20.08.1997.
7. GOST 14041-91. Plastmassy. Opredelenie tendentsii k vydeleniyu khloristogovodoroda I drugikh kislotnykh produktov na osnove gomopolimerov I sopolimerov vinilkhlorida. Metod kongo-krasnyj.
8. Khlorparafin CP-250 [Elektronnyy resurs] // JSC Kaustik Volgograd, URL:<http://www.kaustik.ru/>. (Data obrashcheniya: 22.03.2017).

Yu. L. Zotov, D. M. Zapravdina, G. K. Vershigora, K. A. Ezhova

**COMPOSITION OF STEARIC ACID SALTS WITH SYNERGY
EFFECT ON HEAT STABILIZATION FOR POLYVINYL CHLORIDE**

Volgograd State Technical University

Abstract. The ratio of calcium stearate to magnesium stearate was found to provide the highest thermostabilizing effect on the PVC composition. Increased indicators of thermal stability are provided by the synergistic effect of the interaction of stearic acid salts with different cations. The resulting thermal stabilizing doping agents are classified as Class IV hazard.

Keywords: doping agents for PVC processing, complex stabilizers, chloroparaffin, calcium stearate, magnesium stearate, thermal stabilization synergism.

УДК 547.426.2 + 678.048/.049 + 678.743.22

*Ю. Л. Зотов, Д. М. Заправдина, Н. Ю. Зотова***МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРИНА
ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ПЛАСТИКАТЫ****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: ylzotov@mail.ru

Разработан способ получения многофункциональных добавок на основе глицеридов высших карбоновых кислот и карбоксилата кальция для переработки поливинилхлорида (ПВХ). Полученная многофункциональная добавка обладает стабилизирующим и пластифицирующим действием на ПВХ-композицию. Сравнение разработанных добавок с импортной добавкой ЛоксиолS71G, показало возможность замены ЛоксиолS71G в рецептуре изделий при сохранении физико-механических характеристик и других контролируемых показателей.

Ключевые слова: добавки для переработки ПВХ, пластификатор, стабилизатор, этерификация глицерина.

В настоящее время 40 % поливинилхлорида (ПВХ) перерабатываются в ПВХ-пластикаты, для изготовления, которых используется достаточно широкий ассортимент пластификаторов [1]. Пластификаторами являются органические соединения различного химического строения, используемые для придания эластичности при переработке и эксплуатации полимеров [2]. Пластификаторы не вступают в химическую реакцию с высокомолекулярными соединениями, но включены в полимерную матрицу, что делает полимер упругим, снижая при этом температуру обработки и вязкость расплава, а также повышают устойчивость изделия к высоким и низким температурам, воде и другим агрессивным средам [2].

Более 90 % рынка пластификаторов составляют сложные эфиры, из которых фталатные занимают около 70 % от общего объема выпуска пластификаторов [3]. Однако возрастающие требования к пластикатам по комплексу свойств и по их экологической безопасности рост цен на сырье стимулируют, в последнее время, активное развитие исследований в области синтеза и использования пластификаторов, получаемых из возобновляемого растительного сырья, обладающего низкой токсичностью. К ним относятся цитраты, сложные эфиры жирных кислот, эпоксицидированные и сложные эфиры глицерина, полиглицерин, и т. д. [4].

С целью замены достаточно токсичных фталатных пластификаторов (II класс опасности) в рецептурах ПВХ-композиций с повышенными экологическими нормами, таких как производство игрушек, медицинских изделий, пленок для пищевой упаковки и так далее, нами систематически ведется разработка малотоксичных многофункциональных добавок [5]. К ним относятся добавки на основе глицеридов

высших карбоновых кислот и карбоксилата кальция, сочетающие пластифицирующие и стабилизирующие действия на ПВХ-композицию.

Нами разработан способ совместного получения глицеридов высших карбоновых кислот и карбоксилата кальция [6]. При осуществлении процесса происходит ряд последовательно параллельных превращений, в результате которых получают многофункциональную добавку.

Для получения добавки осуществляют активацию спирта, что позволяет повысить его активность в процессе этерификации и избежать образования побочных продуктов, характерных при кислотном катализе процесса. Кроме этого, небольшой избыток карбоновой кислоты по отношению к глицерину, соответствующий количеству катализатора, в совокупности с использованием гидроксида кальция в качестве катализатора, позволяет в результате одного химического процесса получить более эффективную добавку, в состав которой входит карбоксилат кальция, который придает дополнительный стабилизирующий эффект на ПВХ-композицию.

Таблица 1

**Основные характеристики
многофункциональной добавки**

Состав многофункциональной добавки, %	
Глицериды высших карбоновых кислот	76,5
Высшие карбоновые кислоты	13,5
Карбоксилаты кальция	10
Свойства многофункциональной добавки	
Содержание легколетучих фракций, %	–
Содержание воды, %	–
Температура кипения, °С	не ниже 200
Плотность, г/см ³	0,9571

С целью изучения влияния полученной многофункциональной добавки на свойства полимерной композиции были получены ПВХ-пластикаты. Так как обычная поливинилхлоридная рецептура для различных типов изделий содержит большое количество ингредиентов,

что затрудняет выявление взаимосвязи в процессах, изучение пластифицирующего и стабилизирующего действия проводили в сравнении с модельной ПВХ-композицией. Модельная и экспериментальные рецептуры ПВХ-композиций приведены в табл. 2.

Таблица 2

Модельная и экспериментальные рецептуры ПВХ-композиций

Компоненты композиций	Контрольная композиция, м.ч.	Композиция 1, м.ч.	Композиция 2, м.ч.
ПВХ суспензионный марки ПВХ-С-7059М	100	100	100
Гидрофобный сепарированный мел	45	45	45
Свинец сернокислый трехосновной (ТОСС)	2	2	2
Многофункциональная добавка на основе олеиновой кислоты	–	30	–
Многофункциональная добавка на основе стеариновой кислоты	–	–	30
Диоктилфталат (ДОФ)	80	50	50

По указанным рецептурам были изготовлены образцы ПВХ-пластикатов. Эффективность синтезированных многофункциональных добавок в полимерных композициях оценивали с помощью гостированных методик определе-

ния показателя текучести расплава по ГОСТ 11645-73[7] и показателя «термостабильность» по ГОСТ 14041-91[8].

Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты испытаний модельной и экспериментальной ПВХ-композиций

Контролируемые показатели	Контрольная композиция	Композиция 1	Композиция 2
Показатель текучести расплава, T=170 °С, г/10 мин	6,8	41,9	45,9
Термостабильность, T=180 °С, мин	38	160	160

Полученные результаты показывают, что замена в рецептуре 30 м. ч. диоктилфталатана синтезированные многофункциональные добавки значительно повышают показатель текучести расплава, а термостабильность увеличивается почти в 4 раза.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой пластифицирующей и термостабили-

зирующей способности многофункциональных добавок для ПВХ-композиций.

Полученные образцы многофункциональной добавки прошли испытания в специализированной лаборатории АО Каустик, где в качестве композиции сравнения была выбрана рецептура для «мягких» изделий на основе ПВХ с использованием импортной добавки ЛоксиолS71G [9].

Таблица 4

Рецептуры модельной и экспериментальной ПВХ-композиций для «мягких» изделий

Состав, в т.ч.	Образец с ЛоксиолS71G	Образец ВолгГТУ
Стабилизатор Ca/Zn+эпоксидированное соевое масло	+	+
Пластификатор	+	+
Смазка, в т. ч.		
ЛоксиолS71G	+	–
Образец ВолгГТУ	–	+

Различие в рецептуре заключается в замене импортной добавки ЛоксиолS71G на Образец ВолгГТУ (многофункциональная добавка на

основе стеариновой кислоты).

Изготовление пластика проводили экспериментированием.

Таблица 5

Режим изготовления пластиков

Наименование образца	Образец с ЛоксиолS71G	Образец ВолгГТУ
Крутящий момент на перемешивающем устройстве, Н·м		
максимальный	0,80	0,79
в «сухой» точке	0,44	0,46
в конце теста (12 минут)	0,54	0,58
Время достижения «сухой» точки, мин	3,5	3,3
Удельная энергоёмкость процесса (Н·м):г (масса композиции 600г)	4,5	4,6

Показатели получения и переработки ПВХ-композиции с использованием добавки ВолгГТУ

практически все аналогичны показателям композиции с добавкой ЛоксиолS71G.

Таблица 6

Показатели материала, полученного по модельной и экспериментальной рецептуре ПВХ-композиций

Наименование образца		Образец с ЛоксиолS71G	Образец ВолгГТУ
Температура по зонам экструдера, °С			
Зона 1	Задано: 135	137	140
Зона 2	145	144	147
Зона 3	155	156	160
Зона 4	160	157	156
Зона 5	165	166	167
Давление расплава массы, бар		88,9	83,9
Крутящий момент, Н·м		38,6	35,3
Скорость выхода материала, г/мин		104	106
Результаты испытаний материала			
Прочность при разрыве, кгс/см ²		221,7	219,65
Относительное удлинение при разрыве, %		442,4	396,0
Плотность, г/см ³		1,2506	1,2506
Показатель текучести расплава при 185°С, 5 кгс, г/10 мин		3,36	3,21
Твердость по Шор А, ед. шкалы		91,2	89,4

Примечание: * Испытания проведены на ОАО «Каустик» под руководством канд. хим. наук Ю. В. Шаталина, которому авторы выражают глубокую благодарность.

При более низком значении давления расплава массы (35,3 бар) скорость выхода материала (ленты) по рецептуре композиции с предложенной добавкой несколько выше, чем у композиции с импортной добавкой.

Прочностные характеристики композиции с использованием добавки ВолгГТУ аналогичны показателям композиции с добавкой ЛоксиолS71G.

Таким образом, разработанная многофункциональная добавка, получаемая из возобновляемых ресурсов, оптимизирует технологические характеристики пластмасс и улучшает реологию полимерного расплава за счет снижения вязкости расплава и трения во время обработки. Данная добавка помогает предотвратить прилипание горячего полимерного расплава на металлических поверхностях во время каландрирования, экструзии и других способов обработки.

В итоге проведенных испытаний на АО «Каустик» образец многофункциональной добавки рекомендован для расширенных испытаний при производстве мягких изделий на основе ПВХ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Хазова, Т.* Рынок ПВХ: давление дефицита / Т. Хазова // Пластикс. Сырье и добавки. – 2015. – № 8 (148). – С. 14–17.
2. *Барштейн, Р. С.* Пластификаторы для полимеров / Р. С. Барштейн, В. И. Кирилович, Ю. Е. Носовский. – М.: Химия, 1982. – 200 с.
3. *Брагинский, О. Б.* Сырьевая база нефтехимии: современное состояние и перспективы развития / О. Б. Брагинский // Хлорорганический синтез, тенденции рынка и технологий: материалы семинара. – М.: Изд-во Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М. В. Ломоносова, 2006. – С. 4.
4. *Mekonnen T., Mussone P.*, Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications / T. Mekonnen, P. Mussone, H. Khalil and D. Bressler // Journal of Materials Chemistry A. - 2013, 1, P.13379–13398.
5. *Но, Б. И.* Многофункциональные композиции «СИНСТАД» для полимеров. Сообщения I-XXIY / Б. И. Но, Ю. Л. Зотов и др. // Пластические массы. – 1997–2014.
6. Заявка на пат. РФ: МПК08К 5/09, С 07 С 67/03, С 07 С 69/30/ Способ получения пластификатора для ПВХ-композиции: Зотов Ю. Л., Заправдина Д. М.; заявитель и патентообладатель ВолгГТУ. – № 2017100414; заявл. 09.01.2017
7. ГОСТ 11645-73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов. – М.: Госстандарт: Изд-во стандартов, 1973.
8. ГОСТ 14041-91. Пластмассы. Определение тенденции к выделению хлористого водорода и других кислотных продуктов на основе гомополимеров и сополимеров винилхлорида. Метод конго-красный. – М.: Госстандарт: Изд-во стандартов, 1991.
9. GreenPolymerAdditives [Электронный ресурс] // Copyright © EmeryOleochemicals.Dusseldorf, URL: <http://greenpolymeradditives.emeryoleo.com/additives/>. (Дата обращения: 22.03.2017).

REFERENCES

1. *Khazova T.* RynokPVC: davleniyedefitsita // Plastik. Syr'ye i dobavki – 2015. – №8 (148). – С.14-17.
2. *Barshtejn R.S.*, idr. Plastifikatorydlyapolimerov / R.S. Barshtejn, V.I. Kirilovich, Yu.E. Nosovskij // Moskva: KHimiya, 1982. – 200 p.
3. *Braginskij O.B.* Syr'evayabazaneftkhemii: sovremennoesostoyanieiperspektivyrazvitiya// KHLororganicheskij sintez, tendentsiiryukaitekhnologij: materialyseminara. Moskva: Izd-voMoskovskojgosudarstvennojakkademiitonkojkhimicheskojtekhnologiiimeniM.V. Lomonosova, 2006. P. 4.
4. *Mekonnen T., Mussone P.*, Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications / T. Mekonnen, P. Mussone, H. Khalil and D. Bressler // Journal of Materials Chemistry A. - 2013, 1, P.13379–13398.
5. *No B.I., Zotov YU.L.* idr. Mnogofunkcional'nyekompozicii «SINSTAD» dlyapolimerov. SoobshcheniyaI-XXIY // Plasticcheskie massy. – 1997-2014.
6. Sposobpolucheniyaoplastifikatoradlya PVC-kompozitsii: zayavkana pat. RF: MPK C 08 K 5/09, C 07 C 67/03, C 07 C 69/30 / YU.L. Zotov, D.M. Zapravdina; zayavitel' ipatentobladatel' VolgGTU. - № 2017100414; zayavl. 09.01.2017
7. GOST 11645-73. Plastmassy. Metodopredeleniyapokazatelyatekuchestirasplavatermoplastov.
8. GOST 14041-91. Plastmassy. Opredelenietendentsii k vydeleniyukhloristogovodorodaidrugikhhkislotnykhproduktovnaosnovemopolimerovisopolimerovvinilkhlorida. Metodkongo-krasnyj.
9. Green Polymer Additives[Elektronnyyresurs] // Copyright © Emery Oleochemicals. Dusseldorf, URL: <http://greenpolymeradditives.emeryoleo.com/additives/>. (Data obrashcheniya: 22.03.2017).

Yu. L. Zotov, D. M. Zapravdina, N. Yu. Zotova

MULTIFUNCTIONAL ADDITIVES BASED ON GLYCERIN FOR PROCESSING PVC IN PLASTICS

Volgograd State Technical University

Abstract. A method for producing multifunctional additives based on glycerides of higher carboxylic acids, and calcium carboxylate for processing polyvinyl chloride (PVC) has been developed. The obtained multifunctional additive has a stabilizing and plasticizing effect on the PVC composition. Comparison of the developed additives with the import additive Loxiol S71G showed the possibility of replacing Loxiol S71G in the formulation of products while maintaining the physico-mechanical characteristics and other controlled indicators.

Keywords: additives for PVC processing, plasticizer, stabilizer, esterification of glycerin.

УДК 547.218.1 – 13 + 678.048/.049

Ю. Л. Зотов, А. С. Фролова, А. Н. Губанов

**АЭРОБНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГЕКСАДЕКАНА
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК
ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: ylzotov@mail.ru

Разработана эффективная каталитическая система для окисления длинноцепочных углеводов нормального строения кислородом воздуха, состоящая из N-гидроксифталимида и стеарата кобальта. Окисление проходит в мягких условиях. Образующаяся смесь карбоновых кислот использована для получения кальциевых солей, проявляющих термостабилизирующее действие на поливинилхлорид, в среде хлопарафина марки ХП-250, являющимся распространенным рецептурным сопластификатором.

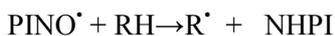
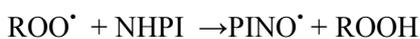
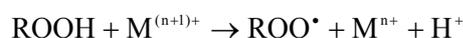
Ключевые слова: окисление, N-гидроксифталимид, стеарат кобальта, гексадекан, стабилизирующие добавки.

Большой ассортимент добавок для переработки поливинилхлорида представляет собой соли высших карбоновых кислот [1]. При этом установлено [1], что наилучшими свойствами обладают композиции солей одноименных кислот, имеющих разные катионы. Нашими работами показано [2], что высокой эффективностью, в том числе и за счет синергизма, обладают смеси солей разноименных высших карбоновых кислот, имеющих одинаковый катион. Наиболее простым способом получения таких добавок является использование для синтеза солей синтетических жирных кислот (СЖК), которые в промышленности получают окислением высших парафинов кислородом воздуха в присутствии катализатора [3]. Обычно используется марганцевый катализатор с добавками катионов калия или натрия, что позволяет направить реакцию окисления по пути образования именно кислот [4]. На кафедре ТОНС ВолгГТУ ведутся систематические работы по изучению аэробного каталитического окисления [1–4]. В литературе [5] отмечено, что в присутствии ацетата кобальта $\text{Co}(\text{OAc})_2$ катализ N-гидроксифталимидом (NHPI) приводит к резкому увеличению скорости окисления алкиларенов молекулярным кислородом. В работе [6] показано, что эффективными катализаторами окисления ароматических, алкилароматических и алициклических углеводов в кислородсодержащие соединения являются композиции N-гидроксифталимидов (NHPI) различного строения в сочетании с солями металлов, в присутствии органического растворителя при 100 °С.

С использованием каталитической системы, состоящей из незамещенного N-гидроксифта-

лимида (NHPI) и стеарата кобальта (St_2Co), было проведено окисление гексадекана кислородом воздуха и установлено, что в процессе окисления нет индукционного периода, характерного как для термического окисления углеводов [7], так и для окисления парафинов на марганцевых катализаторах [3]. Мы изучили варианты окисления гексадекана с использованием только N-гидроксифталимида (NHPI) и окисление гексадекана в присутствии только стеарата кобальта. Установлено, что скорость окисления при прочих равных условиях в присутствии стеарата кобальта (кривая 2, рис. 1) несколько ниже, чем при катализе N-гидроксифталимидом (NHPI) (кривая 1, рис. 1).

Это можно объяснить совместным действием NHPI и солей переходных металлов. Катионы переходных металлов и NHPI участвуют в разложении алкильных гидропероксидов до алкильных радикалов, которые в свою очередь способствуют передаче цепи реакции автоокисления:



Нами было установлено, что при окислении гексадекана кислородом воздуха при 105 °С на каталитической системе, состоящей из N-гидроксифталимида и стеарата кобальта, скорость накопления кислот выше, чем по отдельности с N-гидроксифталимидом или кобальтом (II), что говорит о синергизме этих двух катализаторов, что представлено на рисунке (кривая 3) и в табл. 1.

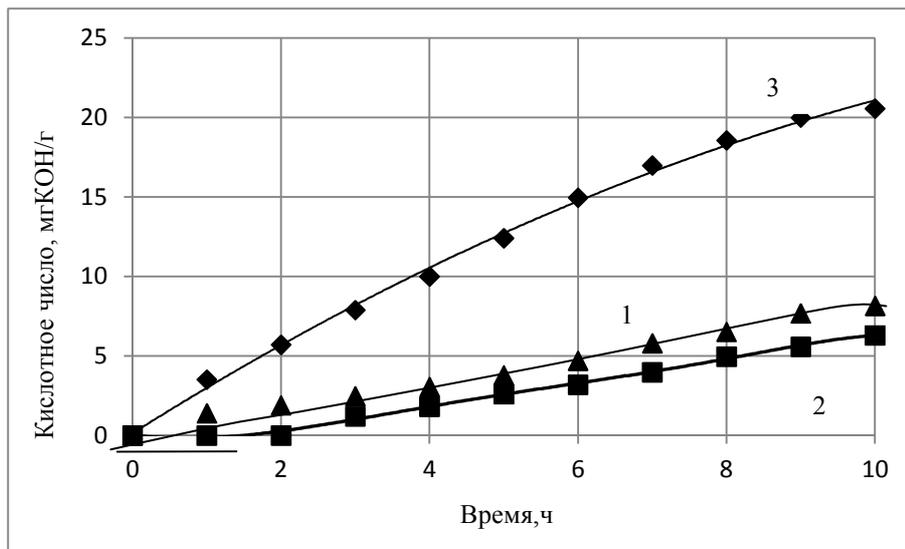


Рис. 1. Изменение кислотного числа во времени в присутствии катализаторов 1-N-гидрохсофталимид,2-стеарата кобальта, 3- N-гидрохсофталимид со стеаратом кобальта. (Концентрация катализатора 3 % масс. от загрузки субстрата; t = 105 °С; расход воздуха 10 л/(мин*кг субстрата)

Таблица 1

Сравнение каталитических систем для окисления гексадекана кислородом воздуха

Катализатор	St ₂ Co	N-ГФИ	N-ГФИ+ St ₂ Co
Кислотное число (τ = 10 часов), мгКОН/г в-ва	6,3	8,15	20,56
Средняя скорость накопления кислотного числа, мг КОН / (г в-ва*ч)	0,79	0,82	2,06
Наличие индукционного периода	присутствует	отсутствует	отсутствует

Известно, что термическое окисление гексадекана кислородом воздуха приводит к сложным смесям продуктов из-за большой длины углеводородной цепи, так как атака молекулы углеводорода осуществляется с равной вероятностью по любому из вторичных атомов углерода. При этом окисление молекулы углеводорода происходит последовательно через гидропероксид, спирт и кетон. В опубликованных работах по изучению кинетики и состава продуктов окисления гексадекана при высоких температурах (120–180 °С) было обнаружено [8, 9], что уже через несколько минут после начала реакции образуются не только моно-, но и би- и трифункциональные соединения, в том числе ди- и тригидропероксиды, а также соединения с различными функциональными группами, например, кетогидропероксиды.

Как было выяснено в работе [6], в случае алканов нормального строения при повышенных температурах окисление приводит к увеличению количества ди-, три- и полигидропероксидов, автокаталитический характер разло-

жения которых приводит к резкому ускорению реакции окисления исходного углеводорода, росту теплового эффекта окисления, что приводит к образованию сложной смеси продуктов окисления.

В связи с этим процессы окисления осуществляются при умеренных температурах 100–105 °С. В этих условиях при окислении гексадекана образуется более простая смесь продуктов окисления.

Предложенный нами вариант получения синтетических жирных кислот окислением гексадекана кислородом воздуха характеризуется более мягкими условиями, более эффективной каталитической системой и более высокими выходами и конверсией. Окисление гексадекана позволяет получать готовую сырьевую смесь органических кислот для приготовления пластифицирующих и стабилизирующих композиций в среде хлорпарафинов для переработки ПВХ [2, 10], описанных в литературе как комплексные добавки, содержащие кальциевые соли карбоновых кислот.

Синтез кальциевых солей смеси полученных карбоновых кислот проводили по запатентованной технологии [11]. Процесс получения солей вели в среде хлорпарафина марки ХП-250, который является рецептурным сопластификатором для ПВХ-композиций, получили многофункциональную добавку, обладающую пластифицирующим и стабилизирующим действием.

Для изучения термостабилизирующего действия полученных композиций были проведены испытания образцов, содержащих 0,3 масс.ч. по действующему веществу стабилизирующей композиции на 100 масс. ч. нестабилизированного хлорпарафина марки ХП-250. Исследование термостабильности проводили при температуре 180 °С по ГОСТ 14041-91 [12]. В результате испытаний установлено, что полученная смесь кальциевых солей высших карбоновых кислот в хлорпарафине ХП-250 проявляет термостабилизирующее действие на нестабилизированный хлорпарафин марки ХП-250, сравнимое с действием рецептурного стабилизатора стеарата кальция (производство Германия), что представлено в табл. 2.

Таблица 2

Термостабилизирующее действие кальциевых солей высших карбоновых кислот на нестабилизированный хлорпарафин марки ХП-250

Испытуемое вещество	Термостабильность по конго красному, мин (ГОСТ 14041), (мин)
Стеарат кальция (Германия)	5,15
Кальциевая соль высших карбоновых кислот оксидата гексадекана в ХП-25 (10 %)	5,17

Ранее было показано, что добавки, проявляющие термостабилизирующее действие на нестабилизированный хлорпарафин аналогично термостабилизируют ПВХ, так как процессы термодеструкции для данных веществ аналогичны [13]. В отличие от традиционно применяемого в рецептуре порошкового стеарата кальция (производства Германия), синтезированная нами добавка представляет собой суспензию в хлорпарафине, которая хорошо совмещается с регламентными компонентами ПВХ-композиций, то есть представляет собой непылящую форму добавки, востребованной на рынке.

Таким образом, в результате испытаний установлено, что степень окисления парафинов,

достигнутая в разработанных нами условиях, достаточна для получения на основе оксидата гексадекана термостабилизаторов для ПВХ. На их основе можно создавать и комплексные добавки для переработки ПВХ в пластифицированные изделия.

Экспериментальная часть

Окисление *n*-гексадекана проводили при 105 °С в термостатируемом стеклянном реакторе барботажного типа, объемом 150 мл с соотношением длины к диаметру 10:1. Воздух подавали с расходом 10 л/мин на кг субстрата через барботер, снабженный пористой перегородкой (пористость 160 мкм). Эти условия позволяют преодолеть диффузионное торможение и вести процесс в кинетической области. Протекание реакции контролировали определением кислотного числа реакционной массы по ГОСТ 22386-77 [14]. В качестве катализатора использовали *N*-гидроксифталиimid с сокатализатором стеаратом кобальта. Концентрация катализатора 3 масс. %.

Получение кальцийсодержащего стабилизатора из продукта окисления гексадекана кислородом воздуха проводилось в трехгорлом реакторе емкостью 250 мл, снабженном термометром, мешалкой и установкой для отгонки воды в вакууме водоструйного насоса. В реактор загружали 67,5 г стабилизированного хлорпарафина марки ХП-250, 6,09 г оксидата гексадекана, и нагревали при перемешивании до температуры в реакторе 110–120 °С. Затем в реактор засыпали 0,74 г гидроокиси кальция двумя равными порциями с интервалом 10 минут.

После прибавления последней порции гидроокиси кальция, реакционную массу перемешивали в течение 1 часа при температуре 110–120 °С с отгонкой воды в вакууме водоструйного насоса. Продукт представляет собой 10 % масс. суспензию желтого цвета.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ерина, Е. В. Разработка многофункциональных непылящих добавок для поливинилхлорида: дис. ... канд. хим. наук : 05.17.04 / Е. В. Ерина. – Волгоград, 2011. – 112 с.
2. Шипаева, Т. А. Синтез и изучение свойств многофункциональных добавок на основе хлорпарафинов: дис. ... канд. хим. наук / Т. А. Шипаева. – Волгоград, 1998. – 120 с.
3. Гора, А. В. Каталитическое окисление хлорпарафинов в присутствии солей марганца и пути использования полученных продуктов в качестве добавок в ПВХ – композиции: дис. ... канд. хим. наук : 05.17.04 / А. В. Гора. – Волгоград, 2005. – 155 с.

4. Фрейдin, Б. Г. Исследование кинетики окисления жидких парафинов в присутствии К-Mn катализатора / Б. Г. Фрейдin // Журнал прикладной химии. – 1959. – № 32. – С. 1849–1854.

5. Комплексы N-гидроксифтальмида и ацетата кобальта(II) в реакциях окисления алкиларенов молекулярным кислородом / И. А. Опейда [и др.] // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85, № 7. – С. 1223–1228.

6. Пат. 5958821 US, B01J 31/12; C07D 207/404; C07D 207/448; C07D 207/12. Oxidation catalytic system and oxidation process using the same. Y. Ishii, T. Nakano. – PCT Fild: 6.02.1997; Date of publication of application: 14.09.1997

7. Влияние строения высших парафиновых углеводородов и их производных на механизм высокотемпературного жидкофазного окисления / Э. Ю. Оганесова [и др.] // Нефтехимия. – 2009. – № 4. – С. 329–334.

8. Jensen R.K., Korcek S., Mahoney L.R., Zinbo M. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 25, p. 7574–7584.

9. Jensen R.K., Korcek S., Mahoney L.R., Zinbo M. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, № 7, p. 1742–1749.

10. Но, Б. И. Новые технологические решения при синтезе пластифицирующих и стабилизирующих композиций для поливинилхлорида / Б. И. Но, Ю. Л. Зотов, С. А. Климов и др. // Научоёмкие химические технологии – 2001: тез. докладов VII Междунар. науч.-техн. конф. – Ярославль, 2001. – С. 174–175.

11. Пат. 2087460 РФ, МПКС 07 С 51/41, С 08 К 5/09. Способ получения стабилизаторов «СИНСТАД» для полимеров и его варианты / Зотов Ю. Л. : заявл. 15.05.1995; опубл. 20.08.1997.

12. ГОСТ 14041-91. Пластмассы. Определение тенденции к выделению хлористого водорода и других кислотных продуктов на основе гомополимеров и сополимеров винилхлорида. Метод конго красный. – М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1991.

13. Многофункциональная композиция «СИНСТАД» для полимеров. XXIV. Использование композиции «СИНСТАД» в качестве стабилизатора в полимерных композициях на основе ПВХ и «Повидена» / Ю. Л. Зотов [и др.] // Пластические массы. – 2012. – № 6. – С. 55–56.

14. ГОСТ 22386-77. Кислоты и спирты жирные синтетические. Метод определения кислотного числа. – М.: Изд-во стандартов, 1977.

REFERENCES

1. Erina, E.V. Razrabotka mnogofunktsional'nykh neplyashhikh dobavok dlya polivinilkhlorida : dis. ... kand. khim. nauk : 05.17.04 / E.V. Erina. – Volgograd, 2011. – 112 s

2. SHipaeva, T.A. Sintez i izuchenie svojstv mnogofunktsional'nykh dobavok na osnove khlorparafinov : dis. ... kand. khim. nauk / T.A. SHipaeva. – Volgograd, 1998. – 120 s.

3. Gora, A.V. Kataliticheskoe okislenie khlorparafinov v prisutstvii solej margantsa I puti ispol'zovaniya poluchennykh produktov v kachestve dobavok v PVKH – kompozitsii : dis. ... kand. khim. nauk : 05.17.04 / A.V. Gora. – Volgograd, 2005. – 155 s.

4. Frejdin, B.G. Issledovanie kinetiki okisleniya zhidkikh parafinov v prisutstvii K-Mn katalizatora / B.G. Frejdin // ZHurnal prikladnoy khimii. – 1959. – № 32. – С. 1849–1854

5. Kompleksy N-gidroksifitalimida iat setata kobal'ta(II) v reaktisii akhokisleniya alkilarenov molekulyarnym kislorodom / I. A. Opejda [i dr.] // ZHurnal fizicheskoy khimii. – 2011. – Т. 85, № 7. – P. 1223–1228

6. Pat. 5958821 US, B01J 31/12; C 07 D 207/404; C 07 D 207/448; C 07 D 207/12. Oxidation catalytic system and oxidation process using the same. Y. Ishii, T. Nakano. – PCT Fild: 6.02.1997; Date of publication of application: 14.09.1997

7. Vliyanie stroeniya vysshikh parafinovykh uglevodorodov I ikh proizvodnykh na mekhanizm vysokotemperaturnogo zhidkofaznogo okisleniya / E.H. YU. Oganosova [i dr.] // Neftekhimiya. – 2009. – №4. – P.329-334

8. Jensen R.K., Korcek S., Mahoney L.R., Zinbo M. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 25, p. 7574–7584.

9. Jensen R.K., Korcek S., Mahoney L.R., Zinbo M. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, № 7, p. 1742–1749

10. No, B.I. Novye tekhnologicheskie resheniy aprisinteze plastifitsiruyushhikh i stabiliziruyushhikh kompozitsiy dlya polivinilkhlorida / B.I.No, YU.L.Zotov, S.A. Klimov i dr.// Naukoemkie khimicheskie tekhnologii – 2001: tez.dokl. VII Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. – YAroslavl', 2001. – S. 174-175.

11. Пат. 2087460 РФ, МПК С 07 S 51/41, S 08 К 5/09. Способ получения стабилизаторов «СИНСТАД» для полимеров и его варианты / Yu. L. Zotov. – Заявл. 15.05.1995; опубл. 20.08.1997.

12. GOST 14041-91. Plastmassy. Opredelenie tendentsii k vydeleniyu khloristogo vodoroda I drugikh kislotnykh produktov na osnove gomopolimerov I sopolimerov vinilkhlorida. Metodkongo-krasnyj.

13. Mnogofunktsional'naya kompozitsiya «SINISTAD» dlya polimerov. XXIV. Ispol'zovanie kompozitsii «SINISTAD» v kachestve stabilizatora v polimernykh kompozitsiyakh na osnove PVC i «Povidena» / YU.L. Zotov [i dr.] // Plasticheskie massy. – 2012. – №6. – P. 55-56.

14. ГОСТ 22386-77. Кислоты I spirty zhirnye sinteticheskie. Metod opredeleniya kislotnogo chisla.

Yu. L. Zotov, A. S. Frolova, A. N. Gubanov

AEROBIC CATALYTIC OXIDATION OF HEXADECANFOR THE PRODUCTION OF MULTIFUNCTIONAL ADDITIVES FOR PROCESSING POLYVINYL CHLORIDE

Volgograd State Technical University

Abstract. An efficient catalytic system for the oxidation of long chain hydrocarbons of a normal air oxygen structure consisting of N-hydroxyphthalimide and cobalt stearate was developed. Oxidation takes place in soft conditions. The resulting mixture of carboxylic acids is used to prepare calcium salts, which show a thermostabilizing effect on polyvinylchloride, made in the among a chloroparaffin of grade XII-250, which the being widespread pre-cription co-plasticizer.

Keywords: oxidation, N-hydroxyphthalimide, cobalt stearate, hexadecane, stabilizing additives.

УДК 541.64+615.461

Е. Б. Чернышова¹, В. А. Журавлева¹, Е. А. Коннова¹, Г. В. Степанов¹,
А. С. Березин¹, О. И. Тужиков¹, А. Е. Крюков², Н. В. Смирнова²

ГИДРОФИЛЬНО-ГИДРОФОБНЫЕ БИОПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА*

¹Волгоградский государственный технический университет, Волгоград

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

E-mail: cher-ekaterina18@yandex.ru

Приведены результаты определения оптимального времени модификации и толщины пленок на основе гидрофильно-гидрофобных и физико-механических характеристик. Изучена цитотоксичность пленок хитозана, модифицированных полисахаридными альдегидами.

Ключевые слова: хитозан, крахмал, целлюлоза, диальдегид крахмала, диальдегид целлюлозы, гидрофильные и гидрофобные свойства, цитотоксичность.

Природные полимеры, такие как целлюлоза, крахмал, хитин и хитозан, широко применяются в различных областях деятельности человека [1]. Перспективными направлениями использования этих материалов являются медицина и фармакология [2].

Известно [3], что хитозан обладает не только антимикробной активностью, но и способствует регенерации тканей. К матрицам для тканевой инженерии предъявляются определенные требования: они должны обладать свойствами биосовместимости, иметь большое количество пор диаметром 100 мкм, позволяющих клеткам мигрировать по ней и способствовать образованию ткани по всему объему, стабильные физико-химические и прочностные показатели. Для создания таких матриц используют материалы природного и искусственного происхождения. Одним из соединений, представляющим значительный интерес в этой сфере является хитозан, позволяющий как выращивать новые клетки, так и ускорять восстановление поврежденных органов и тканей [4]. Важным свойством хитозана является его биоразлагаемость.

Модификация хитозана является эффективным методом расширения ассортимента биологически активных и биоразлагаемых полимеров и изделий на их основе [5]. Так как материалы из хитозана обладают высокой гидрофильностью, их прочностные показатели в среде обитания клеток ухудшаются [6].

Как показано ранее [7], для регулирования гидрофильно-гидрофобных, физико-механических и др. характеристик хитозановых пленок могут быть использованы полимерные альдегиды, полученные окислением крахмала и цел-

люлозы периодатом натрия [8, 9]. При этом в структуре модифицированного полимера появляются внутри- и межмолекулярные сшивки, образующиеся в результате взаимодействия аминогрупп хитозана с карбонильными группами диальдегидов [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы: хитозан (степень деацетилирования 82 %, Мм=200000, Биопрогресс); полиэтиленгликоль (600 кДА Sigma-Aldrich); микрористаллическая целлюлоза (AvicelPH-101, Sigma-Aldrich); крахмал картофельный водорастворимый (Мм=300000, AppliChem); метапериодат натрия (х. ч.); ледяная уксусная кислота (ч. д. а.); едкий натр (ч. д. а.); изопропиловый спирт (х. ч.); этиленгликоль (техн.); вода дистиллированная; культуры дермальных фибробластов человека, полученные в ходе стандартных процедур в Институте цитологии РАН.

Приготовление растворов для формирования пленочных материалов на основе хитозана

2,6 г хитозана перемешивали в 98 г воды до набухания в течение 30 мин, далее по каплям вводили 2,1 г ледяной уксусной кислоты и 0,06 мл полиэтиленгликоля в качестве пластификатора, продолжали перемешивание 1,5 ч, далее удаляли нерастворившийся полимер на фильтрах Шотта.

Модификацию пленок хитозана проводили диальдегидами, полученными по методикам, описанным в [11,12]. На основе анализа результатов, полученных ранее [7,13], оптимальная концентрация диальдегидов крахмала и целлюлозы составляет 0,5 %.

© Чернышова Е. Б., Журавлева В. А., Коннова Е. А., Степанов Г. В., Березин А. С., Тужиков О. И., Крюков А. Е., Смирнова Н. В., 2017

* Часть исследований выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-33-00003).

Определение оптимального времени модификации поверхности хитозановых пленок диальдегидами

Пленки формовались по методике, описанной в [7] и имели толщину 30–40 мкм. Образцы пленок помещали в ванночку с 40 мл приготовленного 0,5 % раствора диальдегида крахмала или диальдегида целлюлозы в воде; выдерживали пленку от 5 до 30 мин с интервалом ≈ 5 мин; для удаления непрореагировавшего модификатора образцы пятикратно промывали водой, а затем экстрагировали изопропиловым спиртом в аппарате Сокслета в течение 24 часов; отмытые образцы сушили при комнатной температуре до постоянной массы. После чего проводили *исследования гидрофильно-гидрофобных* свойств исходных и модифицированных пленок хитозана путем определения количества влаги, сорбированной образцами пленок, по изменению массы образцов в эксикаторах с влажностью 0 % (над P_2O_5) и 98 % (над K_2SO_4), а также путем определения краевого угла смачивания на приборе фирмы «DataPhysics».

Определение оптимальной толщины пленок

Растворы хитозана различного объема (от 5 до 25 мл) отливали в чашки Петри (диаметром 90 мм), сушили при 40 °С, полученный образец переводили из солевой в основную форму восстановлением, помещая его в щелочно-спиртовой раствор (1:1) на 30 мин; далее пятикратно промывали дистиллированной водой; толщину высушенных пленок определяли толщиномером покрытий «Градиент ТП-2000 НФ» – от 30 до 120 мкм. Затем определяли *прочностные характеристики* исходных и модифицированных пленок на разрывной машине ZwickiLine «5kN zwicki» при скорости растяжения 1 мм/мин (образцы прямоугольной формы шириной 4–5 мм и длиной 30 мм). Условия испытаний: температура – комнатная, влажность – 66 %.

Биосовместимость матриц на основе хитозана

Клетки дермальных фибробластов человека культивировали в питательной среде α -МЕМ (растворенная в очищенной воде смесь неорганических солей, аминокислот, витаминов, глюкозы и фенолового красного, простерилизованная через фильтры с размером пор 0,1 мкм) с добавлением L-глутамина, 10 % бычьей эм-

бриональной сыворотки и антибиотиков (100 ед./мл пенициллина, 100 мкг/мл стрептомицина). Стерилизация пленок проводилась в автоклаве в дистиллированной воде при 121 °С. Образцы пленок помещали в лунки 96-луночного планшета. Суспензию дермальных фибробластов человека объемом 200 мкл с концентрацией $25 \cdot 10^4$ клеток/мл в среде α -МЕМ вносили в лунку, в которой находился исследуемый образец пленки. Клетки культивировали 5 суток при 37 °С в CO_2 -инкубаторе (5 % CO_2 в воздухе). Оценку жизнеспособности и пролиферативной активности проводили после 3 и 5 суток с помощью МТТ-теста [14]. После указанного срока в лунки добавляли 10 мкл раствора МТТ (3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-2Н-тетразолий бромид) в свежей среде α -МЕМ (5 мг/мл) и продолжали инкубацию в течение 2 часов. Аккуратно удаляли среду, добавляли в лунки 100 мкл диметилсульфоксида (ДМСО) для растворения кристаллов формазана и измеряли оптическую плотность растворов при 570 нм с помощью планшетного спектрофотометра марки SPECTROstar Nano Microplate Reader фирмы BMG LABTECH.

Обсуждение результатов

Построением кривых зависимостей изменения контактного угла смачивания и влагопоглощения от времени модификации (рис. 1) определено оптимальное время модификации пленок хитозана 0,5 %-ным раствором диальдегидов в воде, которое составляет 20–25 мин. Модификация свыше 30 мин приводит к разрушению пленок, обусловленному, вероятно, структурной перестройкой с образованием хрупкой модификации.

Влияние толщины пленок на их физико-механические свойства показано на рис. 2.

Видно, что прочность пленок, обработанных 0,5 %-ными растворами ДАК и ДАЦ растет с увеличением их толщины до 75 мкм для ДАК и до 60 мкм для ДАЦ. Максимальная прочность образцов, модифицированных ДАК, составила 70–80 МПа, а модифицированных ДАЦ – 75–85 МПа. Прочность исходной хитозановой пленки составляет 60–70 МПа. В выбранных условиях максимальное относительное удлинение составило 8 % при толщине пленок 100 и 75 мкм соответственно и времени модификации 20–25 мин.

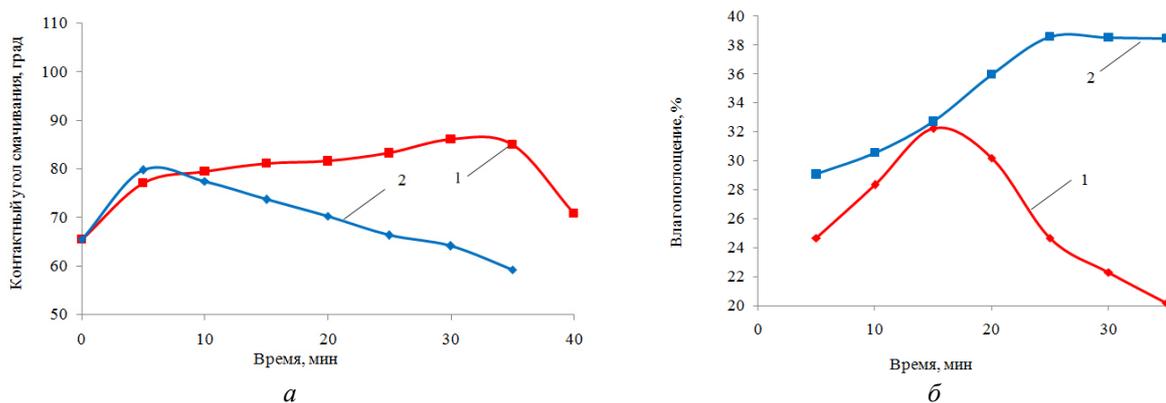


Рис. 1. Зависимость изменения контактного угла смачивания (а) и влагопоглощения (б) от времени модификации пленок хитозана, модифицированных: 1 – 0,5 % р-р ДАК; 2 – 0,5 % р-р ДАЦ

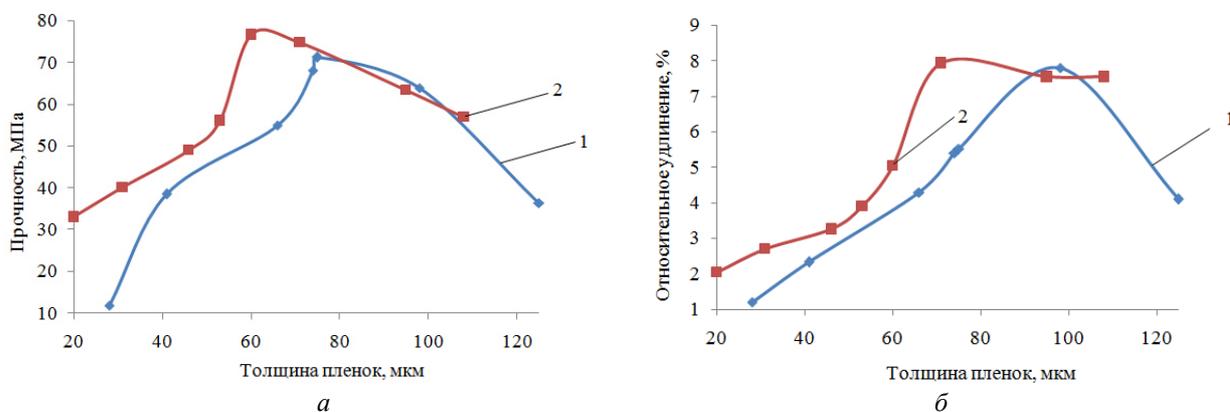


Рис. 2. Влияние толщины пленок на прочностные характеристики (прочность (а) и относительное удлинение (б)): 1 – модифицированных ДАК; 2 – модифицированных ДАЦ

При отборе перспективных для фармакологии материалов необходимо выбирать наименее токсичные для нормальных клеток человека. МТТ-тест, включенный в большинство протоколов методов молекулярной биологии и медицины, широко используется для измерения выживаемости клеток [15]. В основе него – реакция восстановления желтой соли тетразолия (МТТ) митохондриальными дегидрогеназами живых клеток до кристаллов формазана пурпурного цвета, нерастворимых в водной среде обитания клеток. Кристаллы формазана (МТТ-ф) для этого растворяют в диметилсульфоксиде и определяют колориметрически.

Полученные спектрофотометрические данные изменения показателей оптической плотности растворов формазана в опытах (рис. 3) позволяют оценить гибель клеток, вызванную цитотоксическим агентом. О пролиферации клеток судят по изменению оптической плотности, которая прямо пропорциональна числу клеток [16].

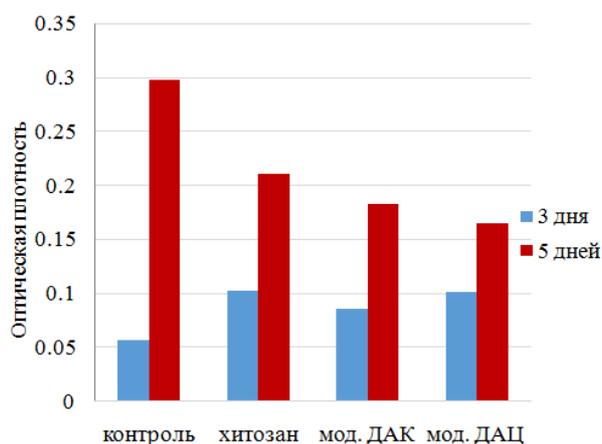


Рис. 3. Сопоставление оптической плотности дермальных фибробластов человека

Видно, что на пленках из хитозана после пяти суток культивирования количество дермальных фибробластов человека значительно увеличилось по сравнению с пленками, время культивирования клеток на которых составляло трое суток. Это свидетельствует о способности

материала к новообразованиям клеток путем их размножения делением на поверхности материалов – пролиферативной активности. Наблюдается незначительное отличие в пролиферативной активности клеток при их культивировании на чистых хитозановых пленках после пяти дней культивирования – она больше, чем на пленках, модифицированных диальдегидами. Видно, что для пленок, модифицированных ДАК и ДАЦ, количество клеток после трех и пяти суток существенно не отличается.

Заключение

В результате модификации поверхности пленок хитозана действием 0,5 % растворов ДАК и ДАЦ их прочность увеличивается на 20 %, относительное удлинение на 75 % по сравнению с пленками из хитозана, изменяются их гидрофильно-гидрофобные свойства. В качестве агента, увеличивающего гидрофобность и физико-механические характеристики, более эффективен ДАК. Оптимальное время обработки – 20–25 мин, и толщина – 75–80 мкм для ДАК и 60–65 мкм для ДАЦ.

Модификация хитозана диальдегидами полисахаридов сопровождается снижением пролиферативной активности пленок, что говорит об отсутствии цитотоксичности исследуемых образцов и возможности их использования в тканевой инженерии.

Авторы выражают благодарность за сотрудничество д-ру физ.-мат. наук В. Е. Юдину, в.н.с., д-ру физ.-мат. наук И. П. Добровольской (Лаборатория № 8 «Механики полимеров и композиционных материалов» Института Высокмолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / под ред. К. Г. Скрябина, Г. А. Вихоревой, В. П. Варламова. – Москва: Наука, 2002. – 368 с.
2. Использование различных материалов в процессе хирургического лечения заболеваний пародонта / С. Б. Улитовский [и др.] // Институт стоматологии. – 2014. – Т. 63, № 2. – С. 100–101.
3. Antibacterial activity of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights / H. K. No [et al.] // International Journal of Food Microbiology. – 2002. – Vol.74, Is.1–2. – P. 65–72.
4. Композиционные материалы на основе хитина и хитозана для культивирования клеток кожи человека / Е. Ф. Панарин [и др.] // Гены и клетки. – 2010. – Т. 5, № 1. – С. 65–73.
5. Chemical modifications of chitin and chitosan. In Chitin in Nature and Technology / K. Kurita [et al.] // Editors, Eds. Plenum, 1986. – P. 287–295.
6. Матушкина, Н. Н. Влияние способа получения хитозановых пленок на их транспортные свойства / Н. Н. Ма-

тушкина // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2016. – № 1. – С. 24–28.

7. Влияние альдегидов на основе полисахаридов на свойства хитозановых пленок / Е. Б. Чернышова [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 12 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; Т. 191). – С. 138–142.

8. Films based on oxidized starch and cellulose from barley / Sh. L. M. E. Halal [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2015. – Vol.133, №20. – P. 644–653.

9. Collinson, S. R. The catalytic oxidation of biomass to new materials focusing on starch, cellulose and lignin / S. R. Collinson, W. Thielemans // Coordination Chemistry Reviews. – 2010. – Vol.254, №15–16. – P. 1854–1870.

10. Tang, R. Dialdehyde Starch-Crosslinked Chitosan Films and Their Antimicrobial Effects / R. Tang, Y. Du, L. Fan // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. – 2003. – Vol.41. – P. 993–997.

11. Kim, U.-J. Solubilization of dialdehyde cellulose by hot water / U.-J. Kim, M. Wada, S. Kuga // Carbohydrate Polymers. – 2004. – Vol.56, №1. – P. 7–10.

12. Levine, S. Solution Properties of Dialdehyde Starch / S. Levine, H. L. Griffin, F. R. Sexti // Journal of polymer science. – 1959. – V.XXXV. – P. 31–42.

13. Исследование модификации хитозана низкомолекулярными и полимерными альдегидами / Е. Б. Чернышова [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 7 (164) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 125–129.

14. Полимерные матрицы для тканевой инженерии / И. П. Добровольская [и др.]. – Санкт-Петербург : Издательско-полиграфическая ассоциация университетов России, 2016. – 224 с.

15. Mather, J.P. Introduction to cell and tissue culture. Theory and technique / J. P. Mather, P. E. Roberts. – New York : Plenum Press, 1998. – P. 175–194.

16. Mosman, T. 1983. Rapid colometric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. J. Immunol. Meth. 65: 55–63.

REFERENCES

1. Hitin i hitozan. Poluchenie, svojstva i primenenie / pod red. K. G. Skrbjabin, G. A. Vihorevoj, V. P. Varlamova. – Moskva : Nauka, 2002. – 368 s.
2. Ispol'zovanie razlichnyh materialov v processe hirurghicheskogo lechenija zabojevanij parodonta / S. B. Ulitovskij [i dr.] // Institut stomatologii. – 2014. – T.63, №2. – S. 100–101.
3. Antibacterial activity of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights / H. K. No [et al.] // International Journal of Food Microbiology. – 2002. – Vol.74, Is.1–2. – P. 65–72.
4. Kompozicionnye materialy na osnove hitina i hitozana dlja kul'tivirovanija kletok kozhi cheloveka / Panarin E. F. [i dr.] // Geny i kletki. – 2010. – T.5., №1. – S. 65–73.
5. Chemical modifications of chitin and chitosan. In Chitin in Nature and Technology / K. Kurita [et al.] // Editors, Eds. Plenum, 1986. – P. 287–295.
6. Matushkina, N. N. Vlijanie sposoba poluchenija hitozanovyh plenok na ih transportnye svojstva / N. N. Matushkina // Aktual'nye problemy gumanitarnyh i estestvennyh nauk. – 2016. – №1. – S. 24–28.
7. Vlijanie al'degidov na osnove polisaharidov na svojstva hitozanovyh pljonok / E.B. Chernyshova [i dr.] // Izvestija

VolgGTU. Ser. Himija i tehnologija jelementoorganicheskih monomerov i polimernyh materialov. - Volgograd, 2016. - T.191, №12. - С. 138-142.

8. Films based on oxidized starch and cellulose from barley / Sh. L. M. E. Halal [et al.] // Carbohydrate Polymers. - 2015. - Vol.133, №20. - P. 644-653.

9. Collinson, S. R. The catalytic oxidation of biomass to new materials focusing on starch, cellulose and lignin / S. R. Collinson, W. Thielemans // Coordination Chemistry Reviews. - 2010. - Vol.254, №15-16. - R. 1854-1870.

10. Tang, R. Dialdehyde Starch-Crosslinked Chitosan Films and Their Antimicrobial Effects / R. Tang, Y. Du, L. Fan // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. - 2003. - Vol.41. - P. 993-997.

11. Kim, U.-J. Solubilization of dialdehyde cellulose by hot water / U.-J. Kim, M. Wada, S. Kuga // Carbohydrate Polymers. - 2004. - Vol.56, №1. - P. 7-10.

12. Levine, S. Solution Properties of Dialdehyde Starch / S. Levine, H. L. Griffin, F. R. Sexti // Journal of polymer science. - 1959. - V.XXXV. - P. 31-42.

13. Issledovanie modifikacii hitozana nizkomolekuljarnymi i polimernymi al'degidami / E.B. Chernyshova [i dr.] // Izvestija VolgGTU. Ser. Himija i tehnologija jelementoorganicheskih monomerov i polimernyh materialov. - Volgograd, 2015. - № 7 (164). - С. 125-129.

14. Polimernye matricy dlja tkanevoj inzhenerii / I. P. Dobrovolskaja [i dr.]. - Sankt-Peterburg. : Izdatel'sko-poligraficheskaja asociacija universitetov Rossii, 2016. - 224 s.

15. Mather, J.P. Introduction to cell and tissue culture. Theory and technique / J. P. Mather, P. E. Roberts. - New York : Plenum Press, 1998. - R. 175-194.

16. Mosman T. 1983. Rapid colometric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. J. Immunol. Meth. 65 : 55-63.

*E. B. Chernyshova¹, V. A. Zhuravleva¹, E. A. Konnova¹, G. V. Stepanov¹,
A. S. Berezin¹, O. I. Tuzhikov¹, A. E. Kryukov², N. V. Smirnova²*

HYDROPHILIC-HYDROPHOBIC BIOFILMS ON CHITOSANE

¹ Volgograd State Technical University, Volgograd

² Institute of Macromolecular Compounds RAS, St. Petersburg

Abstract. The results of determination of the optimum modification time and film thickness on the basis of hydrophilic-hydrophobic and physico-mechanical characteristics are presented. The cytotoxicity of chitosan films modified with polysaccharide aldehydes was studied.

Keywords: chitosan, starch, cellulose, starch dialdehyde, cellulose dialdehyde, hydrophilic and hydrophobic properties, cytotoxicity.

УДК 66.011

И. А. Шолдан, А. Б. Голованчиков, Ю. Л. Зотов

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА 1,2-ДИХЛОРЕТАНА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИСТОГО ВИНЛА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: irina.scholdan@yandex.ru

Осуществлено физическое и математическое моделирование технологического процесса термического пиролиза 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) с целью получения хлористого винила, согласно которому с помощью специального программного комплекса Fortran рассчитано изменение распределения температуры реакционной массы по всей длине радиантной камеры трубчатой печи беспламенного горения. Это позволяет проследить зависимость основных технологических показателей процесса пиролиза от температурного режима в верхней, средней и нижней зонах радиантной камеры печи.

Ключевые слова: моделирование, пиролиз, радиантная камера трубчатой печи, 1,2-ДХЭ, хлористый винил.

Целью работы является моделирование и создание алгоритма расчета процесса термического пиролиза 1,2-дихлорэтана в радиантной части трубчатой печи промышленного производства ОАО «Каустик».

Хлористый винил – один из самых востребованных мономеров химической и нефтехимической промышленности. На сегодняшний день объем его мирового производства превышает

37 млн тонн в год. До 98 % всего выпускаемого винилхлорида расходуется на получение ценного поливинилхлорида (ПВХ), незаменимого практически во всех отраслях промышленности полимерного материала [1].

Существуют различные способы получения хлористого винила. Наибольшее распространение в промышленности получил процесс термического разложения 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) [1].

На действующем производстве, реализованном на предприятии ОАО «Каустик», данный процесс осуществляется при давлении ≈ 1 МПа и температуре $450 \div 550$ °С. Конверсии ДХЭ за проход составляет $62 \div 65$ %.

Следует отметить, что проведение процесса крекинга в условиях повышенных температур приводит к увеличению содержания нежелательных примесей (аллен, метилацетилен, вирилацетилен, дивинил) в ВХ-ректификате [1]. Многочисленными исследованиями показано, что скорость и селективность процесса пиролиза определяется различными факторами: давлени-

ем, материалом и состоянием стенок реактора, чистотой используемого дихлорэтана, но важнейшим параметром при этом остается температура процесса, она не должна превышать $500 - 510$ °С [1].

Для оценки наиболее благоприятных условий протекания реакции, оптимизации степени конверсии дихлорэтана, обеспечения минимального количества побочных продуктов было осуществлено математическое моделирование процесса пиролиза ДХЭ. Теоретический расчет режимных параметров процесса был проведен при помощи программного комплекса Fortran [2].

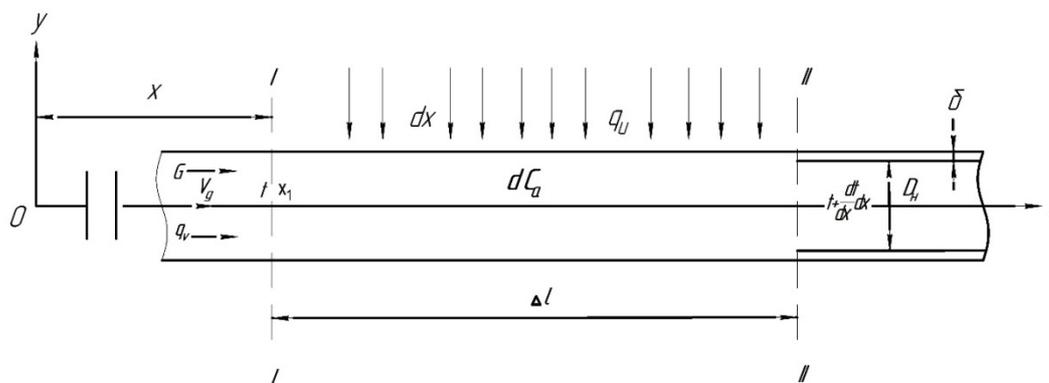


Рис. 1. Сечение радиантного змеевика

Выделим на длине радиантного змеевика (x) сечения I-I и II-II с расстояниями между ними dx и составим элементарный тепловой баланс

$$Gc_p t + q_u \pi(D_n - \delta)dx = Gc_p \left(t + \frac{dt}{dx} dx\right) + q_r q_v dC_a \quad (1)$$

где первые слагаемые в обеих частях уравнения дифференциального теплового баланса – приход и уход тепловой энергии с потоками реакционного газа; второе слагаемое в левой части – тепловой поток излучения от беспламенных горелок; второе слагаемое в правой части – уход тепловой энергии за счет эндотермической реакции; c_p – теплоемкость газа; t – температура входящего газа в сечении I-I (см. обозначения физических величин в таблице).

После алгебраических преобразований с учетом, что:

$$dC_a = \frac{v_r dx}{v_g}$$

$$Gc_p \frac{dt}{dx} dx = q_u \pi(D_n - \delta)dx - \frac{q_r q_v v_r dx}{v_g},$$

или

$$\frac{dt}{dx} = (q_u \pi(D_n - \delta) - \frac{q_r q_v v_r}{v_g}) / Gc_p, \quad (2)$$

численный вид которого, решенный относительно температуры при замене бесконечно малых на конечные интервалы по длине, например, $\Delta x = 1$ м, и $\Delta t = t_2 - t_1$ принимает вид:

$$t_2 = t_1 + \left[(q_u \pi(D_n - \delta) - \frac{3600 \cdot q_r q_v v_r}{v_g}) / Gc_p \right] \cdot \Delta x \quad (3)$$

Исходные и справочные данные и результаты расчетов представлены в таблице.

Исходные, справочные и расчетные данные процесса моделирования пиролиза 1,2-ДХЭ

№	Наименование параметра	Размерность	Обозначение	Величина
			в литературе	
1	2	3	4	5
Исходные и справочные [3] данные				
1	Объемный расход на входе в радиантную секцию	м ³ /час	q_v	4
2	Температура на входе в секцию	°С	t_n	180
3	Давление в секции	ата	p	1,037
4	Степень конверсии начальная на входе	–	$\chi_{ан}$	0,192
5	Рекомендуемая степень конверсии на выходе	–	$\chi_{ак}$	0,63
6	Длина трубы в радиантной секции	м	l_p	92
7	Наружный диаметр трубы	м	D_n	0,114
8	Толщина стенки трубы	м	δ	0,006
9	Молекулярная масса реакционного компонента	$\frac{кгА}{кмольА}$	M_a	98,96
10	Мольная доля реакционного компонента, в газе	–	doA	0,99
11	Тепловой эффект реакции	$\frac{кДж}{кмоль}$	q_i	73000
12	Тепловая мощность радиантной секции	$\frac{кДж}{час}$	Q	8650
13	Константа скорости реакции	c^{-1}	k_0	$8 \cdot 10^{10}$
14	Энергия активации	$\frac{Дж}{кмоль}$	E	$1,97 \cdot 10^5$
15	Мольная теплоемкость газа	$\frac{кДж}{кмольК}$	c_m	93,53
16	Универсальная газовая постоянная	$\frac{Дж}{кмольК}$	R	8314
17	Интервал разбиения по длине на каждой итерации расчетов	м	Δl	1
Расчетные параметры (постоянные)				
1	Плотность газа на входе	$кг/м^3$	ρ_g	2,66
2	Начальная концентрация газа на входе	$\frac{кмольА}{м^3}$	C_{a0}	$2,69 \cdot 10^{-2}$
3	Удельная теплоемкость газа	$\frac{кмоль}{кг \cdot ^\circ C}$	c_p	0,945
4	Поверхность теплопередачи трубы	$м^2$	F_p	31,2
5	Удельная мощность радиантных горелок	$\frac{кВт}{м^2}$	q_u	$7,7 \cdot 10^{-2}$
6	Начальная концентрация реагирующего компонента на входе	$\frac{кмольА}{м^3}$	$C_{ан}$	$2,17 \cdot 10^{-2}$
7	Конечная концентрация реагирующего компонента на выходе	$\frac{кмольА}{м^3}$	$C_{ак}$	$9,95 \cdot 10^{-3}$
8	Внутренний диаметр трубы	м	d_e	0,102
9	Начальная объемная производительность реакционного газа	$м^3/с$	$q_{vн}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$
10	Тепловая мощность радиантной части на длине итерации Δl	$\frac{кДж}{час}$	Δq_u	$2,75 \cdot 10^{-2}$

Зависимости температуры реакционных газов в трубе и конверсии ДХЭ по длине радиантного змеевика представлены на рис. 2.

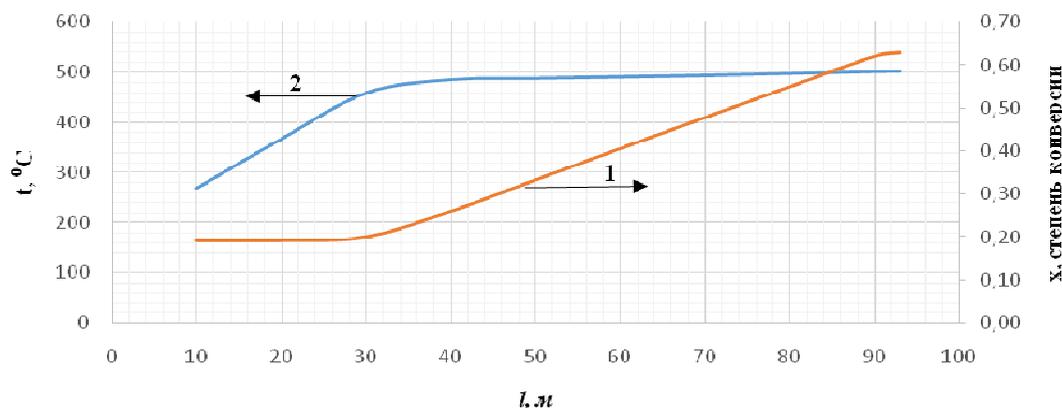


Рис. 2. Изменение конверсии ДХЭ (1) и температуры (2) реакционной массы по длине радиантного змеевика

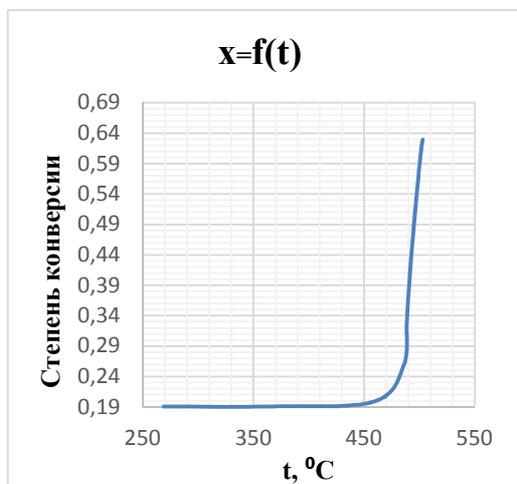


Рис. 3. Зависимость степени конверсии от температуры

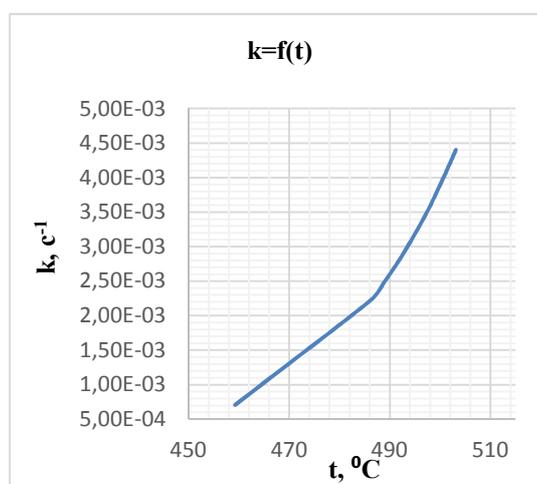


Рис. 4. Зависимость константы скорости температуры реакции от температуры

Анализ результатов моделирования показал:

1. Конверсия ДХЭ заметно возрастает, начиная с $t = 450$ °С, затем интенсивно растет, достигая значения 0,63 на выходе из радиантной камеры печи (рис. 3);

2. Константа скорости при этом быстро растет, следовательно, в температурном интервале 485 – 505 °С реакция протекает с максимальной скоростью (рис. 4).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Флид, М. Р. Винилхлорид: химия и технология. В 2-х кн. Кн. 1 / М. Р. Флид. – Москва : Калвис, 2008. – 584 с.

2. Кафаров, В. В. Математическое моделирование основных процессов химических производств / В. В. Кафаров, М. Б. Глебов. – Москва : Высшая школа, 1991. – 400 с.

3. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов / А. Г. Касаткин. – 10-е изд., доработ. – Москва : Альянс, 2004. – 753 с.

REFERENZES

1. The fleed, M. R. vinyl Chloride: chemistry and technology. in 2 vol. KN. 1 / M. R. Fleed. – Moscow :Kalvis, 2008. 584 p.

2. Kafarov, V. V. Mathematical modeling of basic processes of chemical production / V. V. Kafarov, M. B. Glebov. – Moscow : Higher school, 1991. – 400 p.

3. Kasatkin A. G. Basic processes and apparatuses of chemical technology: textbook for universities / A. G. Kasatkin. – 10th ed. drabot. – Moscow : Alliance, 2004. – 753 p.

I. A. Sholdan, A. B. Golovanchikov, I. L. Zotov

MODELING OF PROCESS OF THERMAL PYROLYSIS OF 1,2-DICHLOROETHANE WITH THE AIM OF OBTAINING VINYL CHLORIDE

Volgograd State Technical University

Abstract. The modeling of technological process of thermal pyrolysis of 1,2-dichloroethane (EDC) with the aim of obtaining vinyl chloride was carried, according to which, with the help of special software Fortran the calculated change of temperature distribution of the reaction mass throughout the length of the radiant chamber of a tubular furnace flameless combustion. It allows to trace the dependence of the basic technological parameters of pyrolysis process temperature in the upper, middle and lower zones of the radiant chamber of the furnace.

Keywords: modeling, pyrolysis, chamber radiant tube furnace, 1,2-EDC, vinyl chloride.

УДК 678.01

*В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков, Д. А. Крюкова, О. И. Чернова***ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ,
СОДЕРЖАЩИХ МИКРОВОЛОКНИСТЫЙ АЛЮМОСИЛИКАТНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ****Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета**

E-mail: geminy-i@mail.ru

Создание материалов, способных работать в условиях высокотемпературного потока, является актуальной задачей в ракетной, авиационной и морской промышленности. Для повышения эффективности работы таких материалов используют микроволокнистые наполнители, создающие «сетку», повышающую эрозионную стойкость материала. В работе исследовалось влияние различных форм каолина на физико-механические и огнетеплозащитные свойства эластомерных композиций. Установлено, что при использовании каолинового волокна наблюдается эффект микроармирования, способствующий повышению прочности коксового слоя и огнетеплозащитных характеристик композиции.

Ключевые слова: эластомеры, ТЗМ, наполнители, каолин, каолиновое волокно, огнетеплостойкость.

Введение

Эластомерные изделия широко применяются в производстве авиационно-космической и ракетной техники. Температурные пределы практического использования таких изделий во многом определяются их стойкостью к действию высоких температур. Поэтому важной задачей является повышение термостойкости эластомерных материалов [1].

Данная проблема решается путем использования микроволокнистых наполнителей, образующих «сетку», повышающую эрозионную стойкость материала. К таким наполнителям относятся каолиновое, базальтовое, углеродное и другие волокна.

Эффективность теплозащитных материалов (ТЗМ) на основе каучуков определяется комплексом эндотермических физико-химических превращений компонентов и их термодеструкцией, пиролизом, с последующим вдувом пиролизных газов в коксовый слой и поверхностную зону, а также процессами изменения химической структуры материала – вспучиванием, порообразованием, коксованием. Совокупность физико-химических и структурных превращений в материале, а также низкая тепло- и теплопроводность ТЗМ на основе многокомпонентных резин, обеспечивает эффективное выполнение функции теплозащиты [2].

В настоящее время большое внимание уделяется разработке ТЗМ сравнительно низкой плотности. Эти работы ведутся в двух направлениях: получение пористых материалов с применением порообразователей различной природы; использование легких наполнителей,

главным образом, фенолформальдегидных, стеклянных, кремнеземных и других микросфер и волокнистых наполнителей [3].

Следует отметить, что материалы первого типа значительно уступают вторым по способности противостоять высокотемпературному нагреву.

Целью работы является исследование влияния каолиновой ваты на огнетеплостойкость эластомерных материалов на основе этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ-40 в сравнении с широко известным минеральным наполнителем – каолином.

Каолин представляет собой гидратированный силикат алюминия ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) [4] и относится к филлосиликатным минералам [5].

Введение в эластомерные композиции волокнистых наполнителей обычно приводит к двум взаимоисключающим результатам: снижению физико-механических показателей и резкому увеличению стойкости полимерного материала к эрозионному уносу. Поэтому важной задачей является оптимизация комплекса характеристик создаваемого материала.

Микроволокнистые наполнители наиболее перспективны в повышении эрозионной стойкости материалов. Главным достоинством теплозащитных материалов, содержащих такой наполнитель, являются низкая теплопроводность и сравнительно незначительное аккумулярование тепла [6].

Среди теплоизоляционных материалов заслуженное место занимает минеральная вата, которая широко используется как в гражданском, так и в частном строительстве. Одним из

утеплителей, производимых с использованием минеральных материалов, является каолиновая вата [7]. Она относится к штапельным стекляным волокнам. Данных по применению каолинового волокна в эластомерных композициях практически нет, поэтому более подробное исследование его влияния на огнетеплостойкость

композиционных полимерных материалов представляется интересным.

Объектом исследования являются вулканизаты на основе этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ-40 с серной вулканизирующей группой [8], содержащие каолин и каолиновое волокно, размером 0,1–0,5 мм. Содержание исследуемых наполнителей представлено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание каолина и каолинового волокна в исследуемых композициях

Ингредиент	Масс.ч на 100 масс частей каучука						
	Контр.	1	2	3	4	5	6
Каолин / Каолиновое волокно	–	3,00	5,00	7,00	10,00	12,00	15,00

Таблица 2

Физико-механические свойства вулканизатов

Показатель	Контр.	1	2	3	4	5	6
Каолиновое волокно							
Условная прочность при растяжении (f_p), МПа	14,71	13,26	13,04	12,80	13,76	13,37	12,20
Относительное удлинение при разрыве (ϵ), %	550	535	440	520	530	540	490
Относительное остаточное удлинение после разрыва (ϵ_o), %	21	24	24	20	20	24	28
Каолин							
Условная прочность при растяжении (f_p), МПа	14,71	13,23	13,54	13,60	14,51	14,24	12,43
Относительное удлинение при разрыве (ϵ), %	550	540	570	525	522	500	500
Относительное остаточное удлинение после разрыва (ϵ_o), %	21	28	28	32	35	28	24

Исследования показали (табл. 2), что введение в состав резиновых смесей каолиновых наполнителей позволяет сохранить физико-механические свойства на заданном уровне. Однако наблюдается незначительное уменьшение прочностных свойств резин, содержащих каолиновое волокно.

Для оценки влияния используемого напол-

нителя на теплозащитные характеристики материала определялась зависимость температуры на необогреваемой поверхности образца от содержания наполнителя при фиксированном времени воздействия времени воздействия открытого пламени плазматрона. На поверхности образца диаметром 100 мм и толщиной 10 мм создавалась температура порядка 2000 °С.

Таблица 3

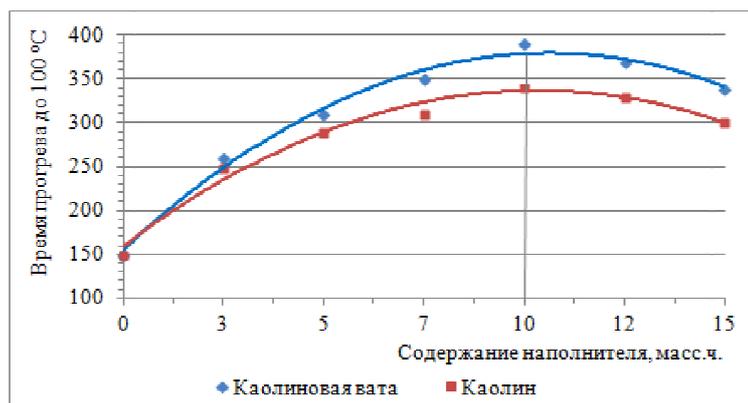
Огнетеплозащитные свойства вулканизатов

Показатель	Контр.	1	2	3	4	5	6
Каолиновое волокно							
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С, с	150	260	310	350	390	370	340
Потеря массы, %	40,08	30,15	30,38	29,35	30,42	31,01	31,35
Скорость линейного горения, мм/мин.	202,7	250,0	227,3	107,1	83,3	97,4	100,0
Каолин							
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С, с	150	250	290	310	340	330	300
Потеря массы, %	40,08	20,00	21,60	19,40	16,22	20,03	15,16
Скорость линейного горения, мм/мин.	202,7	202,7	136,4	121,0	111,9	105,4	102,7

Введение каолинового волокна приводит к увеличению огнестойкости, которую оценивали по скорости линейного горения (ГОСТ 28157-89). Как видно из табл. 3, по мере увеличения дозировки каолинового волокна скорость линейного горения уменьшается с 250,0 мм/мин для образца с 3 масс. ч. исследуемого наполнителя до 83,3 мм/мин. при вводе 10 масс. ч., что почти в 2,5 раза меньше скорости линейного

горения контрольного образца (202,7 мм/мин.). Во время проведения испытаний образцов, содержащих каолиновое волокно, наблюдалось образование плотного и стойкого к пламени кокса, защищающего образцы от горения.

Теплостойкость оценивалась по времени прогрева необогреваемой поверхности образцов до 100 °С. Результаты испытаний представлены на рисунке и в табл. 3.



Зависимость времени прогрева до 100 °С от содержания наполнителя

Как видно из данных, представленных на рисунке, введение в состав резиновых смесей каолинового волокна повышает теплостойкость. Зависимость теплостойкости от содержания каолинового волокна носит экстремальный характер. Наиболее теплостойким является материал, содержащий 10 масс. ч. каолинового волокна: время прогрева – 390 с, что в 2,6 раз больше, по сравнению с контрольным образцом (150 с).

Композиции, содержащие каолин, по теплозащитным свойствам уступают аналогам с каолиновым волокном.

Повышение огнетеплозащитных характеристик эластомерной композиции при введении каолинового волокна может быть объяснено эффектом микроармирования в коксовом слое, обусловленного хорошей контактной зоной между частицами волокна и полимера и равномерным их распределением в полимерной матрице.

Выводы

Введение в состав эластомерных теплозащитных материалов каолинового волокна позволяет повысить их эффективность – увеличивается время прогрева необогреваемой поверхности образца, снижается скорость линейного горения, при сохранении заданного уровня физико-механических, реометрических и техноло-

гических характеристик. Наличие каолинового волокна способствует повышению прочности коксового слоя, что положительно влияет на огнетеплостойкость ТЗМ. Композиции, содержащие каолин, по своим свойствам уступают аналогам, содержащим каолиновое волокно.

Таким образом, каолиновое волокно может использоваться для создания теплозащитных эластомерных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Каблов, В. Ф. Влияние наполнителя перлит на теплостойкость резин на основе этиленпропилендиенового каучука / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 3; URL: www.scienceeducation.ru/109-9370.
2. Лифанов, В. С. Моделирование поведения огнестойких эластомерных материалов с микродисперсным карбидом кремния при воздействии высокотемпературных тепловых потоков / В. С. Лифанов, В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 1. – С. 1–8.
3. Каблов, В. Ф. Исследование влияния наполнителей на теплофизические и теплозащитные свойства эластомерных композиций / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, С. В. Лапин, В. Г. Кочетков, А. Г. Лапина // Известия ВолГГУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4 (183) / ВолГГУ. – Волгоград, 2016. – С. 100–104.
4. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие : пер. с англ. под ред. П. Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
5. Функциональные наполнители для пластмасс. [Электронный ресурс] – Электрон. дан. – СПб.: НОТ, 2010. – 462 с. –

Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/4294> – Загл. с экрана.

6. Стрелов, К. К. Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. – М.: «Металлургия» Изд. 3. – 1978. – 376 с.

7. Утеплитель каолиновая вата и ее характеристики [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://diskmag.ru/utepliteli/kaolinovaya-vata.html>, свободный. – Загл. с экрана.

8. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты : под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. – М.: Техинформ, 2012. – 744 с.

REFERENCES

1. Kablov V.F., Novopol'tseva O.M., Kochetkov V.G. Vliyaniye napolnitelya perlit na teplostojkost' rezin na osnove ehhtilenpropilendienovogo kauchuka // Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya. – 2013. – № 3; URL: www.scienceeducation.ru/109-9370.

2. Lifanov V.S., Kablov V.F., Novopol'tseva O.M., Kochetkov V.G. Modelirovaniye povedeniya ognestojkih ehlastomernykh materialov s mikrodispersnym karbidom kremniya pri

vozdeystvii vysokotemperaturnykh teplovykh potokov // Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya – 2014 – №1 – s. 1 – 8.

3. Kablov V.F., Novopol'tseva O.M., Lapin S.V., Kochetkov V.G., Lapina A.G. Issledovaniye vliyaniya napolnitelej na teplofizicheskie i teplozashchitnye svoystva ehlastomernykh kompozitsij // Izvestiya VolgGTU – 2016. – № 4 (183). – S. 100 – 104.

4. Napolniteli dlya polimernykh kompozitsionnykh materialov: spravochnoe posobie / Per. s angl. pod red. P.G. Babaevskogo. – М.: Himiya, – 1981. – 736 s.

5. Funktsional'nye napolniteli dlya plastmass. [EHlektronnyy resurs] – EHlektron. dan. – SPb.: NOT, 2010. – 462 s. – Rezhim dostupa: <http://e.lanbook.com/book/4294> – Zagl. s ehkrana.

6. Strelov K.K., Mamykin P.S. Tehnologiya ogneuporov М.: "Metallurgiya" Izd. 3. – 1978. – 376 s.

7. Uteplitel' kaolinovaya vata i ee harakteristiki [EHlektronnyy resurs] / Rezhim dostupa: <http://diskmag.ru/utepliteli/kaolinovaya-vata.html>, svobodnyj. – Zagl. s ehkrana.

8. Bol'shoj spravochnik rezinshchika. CH.1. Kauchuki i ingredienty / pod red. Reznichenko S.V., Morozova YU.L. – М.: Tekhinform, 2012. – 744 s.

V. F. Kablov, O. M. Novopol'tseva, V. G. Kochetkov, D. A. Kryukova, O. I. Chernova

INVESTIGATION OF THERMAL PROTECTIVE MATERIALS, CONTAINING MICROFIBER ALUMOSILICATE FILLER

Volzhsky Polytechnical Institute (branch) VSTU

Abstract. The creation materials capable to operating under conditions of high-temperature flow are urgent task in the rocket, aviation and marine industries. To improve the performance of such materials is used microfiber fillers which create "grid" that increases the erosion resistance of the material. The influence of different forms of kaolin on the physicommechanical and fireproof properties of elastomeric compositions was studied in the work. It was found that when using kaolin fiber, the effect of micro-reinforcement is observed, which contributes to the increase in the strength of the coke layer and the fireproofing characteristics of the composition.

Keywords: elastomers, TPM, fillers, kaolin, kaolin fiber, fire resistance.

CONTENTS

Part I. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MONOMERS

<i>Novakov I.A., Orlinson B.S., Saveliev E.N., Brunilin R.V., Potayonkova E.A., Volkova E.V., Tarakanov D. P.</i> CAGE DIAMINES – PERSPECTIVE MONOMERS FOR POLYCONDENSATION POLYMERS.....	7
<i>Rakhimov A.I., Kameneva I.Y.</i> SPECIALTY OF DIFLUOROCARBOXILATION FOR TIO-URACYL COMPOUNDS.....	16
<i>Rakhimov A.I., Miroshnichenko A.V., Vostrikova O.V.</i> SPECIFIC POLYFLUOROALKYLATION PHTNOLS BY POLYFLUOROCHLOROSULFITES.....	20
<i>Babkin V.A., Andreev D. S., Tarasov E.A., Fedunov R.G., Lebedev N.G., Zaikov G.E., Rakhimov A.I., Rakhimova N.A.</i> QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF 1,12-BENZPERYLENE, 2,3-BENZPERYLENE AND PERILENE IN THE FRAMEWORK OF THE MOLECULAR NONLINEAR GRAPHEN MODEL BY MNDO METHOD.....	21
<i>Popov Y.V., Korchagina T.K., Lobasenko V.S., Kassova T.Y.</i> SYNTHESIS OF BIOLOGICALLY ACTIVE HETEROCYCLIC COMPOUNDS CONTAINING THE DIPHENYLOXIDE FRAGMENT.....	28
<i>Popov Yu.V., Korchagina T.K., Lobosenko V.S., Sinyuk M.V.</i> SYNTHESIS OF N-SUBSTITUYED AMIDRAZONES, CONTAINING DIPHENYLOXIDE FRAGMENT.....	31
<i>Popov Yu.V., Latyshova S.E., Panov A.O., Pletneva M.Yu.</i> STUDY OF HYDROGENATION OF BENZONITRILE OVER A SUPPORTED NICKEL CATALYST.....	34
<i>Popov Yu.V., Latyshova S.E., Panov A.O., Pletneva M.Yu.</i> GAS-PHASE HYDROGENATION OF CARBONITRILES OVER A SUPPORTED NICKEL CATALYST.....	38
<i>Babkin V.A., Andreev D. S., Ignatov A.V., Ovcharova V.A., Pristanskov A.A., Rakhimov A.I., Rakhimova N.A.</i> POTENTIAL SURFACE OF INTERACTION OF PROTON AND CATIONIC POLYMERIZATION MONOMER 1-METHYLENE-4-VINYLCYCLOHEXANE.....	43
<i>Babkin V.A., Andreev D. S., Ignatov A.V., Knyazev A.P., Krutilin A.A., Rakhimov A.I., Rakhimova N.A., Zaikov G.E.</i> POTENTIAL SURFACE OF INTERACTION OF METHYLETHYL ALUMINUM CHLORIDE AQUA-COMPLEX WITH P-ETILSTYRENE.....	47
<i>Filimonova Z.A., Lyashchenko A.K.</i> DIELECTRIC PERMITTIVITY AND RELAXATION OF POTASSIUM AND SODIUM NITRATE SOLUTIONS IN FORMAMIDE.....	54
<i>Popov Y.V., Korchagina T.K., Lobasenko V.S., Anikeeva S.V.</i> SYNTHESIS OF NEW SUBSTITUTED ESTERS OF N-3 ACID PHENOXYPHENYL.....	62
 Part II. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF POLYMERS	
<i>Mednikov S.V., Tuzhikov O.O., Olshanskiy O.V.</i> CHEMICAL CORROSION OF ELASTOMERIC MATERIALS UNDER CONDITIONS OF PLANE STRESS STATE AS A PHASE TRANSITION.....	65
<i>Kablov V.F., Keibal N.A., Bondarenko S.N., Huzhayarov D.N., Tsybulko N.O., Mescheryakov A. V.</i> RECEIVING CARBON FIBERS FOR POLYMERIC MATERIALS BY METHOD OF PYROLYSIS OF POLYVINYL-ALCOHOL FIBRES.....	70

<i>Tuzhikov O.O., Gadzhiev R.B., Buravov B.A., Botchkarev E.S., Arisova V.N., Tuzhikov O.I.</i>	
INFLUENCE OF TEMPERATURE SYNTHESIS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES SILICATES OF TRANSITION METALS.....	75
<i>Zotov Yu. L., Zapravdina D. M., Vershigora G.K., Ezhova K.A.</i>	
COMPOSITION OF STEARIC ACID SALTS WITH SYNERGY EFFECTON HEAT STABILIZATION FOR POLYVINYL CHLORIDE.....	83
<i>Zotov Yu.L., Zapravdina D.M., Zotova N.Yu.</i>	
MULTIFUNCTIONAL ADDITIVES BASED ON GLYCERIN FOR PROCESSING PVC IN PLASTICS.....	86
<i>Zotov Yu.L., Frolova A.S., Gubanov A.N.</i>	
AEROBIC CATALYTIC OXIDATION OF HEXADECANFOR THE PRODUCTION OF MULTIFUNCTIONAL ADDITIVES FOR PROCESSING POLYVINYL CHLORIDE.....	90
<i>Chernyshova E.B., Zhuravleva V.A., Konnova E.A., Stepanov G.V., Berezin A.S., Tuzhikov O.I., Kryukov A.E., Smirnova N.V.</i>	
HYDROPHILIC-HYDROPHOBIC BIOFILMS ON CHITOSANE.....	94
<i>Sholdan I.A., Golovanchikov A.B., Zotov I.L.</i>	
MODELING OF PROCESS OF THERMAL PYROLYSIS OF 1,2-DICHLOROETHANE WITH THE AIM OF OBTAINING VINYL CHLORIDE.....	98
<i>Kablov V.F., Novopoltseva O.M., Kochetkov V.G., Kryukova D.A., Chernova O.I.</i>	
INVESTIGATION OF THERMAL PROTECTIVE MATERIALS, CONTINING MICROFIBER ALUMOSILICATE FILLER.....	102

Редактор
В. В. Свитачева

Компьютерная верстка:
Е. В. Макарова

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77–61113 от 19 марта 2015 г.
Федеральной службы по надзору в сфере связи, информационных технологий
и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Адрес редакции и издателя: 400005, г. Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28.
Волгоградский государственный технический университет (ВолГТУ)
Телефон: гл. редактор – (8442) 24-80-00
E-mail: president@vstu.ru

Темплан 2017 г. Поз. № 14ж. Подписано в печать 15.05.2017 г. Формат 60 x 84 1/8.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл.-печ. л. 12,55. Уч.-изд. л. 12,22.
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.