

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИЗВЕСТИЯ

ВОЛГОГРАДСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

Серия

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Выпуск 11

№ 19(122) Межвузовский сборник научных статей 2013
Издается с января 2004 г.



Волгоград
2013

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

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

Главный редактор сборника «Известия ВолгГТУ»
академик РАН *И. А. Новаков*

Редакционная коллегия серии: ректор ВолгГТУ, академик РАН *И. А. Новаков* (главный редактор);
д-р хим. наук проф. *Ю. В. Попов* (зам. главного редактора);
д-р хим. наук проф. *Г. Д. Бахтина*;
д-р хим. наук проф. *Л. Н. Бутенко*;
д-р хим. наук проф. *Г. М. Бутов*;
д-р хим. наук проф. *В. В. Дербишер*;
д-р техн. наук проф. *В. Ф. Желтобрюхов*;
д-р хим. наук проф. *Ю. Л. Зотов*;
д-р техн. наук проф. *В. Ф. Каблов*;
д-р хим. наук проф. *В. А. Навроцкий*;
д-р хим. наук проф. *А. В. Навроцкий*;
д-р хим. наук доцент *М. Б. Навроцкий*;
д-р хим. наук проф. *Б. С. Орлинсон*;
д-р хим. наук проф. *С. С. Радченко*;
д-р хим. наук проф. *А. И. Рахимов*;
д-р хим. наук проф. *О. И. Тужиков*;
д-р хим. наук проф. *В. В. Чапуркин*;
д-р хим. наук проф. *В. Е. Шишкин*;
канд. техн. наук доцент *Е. А. Зауэр* (ответственный секретарь).

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. № 19(122) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – 128 с. – (Сер. «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 11).

ISBN 978–5–9948–1315–7

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

Ил. 47. Табл. 25. Библиогр.: 355 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

I. ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

- Гейсман А. Н., Новиков М. С.*
Ненуклеозидные ингибиторы обратной транскриптазы
диарильной структуры: подходы к молекулярному конструированию
и химическому синтезу (обзор)..... 5

II. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

- Бурмистров В. В., Бутов Г. М.*
Синтез и химические свойства
1-изоцианатометил-3,5-диметиладамантана..... 25
- Мохов В. М., Бутов Г. М.*
Реакция 1,3-дегидроадамантана с азидом водорода..... 30
- Мохов В. М., Попов Ю. В., Чан Буй Фук*
Гидрирование связи C=N водородом в присутствии коллоидного никеля..... 32
- Мохов В. М., Попов Ю. В., Танкабекян Н. А.*
О взаимодействии 2-амино-2-адамантанкарбонитрила с аминами..... 35
- Мохов В. М., Попов Ю. В., Танкабекян Н. А.*
Восстановительное децианирование
2-диалкиламиноадамантан-2-карбонитрилов..... 38
- Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Савельев Е. Н., Потаенкова Е. А., Шилин А. К.*
Способ получения N-(2-гетероциклоалкил-1-илэтил)адамантан-2-аминов.... 41
- Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Савельев Е. Н., Потаенкова Е. А., Шилин А. К.*
Исследование процесса алкилирования аминометиладамантана
хлоргидратом 1-(2-хлорэтил)пиперидина..... 44
- Зауэр Е. А.*
Прогнозирование энтальпий образования полициклических
ароматических углеводородов в конденсированном состоянии..... 47
- Савин Г. А., Савина Е. Г.*
2-Гептил-2-гидроксиметил-1,3-пропандиол в синтезе новых аналогов
фосфатидных кислот..... 49
- Кудашев С. В., Арисова В. Н., Даниленко Т. И., Желтобрюхов В. Ф.,
Тужиков О. О.*
Органофилизация Na⁺-монтмориллонита полифторалкиловыми эфирами
фталевой кислоты..... 54

III. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

- Ле Тхи Доан Чанг, Шулевич Ю. В., Навроцкий А. В., Новаков И. А.*
Молекулярно-массовые характеристики
поли - N,N-диметил-N-этил-N-метакрилоилоксиэтиламмоний бромида,
полученного матричной полимеризацией в мицеллярном растворе
додецилсульфата натрия..... 61
- Кришталь Е. Г., Кришталь С. Г., Дрябина С. С., Навроцкий А. В.*
Модификация натриевого монтмориллонита блок-сополимерами
на основе катионных полиэлектролитов..... 67
- Климов В. В., Брюзгин Е. В., Дворецкая О. В., Бологова Е. И., Навроцкий А. В.,
Новаков И. А.*
Получение высокогидрофобных полимерных покрытий
на поверхности алюминия..... 71
- Чапуркин В. В., Медведев В. П., Мурзин А. В.*
Исследование особенностей отверждения гидроксилсодержащего
олигомерного каучука NISSO PB G-3000..... 77

<i>Кудашев С. В., Арисова В. Н., Даниленко Т. И., Желтобрюхов В. Ф., Тужиков О. О.</i>	
Модификация лавсановых нитей 1,1,5-тригидроперфторпентанолом-1.....	81
<i>Кудашев С. В., Урманцев У. Р., Табаев Б. В., Арисова В. Н., Даниленко Т. И., Желтобрюхов В. Ф.</i>	
Влияние 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 на структуру и свойства пленок полиэтилентерефталата.....	86
<i>Седелкин В. М., Потехина Л. Н., Чиркова О. А., Суркова А. Н., Машкова Д. А.</i>	
Реологические и оптические свойства формовочных полимерных растворов, приготовленных из диацетатов целлюлозы, модифицированных парами водно-органической смеси.....	90
<i>Рылкова М. В., Коваленко Г. М., Бокова Е. С.</i>	
Волокнисто-пористые композиционные материалы, модифицированные интерполимерными комплексами.....	95
<i>Рахимова Н. А., Рахимов А. И., Марышев А. Ю., Желтобрюхов В. Ф.</i>	
Особенности окислительной функционализации изотактического полипропилена в <i>o</i> -ксилоле.....	100
<i>Рахимова Н. А., Рахимов А. И., Петросян Э. В., Авилова В. С., Марышев А. Ю., Желтобрюхов В. Ф.</i>	
Структурные особенности полифторалкилированного функционально замещенного изотактического полипропилена.....	102
<i>Лапшина С. В.</i>	
Анализ деформации волокнистого наполнителя при получении композитного материала.....	105
<i>Новаков И. А., Радченко С. С., Озерин А. С., Манойлина О. А., Колесниченко Е. В.</i>	
Изучение реологических свойств полимер-коллоидных комплексов в процессе их образования методом динамического механического анализа.....	109
<i>Новаков И. А., Озерин А. С., Радченко С. С., Манойлина О. А., Колесниченко Е. В.</i>	
Закономерности образования заряженных частиц хлорида серебра и взаимодействие их с полимерами в водных растворах.....	113
<i>Пучков А. Ф., Спиридонова М. П., Лапин С. В.</i>	
Свойства тройного расплава ϵ -капролактама-IPPD-салициловая кислота.....	117
<i>Пучков А. Ф., Спиридонова М. П., Лапин С. В.</i>	
Влияние дисперсности оксида цинка в расплаве ϵ -капролактама с N-изопропил - N-фенил-п-фенилендиамином на термоокислительную стойкость эластомеров.....	119
Авторский указатель.....	123
К сведению авторов.....	125

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 615.281.8:547.854.4

*А. Н. Гейсман, М. С. Новиков***НЕНУКЛЕОЗИДНЫЕ ИНГИБИТОРЫ ОБРАТНОЙ ТРАНСКРИПТАЗЫ
ДИАРИЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ: ПОДХОДЫ К МОЛЕКУЛЯРНОМУ
КОНСТРУИРОВАНИЮ И ХИМИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ (ОБЗОР)****Волгоградский государственный медицинский университет**

E-mail: geisman-1@mail.ru

Обратная транскриптаза – ключевой фермент в репродуктивном цикле ВИЧ, которая служит мишенью для воздействия различных классов антиретровирусных агентов, среди которых наиболее разнообразными по структуре являются нуклеозидные ингибиторы, входящие во многие схемы терапии ВИЧ-инфекции.

В обзоре рассматриваются методы, используемые для дизайна новых нуклеозидных ингибиторов обратной транскриптазы, содержащих два ароматических фрагмента, а также методы получения диарильных фармакофоров данных соединений.

Ключевые слова: ВИЧ, обратная транскриптаза, нуклеозидные ингибиторы, производные бензофенона, диарильовые эфиры, производные урацила, производные пиримидинона.

Введение

Согласно последним данным Всемирной организации здравоохранения, СПИД унес жизни более 30 млн человек по всему миру, и в настоящее время около 34 млн человек имеют подтвержденный статус ВИЧ-инфицированных [1]. ВИЧ-инфекция остается одной из ведущих медико-социальных проблем мирового масштаба в связи с отсутствием средств фармакотерапии, способных полностью останавливать ее течение и подавлять развитие оппортунистических заболеваний (пневмоцистная пневмония, саркома Капоши, лимфома Беркитта), а также из-за колоссальных затрат на высокоактивную антиретровирусную терапию (ВААРТ), предупреждение и выявление новых случаев инфицирования [2].

Одним из критических этапов в репликации ВИЧ является обратная транскрипция, в связи с этим фермент обратной транскриптазы (РНК-зависимая ДНК-полимераза) является важнейшей точкой приложения антиретровирусных препаратов. Обратная транскриптаза (ОТ) является полифункциональным ферментом, катализирующим несколько ключевых процессов в репродукции вируса: РНК-зависимую ДНК-полимеризацию, приводящую к образованию комплекса вирусной РНК и минус-цепи ДНК,

удаление РНК из образовавшегося комплекса под действием РНК-зной активности, и ДНК-зависимая ДНК-полимеризация, приводящая к образованию комплиментарной цепи ДНК, которая транслочируется в ядро клетки в виде кольцевого ДНК-провируса и под действием вирусной интегразы сливается с клеточной ДНК [3].

Существующие в настоящее время стратегии разработки новых ННИОТ предусматривают использование принципов медицинской химии, таких как биоизостеризм, молекулярная гибридизация, дизайн структурных аналогов активных соединений путем замены ядра молекулы (scaffold hopping) и фрагмент-ориентированная разработка ЛС, а также методов молекулярного моделирования [4]. На основе данных подходов разрабатываются методы химического синтеза антиретровирусных агентов, описанных в настоящем обзоре.

**Химиотерапевтические агенты,
направленные на подавление функций ОТ**

ВААРТ предусматривает использование комбинации трех или более активных агентов, оказывающих воздействие на репродукцию ВИЧ по двум и более механизмам. Основу высокоактивной антиретровирусной терапии (ВААРТ)

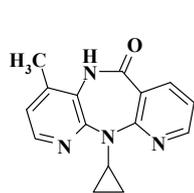
составляют нуклеозидные ингибиторы обратной транскриптазы (НИОТ), которые по структуре аналогичны природным нуклеозидам, а функционально могут быть либо конкурентными ингибиторами, либо альтернативными субстратами обратной транскриптазы. В настоящее время для клинического применения одобрено несколько препаратов данной группы: азидотимидин (зидовудин), залцитабин, диданозин, эмтрицитабин и другие [5]. Ближким к НИОТ по действию является пирофосфатный аналог фоскарнет, образующий комплекс с ОТ, связанной с вирусной ДНК, и тем самым блокирующий дальнейшее включение нуклеотидов в растущую цепь ДНК [6].

Многие ниот, являясь ингибиторами митохондриальной полимеразы γ , блокируют синтез митохондриальной днк [5; 7]. Помимо этого, фосфорилированные формы НИОТ способны ингибировать клеточные тимидинкиназы и, как следствие, ингибировать репликацию митохондриальной ДНК за счет уменьшения пула тимидинтрифосфата [8; 9]. С данными обстоятельствами связаны тяжелые побочные эффекты ниот, такие как анемия [10], а также липоатрофия [11], миопатия [12] и кардиомиопатия [13; 14]. Применение фоскарнета также осложняется проблемами с его фармакокинетическим профилем [15].

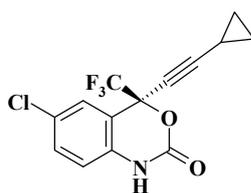
В настоящее время идентифицированы несколько других классов соединений, блокирующих функции ОТ. Ингибиторы РНК-зной активности ОТ представляют собой группу соединений, способных к хелатированию ионов магния, необходимых для гидролиза фосфодиэфирной связи в матричной вирусной РНК, или обладающих другими механизмами действия.

Примерами веществ данного класса являются туюплицин [16], производные пиримидинолкарбоновых кислот [17], производные нафтиридона (МК-3) [18] и другие. Нуклеотид-конкурирующие ингибиторы ОТ представляют собой еще один новый класс антиретровирусных соединений, механизм действия которых заключается в препятствии входу нового нуклеотида в активный сайт обратной транскриптазы и, как следствие, замедлению синтеза вирусной ДНК. Среди представителей данной группы идентифицированы производные индолопиридонов (INDOPY) [19; 20] и 4-диметиламино-6-винилпиримидина (ДАВП) [21]. Практическое применение веществ данного класса существенно осложняется возникновением специфических мутаций устойчивости [19].

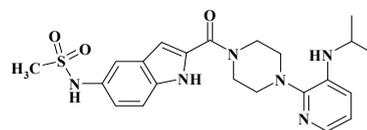
Ненуклеозидные ингибиторы обратной транскриптазы (ННИОТ) являются ключевыми компонентами ВААРТ. Они обладают большей специфичностью и меньшей токсичностью, чем альтернативные компоненты терапии – ингибиторы протеазы (ИП) [22] и, в отличие от НИОТ, не требуют внутриклеточной модификации для проявления активности. ННИОТ инактивируют обратную транскриптазу по принципу аллостерического ингибирования, взаимодействуя с определенным сайтом фермента, расположенным в р66-субъединице на расстоянии около 10 Å от ДНК-полимеразного сайта и получившим название ННИОТ-связывающего кармана [23; 24]. Этот сайт формируется 18 аминокислотными остатками, из которых 16 входят в состав большой субъединицы фермента, а 2 оставшиеся – малой. На сегодняшний день лицензированы пять препаратов данного класса: невирапин, эфавиренц, делавирдин, этравирин и рилпивирин [25].



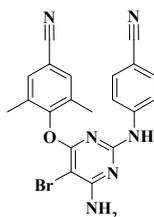
Невирапин



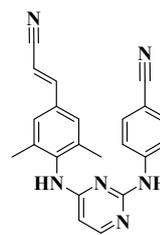
Эфавиренц



Делавирдин



Этравирин



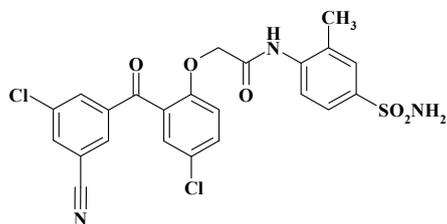
Рилпивирин

В связи со структурным разнообразием ННИОТ, для них описаны несколько моделей взаимодействия с ферментом [26; 27]. Ингибиторы первого поколения (невирапин, эфавиренц, делавердин и другие) обладают жестким структурным каркасом, приобретая в аллостерическом сайте фермента бабочкоподобную конформацию. Ограничение конформационной свободы не позволяет подобным структурам адаптироваться к изменениям аминокислотного состава аллостерического сайта, приводящим к потере стэкинг-взаимодействий ингибитора с ферментом (мутации Y181C и Y188L), вносящим стерическое затруднение для связывания ННИОТ (мутация L100I и G190A) или стабилизирующими закрытую форму ННИОТ-связывающего сайта (мутация K103N) [27; 28].

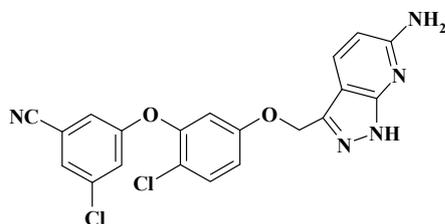
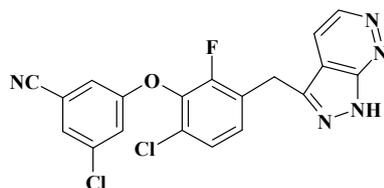
Используемые в практике ННИОТ второго поколения, относящиеся к группе диарилпиримидинов (ДАПИ), примерами которых являются этравирин и рилпивирин, связываются с ферментом в подковообразной конформации [27]. На связывание молекул этравирина и рилпивирина в аллостерическом сайте обратной транскриптазы оказывают меньшее влияние взаимодействия с остатками Y188 и Y181, в связи с чем их активность практически не изменяется при возникновении этих мутаций. В случае мутации K103N, закрывающей вход в гидрофобный карман для ингибиторов первого поколения, ингибиторы группы ДАПИ благодаря их уникальной способности к репозиционированию и реориентации в аллостерическом сайте демонстрируют активность в наномолярном диапазоне концентраций [29]. Данные обстоятельства способствуют увеличению активности ДАПИ в отношении многих мутантных изолятов, резистентным к конформационно жестким ингибиторам. Так, появление мутации K103N приводит к уменьшению активности более чем в 42 раза в случае невирапина и в 32,5 раза в

случае эфавиренца, в то время как при использовании этравирина и рилпивирина противовирусная активность изменялась крайне незначительно. В случае испытания на двойном мутантном изоляте K103N/Y181C активность вышеуказанных ДАПИ уменьшалась приблизительно в два-три раза, а активность невирапина и эфавиренца – в 41,8 и 36,5 раза, соответственно [30]. Однако несмотря на благоприятный профиль резистентности по отношению к мутациям, сопряженным с использованием ННИОТ первого поколения, мутации в других кодонах, в частности, двойная замена E138K/M184I, а также замена тирозина в положении 181 на изолейцин или валин, существенно ослабляют активность данных ингибиторов в экспериментах *in vivo* и *in vitro* [30–32]. В комбинации E138K/M184I роль замены глутаминовой кислоты в положении 138 на лизин сводится к уменьшению аффинности ингибитора к ОТ вследствие расширения гидрофобного кармана из-за разрушения солевого мостика между остатками K101 и E138 [32; 33]; а мутация M184I приводит к изменению трехмерной структуры ННИОТ-связывающего кармана. Помимо этого, последние исследования выявили новый тип мутаций в домене «сустав» субъединицы р66, приводящих к устойчивости как к НИОТ, так и к ННИОТ первого и второго поколений [34].

В настоящее время в качестве альтернативы производным ДАПИ на стадии доклинических исследований находятся несколько ННИОТ, содержащие в своей структуре диарильный фрагмент. К ним относятся аналоги бензофенона (GW678248) [35; 36] и диарильных эфиров – производные пиразоло[3,4-*b*]пиридина (МК-4965) [37] и пиразоло[3,4-*c*]пиридазина [38]. Особенностью данных структур является активность в отношении широкого спектра мутантных форм ВИЧ-1 и высокие индексы селективности.

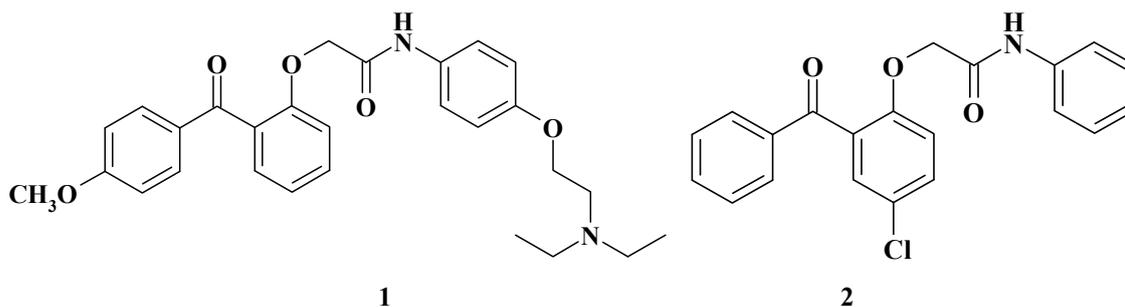


GW678248

Пиразоло[3,4-*b*]пиридин (МК-4965)Пиразоло[3,4-*c*]пиридазин

Производные бензофенона и родственных структур

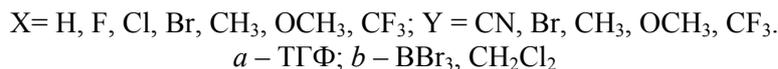
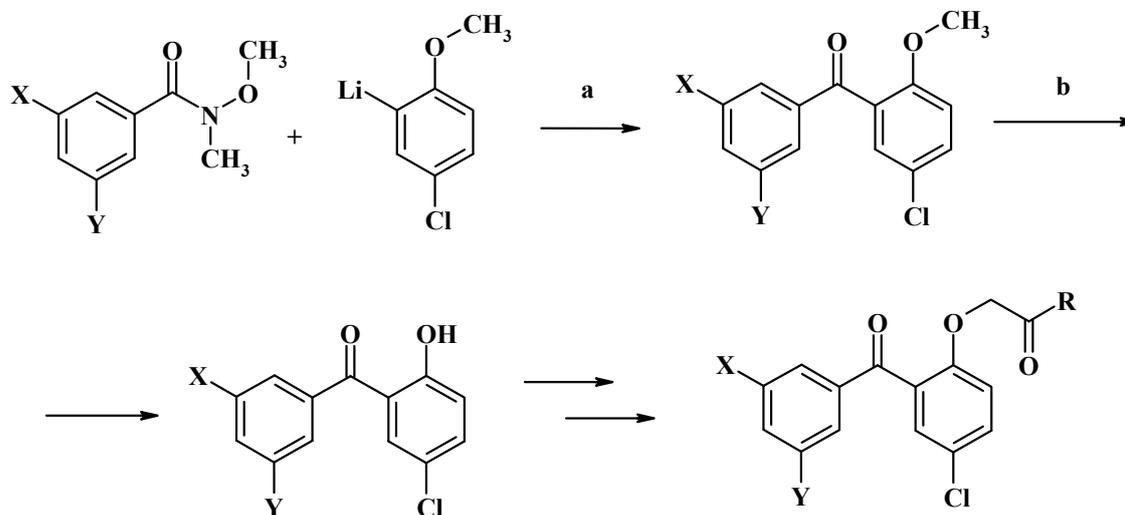
Разработка НИИОТ диарильного типа стартовала в 1995 году, когда путем широкомасштабного скрининга библиотеки структур «Glaxo» было выявлено ацетанилидное производное бензофенона (1), проявившее слабую активность в испытании на ВИЧ-1-инфицированных МТ-4 клетках ($ИК_{50} = 0,44 \mu\text{г/мл}$, $ЦК_{50} = 5 \mu\text{г/мл}$).



Основой химического синтеза бензофенонового фармакофора явилось взаимодействие амидов Вайнреба, полученных действием N,N-диметилгидроксиламина на соответствующие бензоилхлориды, и литиированного *para*-хлоранизола. Полученные метоксипроизводные дей-

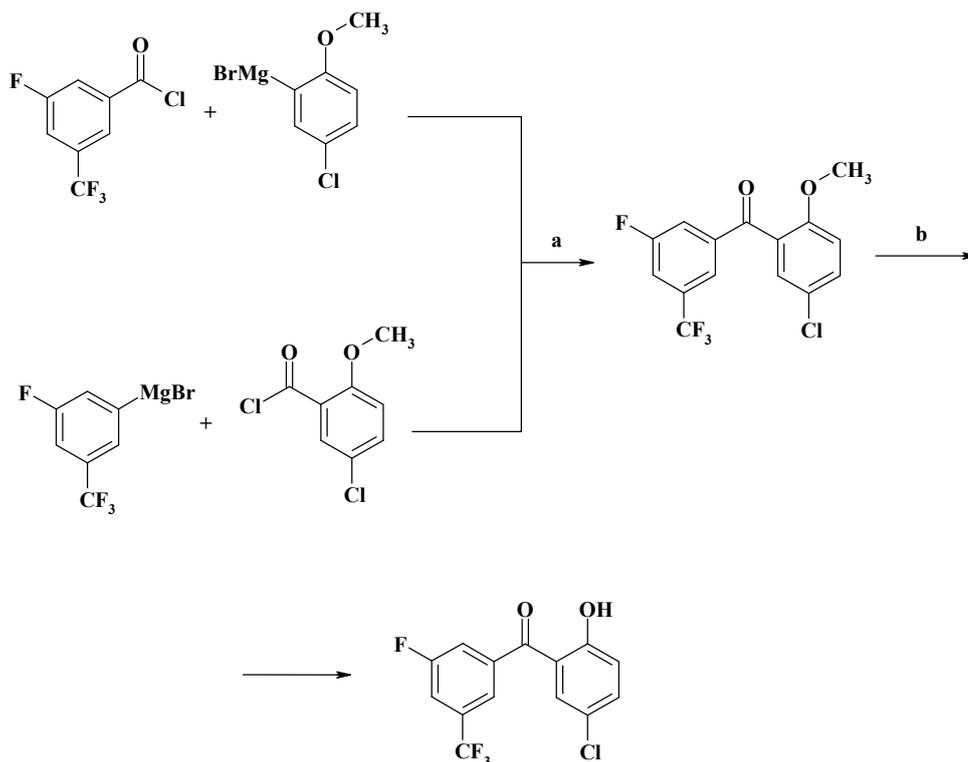
Путем модификации структуры соединения 1 был получен ряд соединений, обладающих выраженным противовирусным действием. Из них наибольшую активность в культуре инфицированных клеток МТ-4 по совокупности исследованных показателей проявил 2-(2-бензоил-4-хлорфенокси)-N-фенилацетамид (2), ингибирующий репродукцию вируса в концентрации $ИК_{50} = 0,0004 \mu\text{г/мл}$.

ствием трибромиды бора переводили в соответствующие *ortho*-бензоилфенолы, которые в несколько этапов функционализировали по фенольному гидроксилу с формированием ацетанилидного фрагмента [36]:



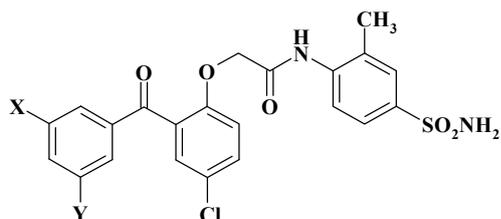
Впоследствии данный метод был усовершенствован Вангом и соавторами, применявшими вместо литиевых производных реагенты Гриньяра, которые подвергали непосредствен-

ной конденсации с хлорангидридами ароматических карбоновых кислот в присутствии бис[2-(N,N-диметиламино)этилового] эфира [39]:



a – бис[2-(*N,N*-диметиламино)этиловый] эфир, ТГФ, 80 %; *b* – MeSO₃H, 95 %.

Последующая оптимизация структуры производных бензофенона привела к целой серии высокоэффективных ННИОТ с благоприятными профилями резистентности. Полученные соединения были сравнимы с эфавиренцем по активности в отношении дикого типа ВИЧ-1, а также показали активность в отношении 16 из 20 использованных мутантных форм вируса на уровне <10 нМ. Интересно отметить, что данные вещества оказались более сильными ингибиторами репродукции двойных мутантных изолятов, таких как K103N/Y181C, K103N/P225H и K103N/G190A, чем эфавиренц [40]. В ходе дальнейших исследований было получено целое семейство модифицированных аналогов соединения **2**, содержащих в *орто*-положении феноламиногруппы метильный заместитель, отвечающий за метаболическую стабильность (**3a-g**).



3a-g

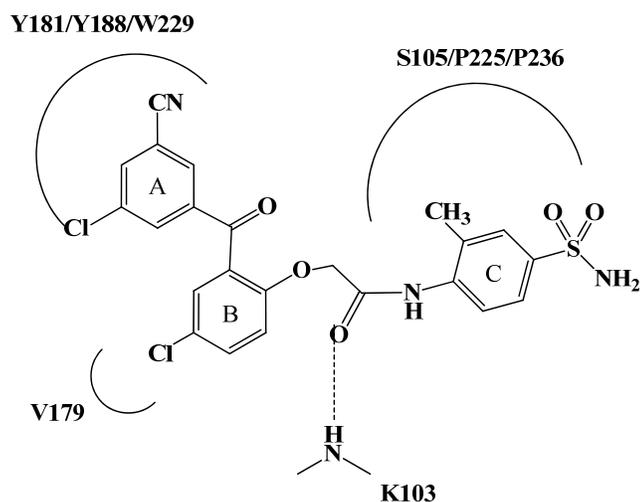
X = H, F, Cl, Br, CH₃, OCH₃, CF₃; Y = CN, Br, CH₃, OCH₃, CF₃.

Соединения ряда **3a-g** исследовались на наличие ингибирующей активности в отношении цитопатического эффекта, индуцированного ДТ ВИЧ-1 в культуре клеток МТ-4 и HeLa, а также в отношении цитопатического действия мутантных штаммов ВИЧ (K103N и Y181C) в культуре клеток HeLa. Лидерами по активности оказались соединения **3a** (X = CH₃, Y = CN) и **3b** (X = Cl, Y = CN). Данные вещества превосходили эфавиренц по активности в отношении ДТ ВИЧ-1 (ИК₅₀ = 0,5 нМ) и мутанта K103N (ИК₅₀ равны 0,9 нМ и 1,0 нМ, соответственно) в клеточной культуре HeLa и были сравнимы с ними по активности в отношении изолятов Y181C и V106A. Соединение **3b** (**GW678248**) характеризовалось большим периодом полувыведения в связи с заменой метильной группой на атом хлора, что приводило к замедлению метаболической трансформации ингибитора [35; 36].

Молекулярное моделирование полученных структур в аллостерический сайт ОТ позволило выявить ключевые взаимодействия между ингибитором бензофеноновой группы и ферментом. Арильный цикл А (бензоильный фрагмент), расположенный на дне гидрофобного кармана, отвечает за стэкинг-взаимодействия с остатками Y181 и Y188 (π-стэкинг), а также Ван-дер-Ваальсовы контакты с остатками W229,

L234 и F227. Введение заместителей в *мета*-положения цикла А положительно сказывается на противовирусной активности в связи с формированием дополнительных взаимодействий с остатками L100, W229 и F227 с одновременным ослаблением взаимодействия с часто мутирующим остатком Y181 за счет изменения его пространственного расположения. Центральный арильный цикл В создает необходимое расстояние между фрагментами А и С и является ответственным за конформационную адаптивность ингибитора в целом. Заместитель в данном фрагменте (атом хлора) вступает в гидрофобное взаимодействие с остатком V179 ОТ ВИЧ. Цикл С (замещенный анилиновый или гетероциклический фрагмент) расположен на выходе из гидрофобного кармана. Гидрофильные заместители в данном фрагмен-

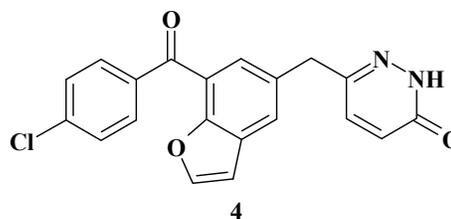
те располагаются в тоннеле, образованном остатками S105, P225 и P236, и способны увеличивать способность ингибитора к сольватации. Карбонильная группа линкерного участка, соединяющего циклы В и С, участвует в формировании водородной связи с остатком K103 в комплексе с диким типом фермента, а также формирует аналогичное взаимодействие с остатком N103 в комплексе с соответствующей мутантной ОТ, что необходимо для проявления активности в отношении последней. Особенностью ННИОТ ряда **3a-g** явилось также наличие внутримолекулярной водородной связи между атомом азота оксиацетамидного мостика и бензофеноновой карбонильной группой, что способствует поддержанию необходимого расположения ННИОТ в аллостерическом сайте (см. рисунок) [41].



Модель взаимодействия бензофенонового ННИОТ с ОТ ВИЧ-1

Дальнейшая эволюция концепции бензофеноновых ННИОТ проходила по пути изменения состава мостика между ароматической и гетероциклической частями ингибитора.

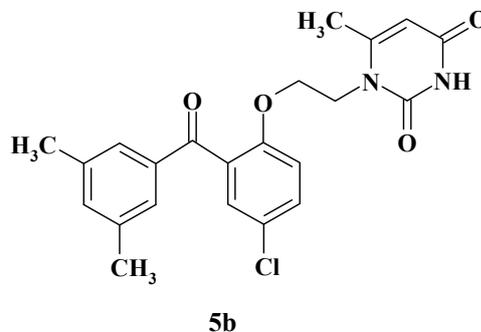
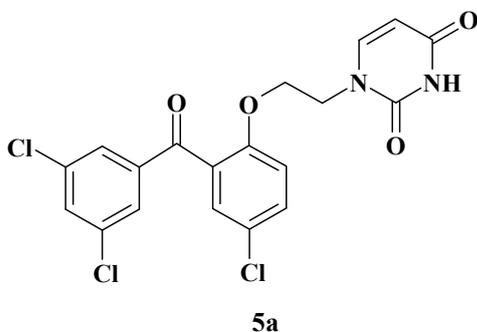
Было обнаружено, что некоторые аналоги бензофенона, в которых диароматический фрагмент связан с гетероциклическим остатком посредством более короткого метиленового мостика, также обладают выраженной анти-ВИЧ активностью как в клеточной культуре, так и на изолированной ОТ. Так, производное пиридазин-3(2*H*)-она (**4**) угнетало на 50 % репродукцию ДТ ВИЧ-1 в концентрации 0,08 μM , а значение ИК_{50} в испытании на ферменте для данного вещества составило 0,4 μM [42].



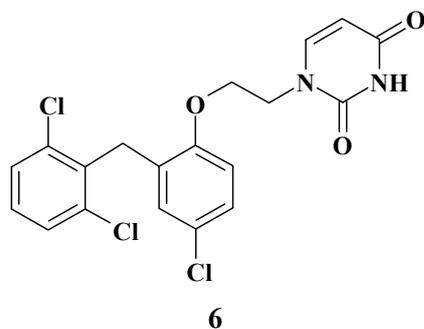
Высокоактивные ННИОТ были обнаружены среди 1-[2-(бензоил)фенокс]этилпроизводных урацила. Синтез веществ данного ряда осуществлялся путем функционализации производных 2-гидроксибензофенона дибромэтаном и последующим взаимодействием полученных 2-[2-(бензоил)фенокс]этилбромидов с силилпроизводными урацила в условиях мо-

дифицированного метода Гилберта-Джонсона. Наилучшими профилями резистентности обладали соединения **5a** и **5b**, ингибирующие репродукцию дикого типа вируса в культуре клеток СЕМ в концентрациях 18 нМ и 20 нМ,

а мутанта K103N/Y181C – в концентрациях 1,13 мМ и 4,09 мМ, соответственно. Интересной особенностью данных структур явилась полная утрата активности в отношении изолята V106A [43].

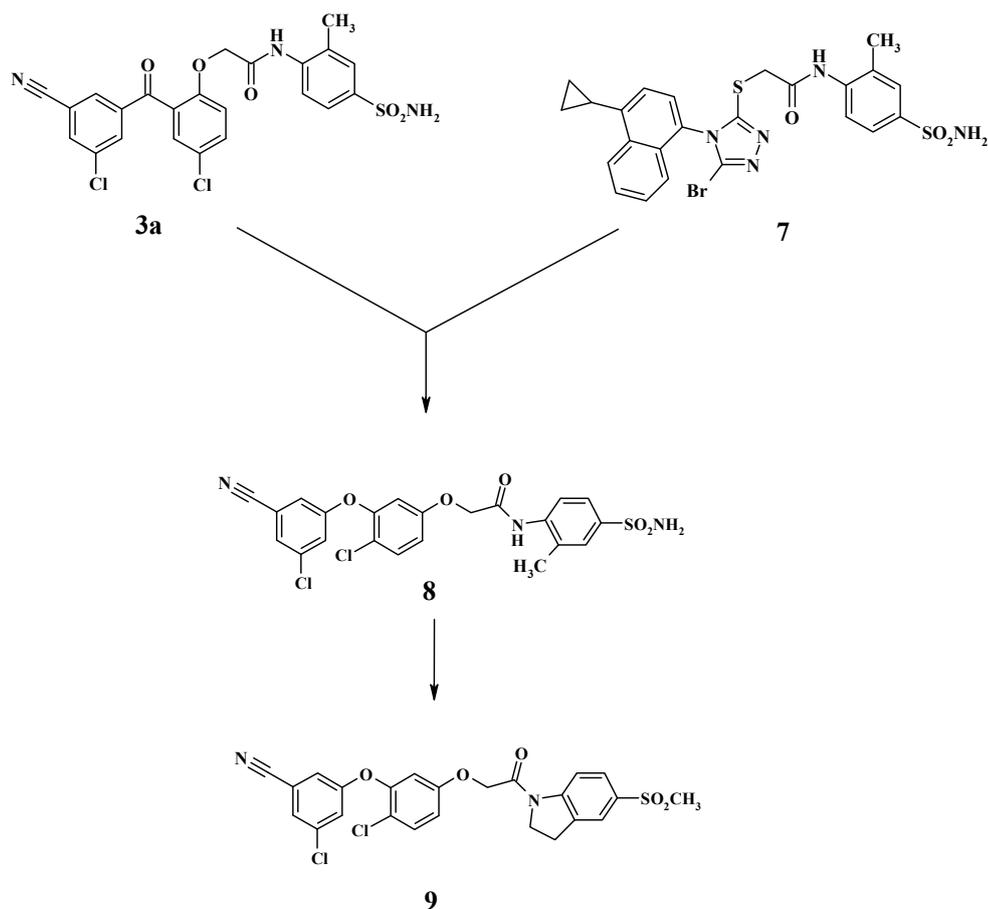


Аналоги веществ ряда **5**, содержащие в качестве линкера между циклами А и В метиленовую группу, проявили менее выраженную антивирусную активность. Данный факт, по-видимому, связан с изменением оптимального значения двугранного угла между ароматическими ядрами. Наивысшей активностью среди дизамещенных по кольцу А соединений обладало 2,6-дихлорпроизводное (**6**, ИК₅₀ = 0,31 мМ; ИС = 158,1) [42]. Активность снижалась и при восстановлении карбонильного мостика до спиртовой группы [43].



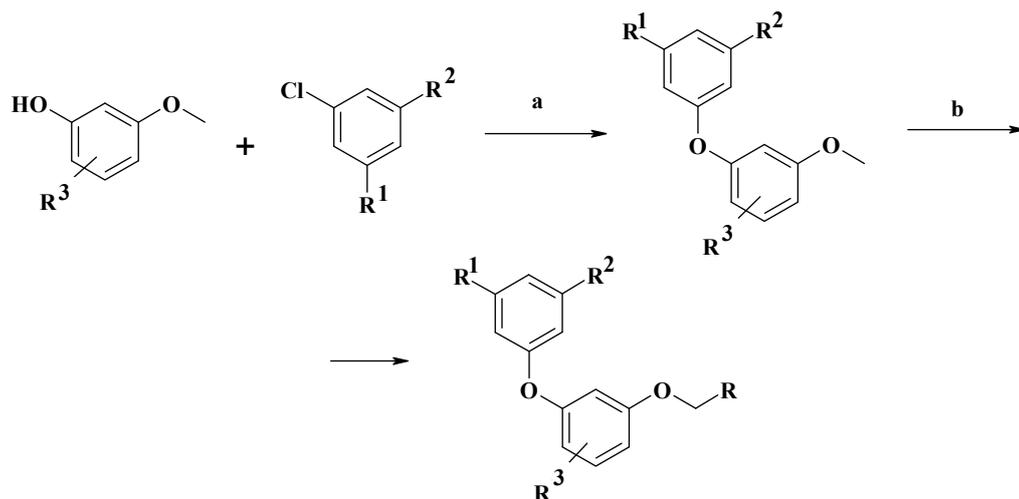
Производные диарилловых эфиров

Опасения о возможных побочных эффектах бензофенонового фрагмента, таких как фотосенсибилизация [44], а также предположения о недостаточной структурной гибкости бензофенонового фармакофора стали толчком к поиску альтернатив данному диарильному фрагменту. Применение концепции «scaffold hopping» с использованием в качестве структур-прототипов бензофеноновых ННИОТ и N-замещенных ароматических производных триазола (**7**) [45] привело к созданию ряда ароматических ацетамидов, содержащих диарилэфирный фрагмент (**8**). Ввиду метаболической нестабильности, ведущей к образованию токсичных метаболитов, ацетамидный фрагмент был заменен на изостеричный ему остаток индазола, что привело к созданию ингибитора **9**, обладающего активностью на наномолярном уровне:



Синтез данного ряда структур основывался на взаимодействии *meta*-метоксифенолов и замещенных хлорбензолов с последующим деблокированием алкильной защиты и функцио-

нализацией фенольного гидроксила соответствующими 2-хлорацетанилидами или гетероциклическими производными, содержащими галогенилметильную группу:

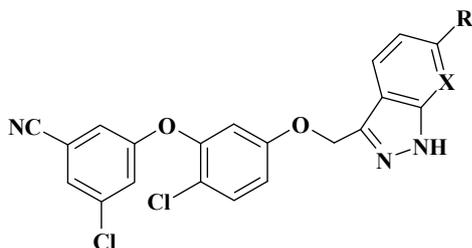


$a - K_2CO_3, NMP; b - 1) BBr_3, CH_2Cl_2; 2) NaH, X-CH_2-R, DMF.$

Низкая растворимость и плохая биодоступность, продемонстрированные соединением **9** в соответствующих экспериментах, явились пред-

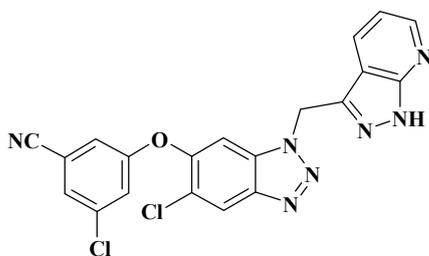
посылками дальнейшей модификации гетероциклического фрагмента и поиска альтернативы для оксиацетамидного мостика. Наилучшим

оказалось введение индазольного фрагмента, способного к образованию двух водородных связей с аминокислотным остатком K103. Мостиком, соединяющим диарилэфирный и ароматический фрагменты, служила оксиметильная группа. Данная модификация позволила получить соединение **10a**, обладавшее ИК₉₅, равное 22,57 нМ (культура клеток МТ-4), и сохранявшее активность в отношении большинства клинически значимых мутантных изолятов. К сожалению, оральная биодоступность соединения в эксперименте оказалась невысокой и не превышала 10 % [46].

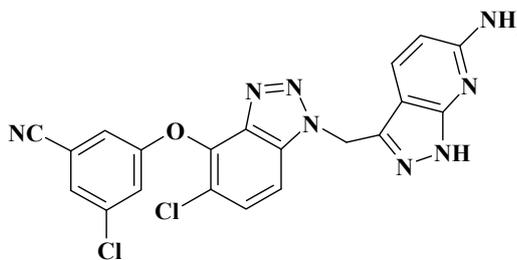


10a (X=CH, R=H); **10b** (X=N, R=H);
10c (X=N, R=NH₂).

Замена индазольного фрагмента на более гидрофильный пиразоло[3,4-*b*]пиридиновый с дальнейшей функционализацией последнего путем введения аминогруппы привела к созданию соединений, имевших значения ИК₉₅, рав-

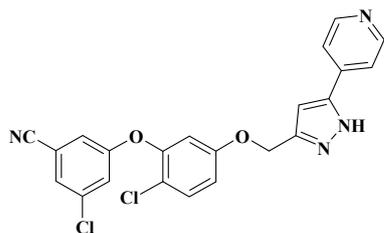


11a



11b

Изостерическая замена 1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридина на фрагмент 5-замещенного 1*H*-пиразола привела к серии соединений, высокоактивных в отношении изолированной ОТ ВИЧ-1. К сожалению, активность производных данного



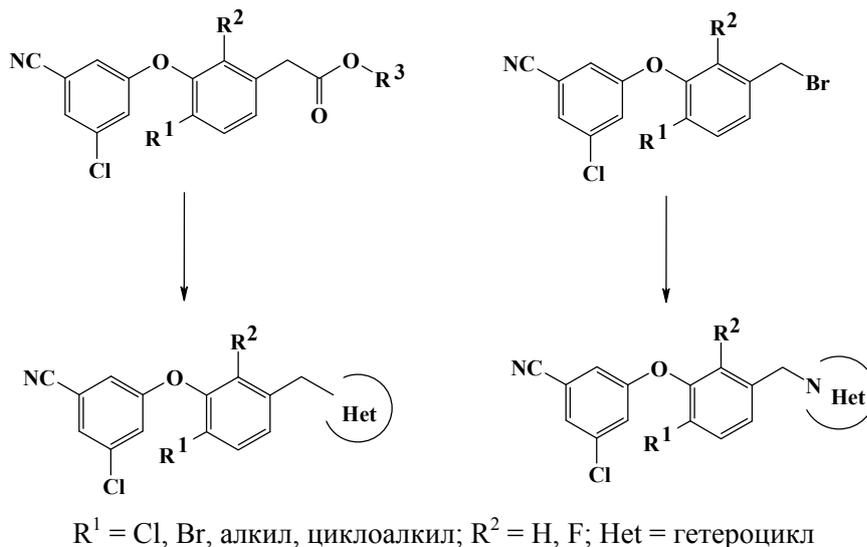
12

ные 10,3 нМ (**10b**) и 8,4 нМ (**10c**) в клеточной культуре МТ-4 в присутствии 10 % фетальной бычьей сыворотки, соответственно. Соединение **10c** (МК-4965) выгодно отличалось от аналогов (**10a-b**) по растворимости в воде [37].

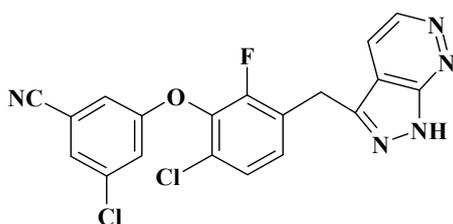
Анализ взаимодействия соединений **10b** и **10c** с аллостерическим сайтом фермента показал, что существует некоторое различие в конформациях оксиметиленового линкера данных ингибиторов. Аннелирование дополнительного 1*H*-1,2,3-триазолового цикла к кольцу В позволило закрепить взаимное расположение фрагментов, характерное для вышеуказанных соединений. Данная модификация основывалась на предположении, что введение стерического затруднения будет способствовать уменьшению степени окислительного расщепления оксиметиленового мостика. Помимо этого предполагалось, что введение дополнительного азотсодержащего гетероцикла в структуру соединений ряда **10** могло бы способствовать улучшению их фармакокинетического профиля. Конформационно фиксированный аналог производного **10b** проявил активность в отношении ДТ ВИЧ-1 на субмикромольном уровне в культуре лимфоцитов МТ-4 (**11a**, ИК₉₅ = 693 нМ), в то время как аналог соединения **10c** был более чем на два порядка более активным (соединение **11b**, ИК₉₅ = 3 нМ) [47].

ряда резко уменьшалась в испытании на клеточной культуре. Лидер серии (**12**) имел значение ИК₉₅, равное 25 нМ в культуре клеток МТ-4 [48].

Замена оксиметильного мостика на метиленовый фрагмент привела к получению ряда структур, высокоактивных в отношении ОТ ВИЧ. Реализация данной концепции базировалась на использовании замещенных 3-феноксибензилбромидов и эфиров 3-феноксиуксусных кислот. Данные синтоны позволили получить соединения, содержащие диарилэфирный фрагмент у атомов углерода или азота:

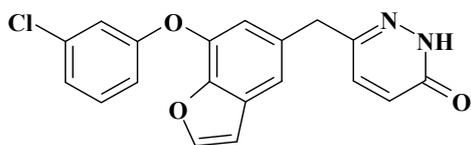


Среди гетероциклических основ наиболее благоприятными оказались остатки аннелированных пиразолов и пиридазинона, реализующие двухточечное взаимодействие за счет образования водородных связей с амидной группой аминокислотного остатка К103. Так, производное пира-золо[3,4-с]пиридазина (**13**) ингибировало дикий и мутантные изоляты ВИЧ-1 в наномолярных концентрациях, при этом профиль резистентности данного вещества оказался благоприятнее, чем у эфавиренца и этравирина. Наиболее существенное влияние на активность отмечалось лишь в случае сочетания мутаций G190 и Y188 [38].



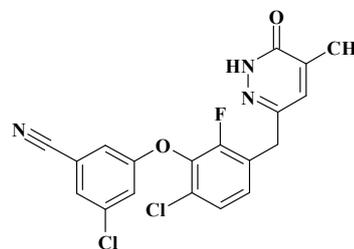
13

Соединение **14** угнетало на 50 % активность ОТ ДТ ВИЧ-1 в концентрации 1,0 μM , то есть было почти в восемь раз активнее соответствующего бензофуранового аналога (**4**). Однако ингибирующее влияние бензофурановых производных **4** и **14** на систему цитохрома P450 (изоформа CYP3A4) сделало их неперспективными для клинического использования.



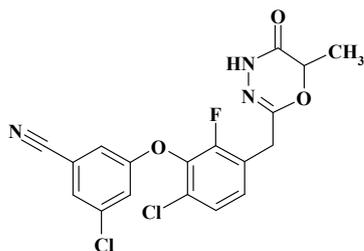
14

Удаление фуранового цикла из ядра В в сочетании с введением дополнительных атомов галогенов в данный фрагмент привело к соединениям, демонстрировавшим анти-ВИЧ активность на наномолярном уровне, что может быть связано с оптимизацией взаимного расположения циклов А и В и, как следствие, с улучшением взаимодействия дистального цикла А с ароматическими аминокислотными остатками фермента. Введение дополнительных заместителей в *meta*-положения цикла А позволило достичь наномолярного уровня активности в отношении ВИЧ-1 (соединение **15**) [49]. Производное 6-метил-4H-1,3,4-оксадиазин-5(6H)-она (**16**) также обладало высокой активностью в отношении ВИЧ-1 в клеточной культуре ($\text{ИК}_{50} = 5 \text{ нМ}$) и сохраняло активность на наномолярном уровне в отношении мутантного изолята К103N/Y181С ($\text{ИК}_{50} = 34 \text{ нМ}$). К сожалению, данное вещество оказалось мощным ингибитором цитохрома P450 (изоформа CYP3A4, $\text{ИК}_{50} = 0,27 \mu\text{M}$) [50].



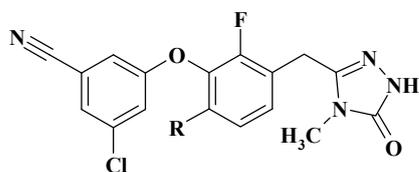
15

Среди производных пятичленных гетероциклов заслуживают внимание аналоги триазолонна (**17**). Данная группа веществ показала стабильность к микросомальному окислению *in vitro*. Важным преимуществом производных триа-



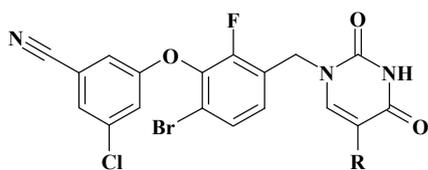
16

золинона по отношению к их пиридазиновым аналогам оказалась лучшая водорастворимость и, как следствие, высокая биодоступность. Соединения показали активность в наномолярном диапазоне концентраций [50].



17 R = Cl, Br, CH₃, C₂H₅, цикло-C₃H₅.

В качестве основы для конструирования новых потенциальных антиретровирусных агентов Свини и соавторами был использован фармакофор 3-(2-бром-6-фторфенокси)-5-хлорбензонитрила, который функционировался различными гетероциклическим фрагментами. Наиболее благоприятным фармакологическим профилем обладали производные урацила (**18a**), тимина (**18b**) и 5-хлорурацила (**18c**).

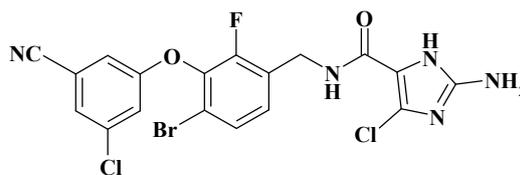


18a (R = H); 18b (R = CH₃); 18c (R = Cl).

Данные соединения проявляли сходную антиретровирусную активность и ингибировали репродукцию вируса на 50 % в культуре клеток МТ-4 в концентрациях ИК₅₀ = 1 нМ (**18a** и **18b**) и 2 нМ (**18c**). Кроме того, полученные ингибиторы угнетали репродукцию двойной мутантной формы вируса K103N/Y181C на 50 % в наномолярных концентрациях. Несмотря на великолепные антиретровирусные характеристики, биодоступность производного **18b**, отобранного для исследования фармакокинетических параметров, составила лишь 10 % [51].

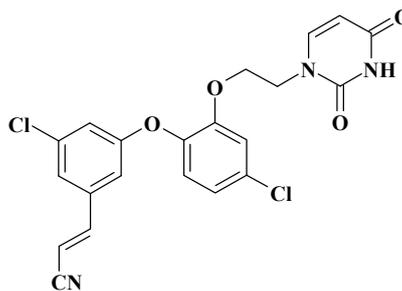
П. Чонгом и соавторами с целью получения структур, не способных давать при биотрансформации анилиновые метаболиты, была предложена альтернативная концепция поиска вы-

сокоактивных ННИОТ, заключающаяся в соединении диарилэфирного и гетероциклического фрагмента с помощью метиламинокарбонильного мостика, изомерного оксиацетамидному линкеру. Полученные структуры проявили выраженную активность в отношении дикого типа ВИЧ и важнейших мутантных изолятов. Лидер серии (**19**) ингибировал на 50 % репродукцию вируса в культуре клеток в концентрации 0,5 нМ и проявлял активность в отношении изолятов K103N, Y181C и Y188L на том же уровне [52].



19

Аналоги производных бензофенона, содержащие диарилэфирный фрагмент, связанный оксиэтильным мостиком с фрагментом урацила, проявляли активность в отношении ВИЧ-1 на наномолярном уровне, однако уступали эфавиренцу как в отношении дикого, так и мутантных изолятов вируса. Единственным веществом ряда, превзошедшим по антивирусному потенциалу в отношении дикого типа ВИЧ-1 эфавиренц и рилпивирин, стало соединение **20**, ингибировавшее репродукцию ВИЧ-1 в пиколярной концентрации (ИК₅₀ = 0,000055 μМ, ЦК₅₀ = 10 μМ). Введение циановинильного фрагмента базировалось на концепции фрагмент-ориентированного поиска, основанного на сходстве цикла А в вышеуказанном ингибиторе и рилпивирине. Роль данного заместителя сводится к формированию Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий с остатками Y188, F227, L234 и в особенности с высококонсервативным остатком W229. Однако вопреки ожиданиям для данного циановинилпроизводного было отмечено падение активности в отношении двойного мутанта K103N/Y181C почти на четыре порядка сравнении с диким типом (ИК₅₀ = 0,22 μМ) [42].



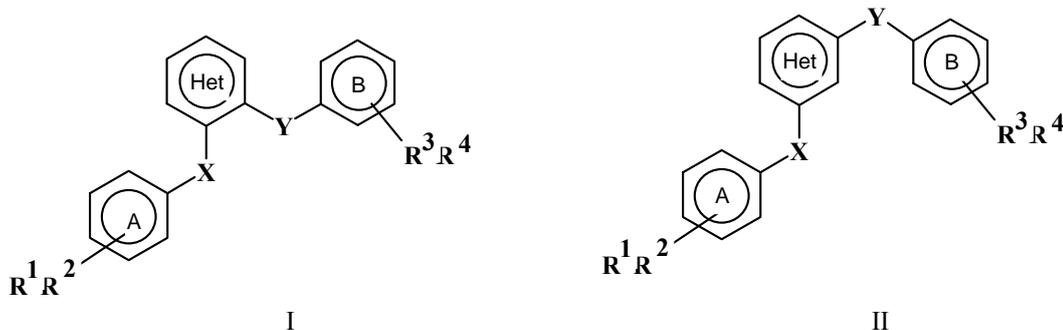
20

Производные шестичленных гетероциклов, содержащие арильные фрагменты в различных положениях гетероциклического ядра

Помимо вышеуказанных групп веществ, в которых ароматические ядра соединены друг с другом посредством короткого линкера, существует множество соединений с антиретровирусной активностью, содержащих аромати-

ческие фрагменты, непосредственно не связанные между собой.

Взаимное расположение арильных циклов А и В в данных производных может быть различным, но наиболее часто встречаются соединения типов I (*орто*-расположение ароматических циклов) и II (*мета*-расположение):



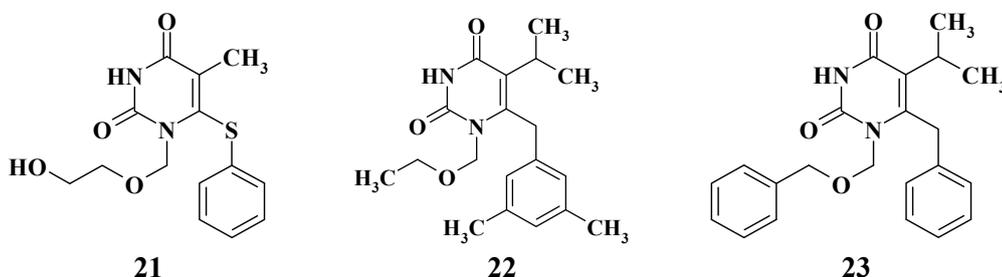
где Het – гетероцикл, А, В – ароматические циклы, R¹ – R⁴ – заместители (атомы галогенов, алкильные группы, NO₂, NH₂, CN и др).

Арильный цикл А в данном структурном классе формирует контакты с остатками Y181, Y188 и W229 аналогично таковому фрагменту в ингибиторах бензофеноновой и диарилэфирной группы, в то время как ароматический фрагмент В в данном случае по своим функциям обычно близок к циклу С диарилэфирных и бензофеноновых структур. Большинство веществ, относящихся к данному классу ННИОТ, содержат амидную группу в составе гетероциклического фрагмента, способную формировать водородную связь с остатком K101, в отличие от бензофеноновых и диарилэфирных ННИОТ.

Одними из наиболее перспективных структур являются 1,6-дизамещенные производные урацила, содержащие в первом положении гетероциклического ядра алкоксиметильный или бензилоксиметильный радикал, а в положении

6 – ароматический фрагмент, связанный с ядром через короткий мостик. Родоначальником данного класса веществ явился первый из обнаруженных ННИОТ – 1-[(2-гидроксиэтокси)-метил]-6-(фенилтио)тимин (ГЭФТ, **21**), синтезированный в 1989 г. Х. Танака с соавторами и проявивший активность в отношении ВИЧ-1 в культуре клеток на микромолярном уровне (ИК₅₀ = 7,0 μМ, ИС = 106) [53].

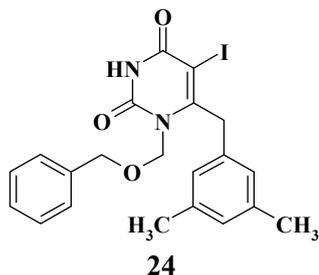
На основе ГЭФТ были созданы высокоактивные бензильные аналоги. Соединение-лидер данной группы (**22**) обладало ингибиторной концентрацией ИК₅₀ = 0,0006 μМ и индексом селективности, равным 72000 [54]. Бензилоксиметильный аналог вещества **22** (ТНК-651, **23**) показал активность в отношении ВИЧ-1 на наномолярном уровне [55].



Среди новейших аналогов ГЭФТ следует отметить 5-галогензамещенные производные 6-бензилурацила. Было показано, что некоторые из этих соединений являются высокоактивными ННИОТ. Так, соединение **24** подавля-

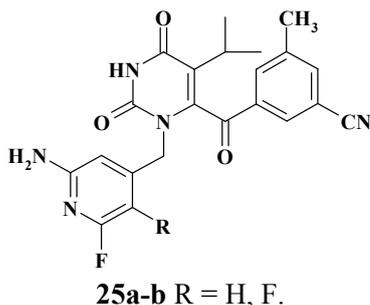
ло репродукцию дикого типа ВИЧ-1 на 50 % в концентрации 2 нМ, однако ИК₅₀ в отношении штамма А-17, содержащего ОТ с мутациями K103N и Y181C, в клеточной культуре МТ-4 оказалась гораздо ниже и составила 91 нМ. Ин-

дексы селективности оказались равными 38215 и 1080 для дикого и мутантного изолята [56].



Недостатком ГЭФТ и его аналогов является резкое уменьшение активности в отношении мутантных изолятов ВИЧ, что позволяет отнести их к ННИОТ первого поколения.

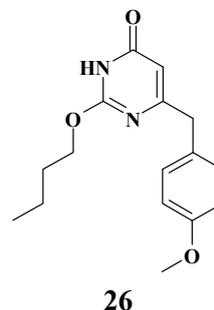
М. Л. Митчеллом и соавторами был получен ряд 1-(пиридин-4-ил)метильных производных урацила, ингибировавших дикий и мутантный типы ВИЧ-1 в наномолярном диапазоне концентраций (**25a-b**).



Согласно данным рентгеноструктурного анализа, амидный фрагмент в составе урацильного цикла вышеуказанных соединений **25a** и **25b** формировал водородную связь с карбонильной группой остатка K101, а аминогруппа пиридилового фрагмента была ответственна за дополнительное взаимодействие с остатком K103. Выбор пиридилового фрагмента в качестве заместителя объяснялся его способностью улучшать растворимость и биодоступность ингибиторов. К сожалению, исследование фармакокинетики соединений данного ряда показало невозможность их применения в режиме однократного дневного дозирования [57].

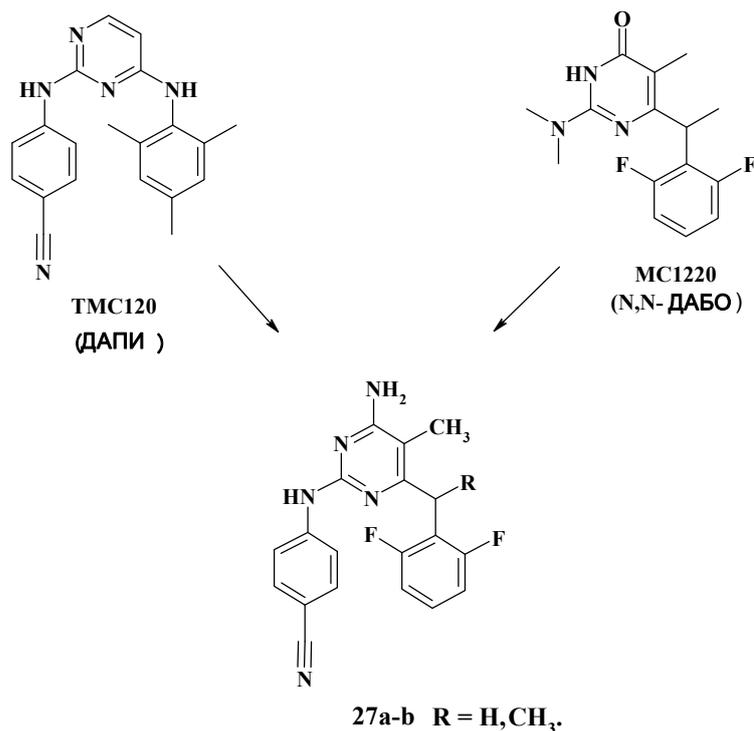
Важным классом ННИОТ диарильного типа, содержащих заместители в положениях 2 и 6 фрагмента пиридин-4(3H)-она, являются аналоги 3,4-дигидро-2-алкокси-6-бензил-4-оксопиримидина (ДАБО). Прототипом соединений данной группы явился синтезированный

в 1993 году исследовательской группой М. Аратико с соавторами 6-(4-метоксибензил)-2-буксокси-3,4-дигидро-4-оксопиримидин (**26**) [58].

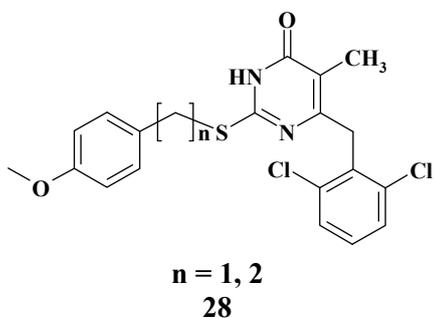


Путем модификации данной структуры были получены высокоэффективные ННИОТ, имеющие черты структурного сходства с ГЭФТ-подобными ингибиторами [59]. Замена атома кислорода в положении 2 на азот и серу, а также усилия по оптимизации набора заместителей в бензильном радикале привели к созданию серий новых типов ННИОТ – S-ДАБО [60] и NH-ДАБО [61; 62]. Последние характеризовались улучшенной активностью в отношении мутантного изолята Y181C в связи с формированием дополнительной водородной связи с остатком K101, что способствовало компенсации ослабления взаимодействия с аминокислотным остатком в положении 181 ОТ ВИЧ. Впоследствии было показано, что высокой антиретровирусной активностью обладают и N,N-дизамещенные аналоги NH-ДАБО [63]. Объединение структурных типов N,N-ДАБО и ДАПИ привело к созданию диароматических химерных структур, активных в отношении ОТ на наномолярном уровне. Так, соединение **27a** ингибировало на 50 % репликацию дикого типа ВИЧ (штамм NL4-3) в концентрации 0,2 нМ, а мутантных изолятов K103N, Y181C и Y188L – в концентрациях 8,2 нМ, 70,3 нМ и 151,1 нМ, соответственно. При этом по значению индекса селективности данный ННИОТ превосходил эфавиренц более чем в 500 раз. Введение метильной группы в метиленовый фрагмент у атома C⁶ (**27b**) привело к улучшению профиля резистентности полученного ННИОТ [64].

Дальнейшие исследования показали, что (S)-изомер соединения **27b** обладает на 4 порядка меньшей активностью в отношении ДТ ВИЧ-1 и на 2-4 порядка – в отношении мутантных изолятов, чем (R)-изомер [65].

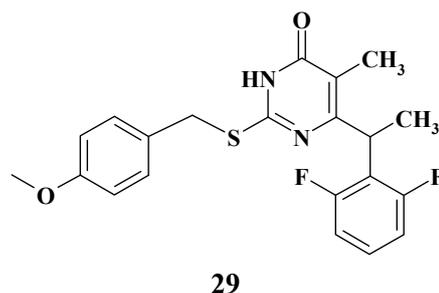


Высокоактивные ароматические аналоги ДАБО, синтезированные Ф. Манетти с соавторами, ингибировали репродукцию дикого и полирезистентного (IRLL98) типов ВИЧ на субнаномолярном уровне и были сравнимы по профилю резистентности с эфавиренцем (**28**) [66].



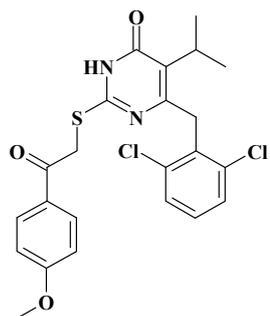
Замена бензильного фрагмента у атома С⁶ на 2,6-дизамещенную 1-фенилэтильную группу привело к созданию серии ННИОТ, лидер которой проявил активность на пикоомолярном уровне (**29**, ИК₅₀ (ДТ) = 0,000025 μM, ИС > 497200). Однако активность данного соединения в отношении клинически значимых мутантных форм К103N, Y181C и Y188L была на четыре порядка ниже, чем в случае дикого типа.

Модификация мостика между ароматическим циклом в положении 2 и пиридоновой основой привела к производным S-фенилацетил-ДАБО, которые демонстрировали активность на субмикромолярном уровне [66]. Их последу-

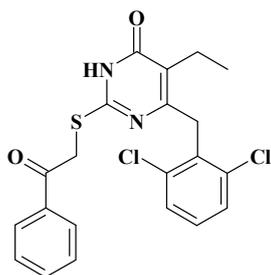


ющая оптимизация, в частности, введение заместителей в *орто*-положения бензильного остатка в положении 6, позволила повысить антивирусную активность на несколько порядков. Интересно, что в случае ГЭФТ и классических ДАБО подобная модификация не приводила к значимому улучшению анти-ВИЧ активности, что говорит о своеобразии взаимодействия данных соединений с ферментом. Лидером по активности в отношении ДТ ВИЧ-1 стало 5-изопропилпроизводное (**30**, ИК₅₀ = 0,0004, ИС > 35000, культура клеток МТ-4), а наиболее выраженное ингибирующее действие в отношении мутантов К103N, Y181C и Y188L оказывал его 5-этилзамещенный аналог (**31**) [67].

Анализ взаимодействия данной группы соединений с гидрофобным карманом показал, что фенилацетильная группа является изостерической альтернативой бензилоксиметильного остатка в TNK-651 и его аналогах, располагаясь в окружении остатков P236, V106 и Y318 [67].

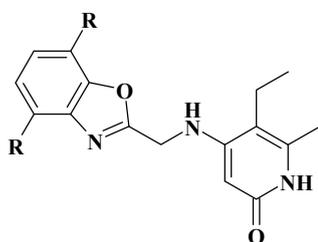


30



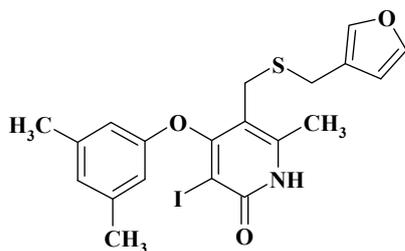
31

Обширным классом гетероциклических диарильных ННИОТ являются производные пиридин-2(1*H*)-она. Структурной основой данной группы послужили бензофурановые аналоги **32a-c**, разработанные компанией «Merck» [68].

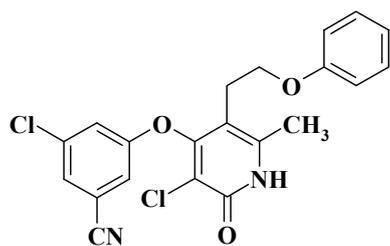


32a-c R=H, Cl, CH₃.

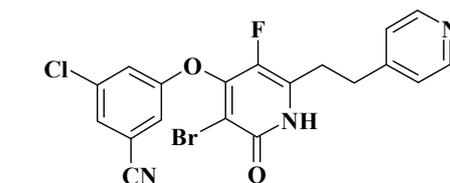
В дальнейшем было синтезировано множество химерных структур, содержащих комбинацию фармакофорных элементов пиридоновых и других ННИОТ. Одним из наилучших профилей резистентности обладал молекулярный гибрид пиридин-2(1*H*)-она и ГЭФТ, содержащий два ароматических фрагмента – 3,5-диметилфенольный и фурановый (**33**) [68].



33

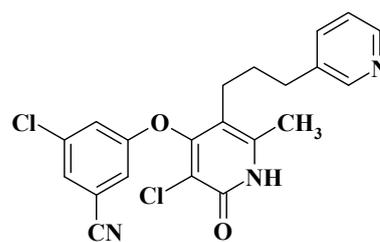


35a



34

Региоизомерные аналоги веществ данной серии, в которых два ароматических фрагмента располагались в *орто*-положении друг к другу (**35a-b**), также характеризовались высокой активностью в отношении вируса [70].



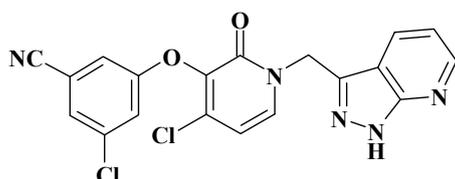
35b

Аналоги соединения **33**, содержащие вместо фуранового другие ароматические фрагменты, также оказались высокоактивными ингибиторами репродукции ВИЧ [69].

Анализ результатов молекулярного докинга соединения **33** с ОТ ВИЧ показал, что в отличие от структур, подобных TNK-651, данный ингибитор не формирует значимых взаимодействий с остатком Y181, чем, по всей вероятности, объясняется его высокая активность в отношении мутанта Y181C [68].

Поиск высокоактивных производных пиридола в рамках концепции диарильных ННИОТ привел к созданию разнообразных структур, содержащих два пространственно разобщенных ароматических фрагмента. Центральное гетероциклическое ядро производных данной группы содержало один или два атома галогена и, согласно данным рентгеноструктурного анализа, являлось функциональным аналогом центрального цикла В диарилэфирных ингибиторов. Алкильный мостик, связывающий арильный фрагмент С с гетероциклическим ядром, способствовал образованию дополнительных контактов с остатками аминокислот L234 и F227. Среди данного ряда ингибиторов наибольшую активность в культуре клеток МТ-4 продемонстрировало дигалогенпроизводное **34**, обладавшее ИК₅₀, равной 5 нМ (дикий тип), и показавшее хороший профиль резистентности (ИК₅₀ (K103N) = 5 нМ; ИК₅₀ (Y181C) = 11 нМ). Схожее значение активности было достигнуто и в испытании на вирусной ОТ дикого типа (ИК₅₀ = 2 нМ).

Объединение концепций пиридоновых и диарилэфирных ННИОТ привело к созданию химерных структур, в которых центральный ароматический цикл В был заменен на гетероциклический фрагмент. Лидер данной группы веществ (**36**) превзошел по антивирусной активности вещество сравнения (**10с**), обладая ИК₉₅ в культуре клеток МТ-4, равной 2,4 нМ.



36

Соединение **29** характеризовалось выраженной активностью в отношении клинически значимых мутантных изолятов, а также сохраняло активность на наномолярном уровне в отношении дикого типа ВИЧ в присутствии 50 % нормальной сыворотки человека, что свидетельствует о низкой аффинности данного ингибитора к белкам плазмы. Однако исследование ингибитора *in vitro* выявило нестабильность фармакокинетики данного ННИОТ, что вкупе с многостадийностью и затратностью его синтеза явилось серьезным препятствием для его дальнейших клинических исследований [71].

Таким образом, несмотря на наличие элементов структурного сходства между ННИОТ, содержащими в составе заместителей два ароматических фрагмента, для описания характера их взаимодействия с обратной транскриптазой предложено множество моделей, имеющих свои особенности. В соединениях, которых арильные ядра соединены между собой коротким мостиком (метиленовым, карбонильным фрагментом или атомом кислорода), роль центрального цикла В (бензольного кольца или фрагмента пиридона) заключается в создании оптимального расстояния между циклами А и С, вступающими в важнейшие взаимодействия с ОТ ВИЧ, а также в формировании наилучшего расположения цикла А по отношению к аминокислотным остаткам W229, Y181 и Y188 и в обеспечении наполняемости аллостерического сайта. В аналогах ГЭФТ и производных пиридона гетероциклический активно участвует в формировании лиганд-белковых взаимодействий с остатками K101 и/или K103. При этом на размещение ароматических фрагментов данной группы веществ в гидрофобном

кармане влияют адаптивность фермента, замены аминокислотных остатков (точечные мутации) и их взаимное расположение относительно гетероциклического ядра. Новые диарильные ингибиторы, описанные в настоящем обзоре, являются перспективными кандидатами для внедрения в клиническую практику.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. UNAIDS. – Режим доступа: <http://www.unaids.org/en/>.
2. Sherris Medical Microbiology / Eds.: K. J. Ryan, C. G. Ray. – 4th ed. – McGraw Hill., 2004 - 556 p.
3. Sierra, S. Basics of the virology of HIV-1 and its replication / S. Sierra, B. Kupfer, R. Kaiser // *J. Clin. Virol.* – 2005. – Vol.34. – № 4. – P. 233–244.
4. Li, D. Strategies for the design of HIV-1 non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors: lessons from the development of seven representative paradigms / D. Li, P. Zhan, E. De Clercq, X. Liu // *J. Med. Chem.* – 2012. – Vol. 55. – № 8. – P. 3595–3613.
5. Cihlar, T. Nucleoside and nucleotide HIV reverse transcriptase inhibitors: 25 years after zidovudine / T. Cihlar, A. S. Ray // *Antiviral Res.* – 2010. – Vol. 85. – № 1. – P. 39–58.
6. Marchand, B. The pyrophosphate analogue foscarnet traps the pre-translocational state of HIV-1 reverse transcriptase in a Brownian ratchet model of polymerase translocation / B. Marchand, E. P. Tchesnokov, M. Götte // *J. Biol. Chem.* – 2007. – Vol. 282. – № 5. – P. 3337–3346.
7. Brinkman, K. Adverse effects of reverse transcriptase inhibitors: mitochondrial toxicity as common pathway / K. Brinkman, H. J. ter Hofstede, M. D. Burger, J. A. Smeitink, P. P. Koopmans // *AIDS.* – Vol. 12. – № 14. – P. 1735–1744.
8. McKee, E. E. Phosphorylation of thymidine and AZT in heart mitochondria: elucidation of a novel mechanism of AZT cardiotoxicity / E. E. McKee, A. T. Bentley, M. Hatch, J. Gingerich, D. Susan-Resiga // *Cardiovasc. Toxicol.* – 2004. – Vol.4. – № 2. – P. 155–167.
9. Balcarek, K. Role of pyrimidine depletion in the mitochondrial cardiotoxicity of nucleoside analogue reverse transcriptase inhibitors / K. Balcarek, N. Venhoff, C. Deveaud, B. Beauvoit, J. Bonnet, J. Kirschner, A. C. Venhoff, D. Lebrecht, U. A. Walker // *J. Acquir. Immune Defic. Syndr.* – 2010. – Vol. 55. – № 5. – P. 550–557.
10. McLeod, G. X. Zidovudine: five years later / G. X. McLeod, S. M. Hammer // *Ann. Intern. Med.* – 1992. – Vol. 117. – № 6. – P. 487–501.
11. Walker, U. A. Evidence of nucleoside analogue reverse transcriptase inhibitor-associated genetic and structural defects of mitochondria in adipose tissue of HIV-infected patients / U. A. Walker, M. Bickel, S. I. Lütke Volksbeck, U.-P. Ketelsen, H. Schöfer, B. Setzer, N. Venhoff, V. Rickerts, S. Staszewski // *J. Acquir. Immune Defic. Syndr.* – 2002. – Vol. 29. – № 2. – P. 117–121.
12. Arnaudo, E. Depletion of muscle mitochondrial DNA in AIDS patients with zidovudine-induced myopathy / E. Arnaudo, M. Dalakas, S. Shanske, C. T. Moraes, S. DiMauro, E. A. Schon // *Lancet.* – 1991. – Vol. 337. – № 8740. – P. 508–510.
13. Herskowitz, A. Cardiomyopathy associated with antiretroviral therapy in patients with HIV infection: a report of six cases / A. Herskowitz // *Ann. Intern. Med.* – 1992. – Vol. 116. – № 4. – P. 311–313.

14. Kohler, J. J. Mitochondrial DNA impairment in nucleoside reverse transcriptase inhibitor-associated cardiomyopathy / J. J. Kohler, S. H. Hosseini, W. Lewis // *Chem. Res. Toxicol.* – 2008. – Vol. 21. – № 5. – P. 990–996.
15. Noormohamed, F. H. Pharmacokinetics and absolute bioavailability of oral foscarnet in human immunodeficiency virus-seropositive patients / F. H. Noormohamed, M. S. Youle, C. J. Higgs, S. Martin-Munley, B. G. Gazzard, F. Lant // *Antimicrob. Agents Chemother.* – 1998. – Vol. 42. – № 2. – P. 293–297.
16. Beilartz, G. L. HIV-1 reverse transcriptase can simultaneously engage its DNA/RNA substrate at both DNA polymerase and RNase H active sites: implications for RNase H inhibition / G. L. Beilartz, M. Wendeler, N. Baichoo, J. Rausch, S. Le Grice, M. Götte // *J. Mol. Biol.* – 2009. – Vol. 388. – № 3. – P. 462–474.
17. Kirschberg, T. A. RNase H active site inhibitors of human immunodeficiency virus type 1 reverse transcriptase: design, biochemical activity, and structural information / T. A. Kirschberg, M. Balakrishnan, N. H. Squires, T. Barnes, K. M. Brenda, X. Chen, E. J. Eisenberg, W. Jin, N. Kutty, S. Leavitt, A. Licican, Q. Liu, X. Liu, J. Mak, J. K. Perry, M. Wang, W. J. Watkins, E. B. Lansdon // *J. Med. Chem.* – 2009. – Vol. 52. – № 19. – P. 5781–5784.
18. Su, H.-P. Structural basis for the inhibition of RNase H activity of HIV-1 reverse transcriptase by RNase H active site-directed inhibitors / H.-P. Su, Y. Yan, G. S. Prasad, R. F. Smith, C. L. Daniels, P. D. Abeywickrema, J. C. Reid, H. M. Loughran, M. Kornienko, S. Sharma, J. A. Grobler, B. Xu, V. Sardana, T. J. Allison, P. D. Williams, P. L. Darke, D. J. Hazuda, S. Munshi // *J. Virol.* – 2010. – Vol. 84. – № 15. – P. 7625–7633.
19. Jochmans, D. Indolopyridones inhibit human immunodeficiency virus reverse transcriptase with a novel mechanism of action / D. Jochmans, J. Deval, B. Kesteleyn, H. Van Marck, E. Bettens, I. De Baere, P. Dehertogh, T. Ivens, M. Van Ginderen, B. Van Schoubroeck, M. Ehteshami, P. Wigerinck, M. Götte, K. Hertogs // *J. Virol.* – 2006. – Vol. 80. – № 24. – P. 12283–12292.
20. Sturino, C. F. Identification of potent and orally bioavailable nucleotide competing reverse transcriptase inhibitors: in vitro and in vivo optimization of a series of benzofurano[3,2-d]pyrimidin-2-one derived inhibitors / C. F. Sturino, Y. Bousquet, C. A. James, P. Deroy, M. Duplessis, P. J. Edwards, T. Halmos, J. Minville, L. Morency, S. Morin, B. Thavonekham, M. Tremblay, J. Duan, M. Ribadeneira, M. Garneau, A. Pelletier, S. Tremblay, L. Lamorte, R. Bethell, M. G. Cordingley, D. Rajotte, B. Simoneau // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2013. – Vol. 23. – № 13. – P. 3967–3975.
21. Maga, G. Discovery of non-nucleoside inhibitors of HIV-1 reverse transcriptase competing with the nucleotide substrate / G. Maga, M. Radi, S. Zanoli, F. Manetti, R. Cancio, U. Hübscher, S. Spadari, C. Falciani, M. Terrazas, J. Vilarrasa, M. Botta // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2007. – Vol. 46. – № 11. – P. 1810–1813.
22. Martins, S. The current status of the NNRTI family of antiretrovirals used against HIV infection / S. Martins, M. Ramos, P. Fernandes // *Curr. Med. Chem.* – 2008. – Vol. 15. – № 11. – P. 1083–1095.
23. Das, K. Crystal structures of 8-Cl and 9-Cl TIBO complexed with wild-type HIV-1 RT and 8-Cl TIBO complexed with the Tyr181Cys HIV-1 RT drug-resistant mutant / K. Das, J. Ding, Y. Hsiou, A. D. Clark, H. Moereels, L. Koymans, K. Andries, R. Pauwels, P. A. J. Janssen, P. L. Boyer, P. Clark, R. H. Smith, M. B. Kroeger Smith, C. J. Michejda, S. H. Hughes, E. Arnold // *J. Mol. Biol.* – 1996. – Vol. 264. – № 5. – P. 1085–1100.
24. Sluis-Cremer, N. Conformational changes in HIV-1 reverse transcriptase induced by nonnucleoside reverse transcriptase inhibitor binding / N. Sluis-Cremer, N.A. Temiz, I. Bahar // *Curr. HIV Res.* – 2004. – Vol. 2. – № 4. – P. 323–332.
25. Menéndez-Arias, L. HIV-1 reverse transcriptase connection subdomain mutations involved in resistance to approved non-nucleoside inhibitors / L. Menéndez-Arias, G. Betancor, T. Matamoros // *Antiviral. Res.* – 2011. – Vol. 92. – № 2. – P. 139–149.
26. Schäfer, W. Non-nucleoside inhibitors of HIV-1 reverse transcriptase: molecular modeling and X-ray structure investigations / W. Schäfer, W. G. Friebe, H. Leinert, A. Mertens, T. Poll, W. von der Saal, H. Zilch, B. Nuber, M. L. Ziegler // *J. Med. Chem.* – 1993. – Vol. 36. – № 6. – P. 726–732.
27. Das, K. Roles of conformational and positional adaptability in structure-based design of TMC125-R165335 (etravirine) and related non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors that are highly potent and effective against wild-type and drug-resistant HIV-1 variants / K. Das, A. D. Clark, P. J. Lewi, J. Heeres, M. R. de Jonge, L. M. H. Koymans, H. M. Vinkers, F. Daeyaert, D. W. Ludovici, M. J. Kukla, B. de Corte, R. W. Kavash, C. Y. Ho, H. Ye, M. A. Lichtenstein, K. Andries, R. Pauwels, M.-P. de Béthune, P. L. Boyer, P. Clark, S. H. Hughes, P. A. J. Janssen, E. Arnold // *J. Med. Chem.* – 2004. – Vol. 47. – № 10. – P. 2550–2560.
28. Ding, J. Structure of HIV-1 RT/TIBO R 86183 complex reveals similarity in the binding of diverse nonnucleoside inhibitors / J. Ding, K. Das, H. Moereels, L. Koymans, K. Andries, P. A. Janssen, S. H. Hughes, E. Arnold // *Nat. Struct. Biol.* – 1995. – Vol. 2. – № 5. – P. 407–415.
29. Lansdon, E. B. Crystal structures of HIV-1 reverse transcriptase with etravirine (TMC125) and rilpivirine (TMC278): implications for drug design / E. B. Lansdon, K. M. Brenda, M. Hung, R. Wang, S. Mukund, D. Jin, G. Birkus, N. Kutty, X. Liu // *J. Med. Chem.* – 2010. – Vol. 53. – № 10. – P. 4295–4299.
30. Azijn, H. TMC278, a next-generation nonnucleoside reverse transcriptase inhibitor (NNRTI), active against wild-type and NNRTI-resistant HIV-1 / H. Azijn, I. Tirry, J. Vingerhoets, M.-P. De Béthune, G. Kraus, K. Boven, D. Jochmans, E. Van Craenenbroeck, G. Picchio, L. T. Rimsky // *Antimicrob. Agents Chemother.* – 2010. – Vol. 54. – № 2. – P. 718–727.
31. Andries, K. TMC125, a novel next-generation nonnucleoside reverse transcriptase inhibitor active against nonnucleoside reverse transcriptase inhibitor-resistant human immunodeficiency virus type 1 / K. Andries, H. Azijn, T. Thielemans, D. Ludovici, M. Kukla, J. Heeres, P. Janssen, B. De Corte, J. Vingerhoets, R. Pauwels // *Society.* – 2004. – Vol. 48. – № 12. – P. 4680–4686.
32. Kulkarni, R. The HIV-1 reverse transcriptase M184I mutation enhances the E138K-associated resistance to rilpivirine and decreases viral fitness / R. Kulkarni, K. Babaglu, E. B. Lansdon, L. Rimsky, V. Van Eygen, G. Picchio, E. Svarovskaia, M. D. Miller, K. L. White // *J. AIDS.* – 2012. – Vol. 59. – № 1. – P. 47–54.
33. Singh, K. Biochemical mechanism of HIV-1 resistance to rilpivirine / K. Singh, B. Marchand, D. K. Rai, B. Sharma, E. Michailidis, E. M. Ryan, K. B. Matzek, M. D. Leslie, A. N. Hagedorn, Z. Li, P. R. Norden, A. Hachiya, M. A. Parniak, H.-T. Xu, M. A. Wainberg, S. G. Sarafin

anos // *J. Biol. Chem.* – 2012. – Vol. 287. – № 45. – P. 38110–38123.

34. *Nikolenko, G. N.* A novel molecular mechanism of dual resistance to nucleoside and nonnucleoside reverse transcriptase inhibitors / G.N. Nikolenko, K.A. Delviks-Frankenberry, V.K. Pathak // *J. Virol.* – 2010. – Vol. 84. – № 10. – P. 5238–5249.

35. *Ferris, R. G.* Antiviral activity of GW678248, a novel benzophenone nonnucleoside reverse transcriptase inhibitor / R. G. Ferris, R. J. Hazen, G. B. Roberts, M. H. St Clair, J. H. Chan, K. R. Romines, G. A. Freeman, J. H. Tidwell, L. T. Schaller, J. R. Cowan, S. A. Short, K. L. Weaver, D. W. Sellsseth, K. R. Moniri, L. R. Boone // *Antimicrob. Agents Chemother.* – 2005. – Vol. 49. – № 10. – P. 4046–4051.

36. *Romines, K. R.* Structure-activity relationship studies of novel benzophenones leading to the discovery of a potent, next generation HIV nonnucleoside reverse transcriptase inhibitor / K. R. Romines, G. A. Freeman, L. T. Schaller, J. R. Cowan, S. S. Gonzales, J. H. Tidwell, C. W. Andrews, D. K. Stammers, R. J. Hazen, R. G. Ferris, S. A. Short, J. H. Chan, L. R. Boone // *J. Med. Chem.* – 2006. – Vol. 49. – № 2. – P. 727–739.

37. *Tucker, T. J.* Discovery of 3-{5-[(6-amino-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridine-3-yl)methoxy]-2-chlorophenoxy}-5-chlorobenzonitrile (MK-4965): a potent, orally bioavailable HIV-1 non-nucleoside reverse transcriptase inhibitor with improved potency against key mutant viruses / T. J. Tucker, J. T. Sisko, R. M. Tynebor, T. M. Williams, P. J. Felock, J. A. Flynn, M.-T. Lai, Y. Liang, G. McGaughey, M. Liu, M. Miller, G. Moyer, V. Munshi, R. Perlow-Poehnelt, S. Prasad, J. C. Reid, R. Sanchez, M. Torrent, J. P. Vacca, B.-L. Wan, Y. Yan // *J. Med. Chem.* – 2008. – Vol. 51. – № 20. – P. 6503–6511.

38. *Sweeney, Z. K.* Design of annulated pyrazoles as inhibitors of HIV-1 reverse transcriptase / Z. K. Sweeney, S. F. Harris, N. Arora, H. Javanbakht, Y. Li, J. Fretland, J. P. Davidson, J. R. Billedeau, S. K. Gleason, D. Hirschfeld, J. J. Kennedy-smith, T. Mirzadegan, R. Roetz, M. Smith, S. Sperry, J. M. Suh, J. Wu, S. Tsing, A. G. Villasen, A. Paul, G. Su // *J. Med. Chem.* – 2008. – Vol. 51. – № 23. – P. 7449–7458.

39. *Wang, X.* Practical synthesis of a benzophenone-based NNRT inhibitor of HIV-1 / X. Wang, L. Zhang, X. Sun, H. Lee, D. Krishnamurthy, J. A. O'Meara, S. Landry, C. Yoakim, B. Simoneau, N. K. Yee, C. H. Senanayake // *Org. Proc. Res. Dev.* – 2012. – Vol. 16. – № 4. – P. 561–566.

40. *Chan, J. H.* Novel benzophenones as non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors of HIV-1 / J. H. Chan, G. A. Freeman, J. H. Tidwell, K. R. Romines, L. T. Schaller, J. R. Cowan, S. S. Gonzales, G. S. Lowell, C. W. Andrews, D. J. Reynolds, M. St Clair, R. J. Hazen, R. G. Ferris, K. L. Creech, G. B. Roberts, S. A. Short, K. Weaver, G. W. Koszalka, L. R. Boone // *J. Med. Chem.* – 2004. – Vol. 47. – № 5. – P. 1175–1182.

41. *Ren, J.* Structural basis for the improved drug resistance profile of new generation benzophenone non-nucleoside HIV-1 reverse transcriptase inhibitors / J. Ren, P. P. Chamberlain, A. Stamp, S. A. Short, K. L. Weaver, K. R. Romines, R. Hazen, A. Freeman, R. G. Ferris, C. W. Andrews, L. Boone, J. H. Chan, D. K. Stammers // *J. Med. Chem.* – 2008. – Vol. 51. – № 16. – P. 5000–5008.

42. *Bollini, M.* Computationally-guided optimization of a docking hit to yield catechol diethers as potent anti-HIV agents / M. Bollini, R. A. Domaol, V. V. Thakur, R. Gallardo-Macias, K. A. Spasov, K. S. Anderson, W. L. Jorgensen // *J. Med. Chem.* – 2011. – Vol. 54. – № 24. – P. 8582–8591.

43. *Novikov, M. S.* 1-[2-(2-Benzoyl- and 2-benzylphenoxy)ethyl]juracils as potent anti-HIV-1 agents / M. S. Novikov, O. N. Ivanova, A. V. Ivanov, A. A. Ozerov, V. T. Valuev-Elliston, K. Temburnikar, G. V. Gurskaya, S. N. Kochetkov, C. Pannecouque, J. Balzarini, K. L. Seley-Radtke // *Bioorg. Med. Chem.* – 2011. – Vol. 19. – № 19. – P. 5794–5802.

44. *Boscá, F.* New trends in photobiology (invited review) photosensitizing drugs containing the benzophenone chromophore / F. Boscá, M.A. Miranda // *J. Photochem. Photobiol. B.* – 1998. – Vol. 43. – № 1. – P. 1–26.

45. *Muraglia, E.* Tetrazole thioacetanilides: potent non-nucleoside inhibitors of WT HIV reverse transcriptase and its K103N mutant / E. Muraglia, O. D. Kinzel, R. Laufer, M. D. Miller, G. Moyer, V. Munshi, F. Orvieto, M. C. Palumbi, G. Pescatore, M. Rowley, P. D. Williams, V. Summa // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2006. – Vol. 16. – № 10. – P. 2748–2752.

46. *Tucker, T. J.* The design and synthesis of diaryl ether second generation HIV-1 non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors (NNRTIs) with enhanced potency versus key clinical mutations / T. J. Tucker, S. Saggari, J. T. Sisko, R. M. Tynebor, T. M. Williams, P. J. Felock, J. A. Flynn, M.-T. Lai, Y. Liang, G. McGaughey, M. Liu, M. Miller, G. Moyer, V. Munshi, R. Perlow-Poehnelt, S. Prasad, R. Sanchez, M. Torrent, J. P. Vacca, B.-L. Wan, Y. Yan // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2008. – Vol. 18. – № 9. – P. 2959–2966.

47. *Gomez, R.* Design and synthesis of conformationally constrained inhibitors of non-nucleoside reverse transcriptase / R. Gomez, S. J. Jolly, T. Williams, J. P. Vacca, M. Torrent, G. McGaughey, M.-T. Lai, P. Felock, V. Munshi, D. Ditefano, J. Flynn, M. Miller, Y. Yan, J. Reid, R. Sanchez, Y. Liang, B. Paton, B.-L. Wan, N. Anthony // *J. Med. Chem.* – 2011. – Vol. 54. – № 22. – P. 7920–7933.

48. *Su, D.-S.* Biaryl ethers as potent allosteric inhibitors of reverse transcriptase and its key mutant viruses: aryl substituted pyrazole as a surrogate for the pyrazolopyridine motif / D.-S. Su, J. J. Lim, E. Tinney, T. J. Tucker, S. Saggari, J. T. Sisko, B.-L. Wan, M. B. Young, K. D. Anderson, D. Rudd, V. Munshi, C. Bahnck, P. J. Felock, M. Lu, M.-T. Lai, S. Touch, G. Moyer, D. J. Distefano, J. A. Flynn, Y. Liang, R. Sanchez, R. Perlow-Poehnelt, M. Miller, J. P. Vacca, T. M. Williams, N. J. Anthony // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2010. – Vol. 20. – № 15. – P. 4328–4332.

49. *Sweeney, Z. K.* Discovery and optimization of pyridazinone non-nucleoside inhibitors of HIV-1 reverse transcriptase / Z. K. Sweeney, S. Acharya, A. Briggs, J. P. Dunn, T. R. Elworthy, J. Fretland, A. M. Giannetti, G. Heilek, Y. Li, A. C. Kaiser, M. Martin, Y. D. Saito, M. Smith, J. M. Suh, S. Swallow, J. Wu, J. Q. Hang, A. S. Zhou, K. Klumpp // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2008. – Vol. 18. – № 15. – P. 4352–4354.

50. *Sweeney, Z. K.* Discovery of triazolinone non-nucleoside inhibitors of HIV reverse transcriptase / Z. K. Sweeney, S. Acharya, A. Briggs, J. P. Dunn, T. R. Elworthy, J. Fretland, A. M. Giannetti, G. Heilek, Y. Li, A. C. Kaiser, M. Martin, Y. D. Saito, M. Smith, J. M. Suh, S. Swallow, J. Wu, J. Q. Hang, A. S. Zhou, K. Klumpp // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2008. – Vol. 18. – № 15. – P. 4348–4351.

51. *Sweeney, Z. K.* Diphenyl ether non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors with excellent potency against resistant mutant viruses and promising pharmacokinetic properties / Z. K. Sweeney, J. J. Kennedy-Smith, J. Wu, N. Arora, J. R. Billedeau, J. P. Davidson, J. Fretland, J. Q. Hang, G. M. Heilek, S. F. Harris, D. Hirschfeld, P. Inbar, H. Javan-

- bakht, J. A. Jernelius, Q. Jin, Y. Li, W. Liang, R. Roetz, K. Sarma, M. Smith, D. Stefanidis, G. Su, J. M. Suh, A. G. Vilaseñor, M. Welch, F.-J. Zhang, K. Klumpp // *ChemMedChem*. – 2009. – Vol.4. – № 1. – P. 88–99.
52. *Chong, P.* Rational design of potent non-nucleoside inhibitors of HIV-1 reverse transcriptase / P. Chong, P. Sebahar, M. Youngman, D. Garrido, H. Zhang, E. L. Stewart, R. T. Nolte, L. Wang, R. G. Ferris, M. Edelstein, K. Weaver, A. Mathis, A. Peat // *J. Med. Chem.* – 2012. – Vol. 55. – № 23. – P. 10601–10609.
53. *Miyasaka, T.* A novel lead for specific anti-HIV-1 agents: 1-[(2-hydroxyethoxy)methyl]-6-(phenylthio)thymine / T. Miyasaka, H. Tanaka, M. Baba, H. Hayakawa, R. T. Walker, J. Balzarini, E. De Clercq // *J. Med. Chem.* – 1989. – Vol. 32. – № 12. – P. 2507–2509.
54. *Tanaka, H.* Synthesis and antiviral activity of 6-benzyl analogs of 1-[(2-hydroxyethoxy)methyl]-5-(phenylthio)thymine (HEPT) as potent and selective anti-HIV-1 agents / H. Tanaka, H. Takashima, M. Ubasawa, K. Sekiya, N. Inouye, M. Baba, S. Shigeta, R. T. Walker, E. De Clercq, T. Miyasaka // *J. Med. Chem.* – 1995. – Vol. 38. – № 15. – P. 2860–2865.
55. *Hopkins, A. L.* Complexes of HIV-1 reverse transcriptase with inhibitors of the HEPT series reveal conformational changes relevant to the design of potent non-nucleoside inhibitors / A. L. Hopkins, J. Ren, R. M. Esnouf, B. E. Willcox, E. Y. Jones, C. Ross, T. Miyasaka, R. T. Walker, H. Tanaka, D. K. Stammers, and D. I. Stuart // *J. Med. Chem.* – 1996. – Vol. 39. – № 8. – P. 1589–1600.
56. *Wang, X.* Design, synthesis, and biological evaluation of 1-[(2-benzoyloxy/alkoxy)methyl]-5-halo-6-arylluracils as potent HIV-1 non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors with an improved drug resistance profile / X. Wang, J. Zhang, Y. Huang, R. Wang, L. Zhang, K. Qiao, L. Li, C. Liu, Y. Ouyang, W. Xu, Z. Zhang, L. Zhang, Y. Shao, S. Jiang, L. Ma, J. Liu // *J. Med. Chem.* – 2012. – Vol. 55. – № 5. – P. 2242–2250.
57. *Mitchell, M. L.* N1-Heterocyclic pyrimidinediones as non-nucleoside inhibitors of HIV-1 reverse transcriptase / M. L. Mitchell, J. C. Son, I. Y. Lee, C.-K. Lee, H. S. Kim, H. Guo, J. Wang, J. Hayes, M. Wang, A. Paul, E. B. Lansdon, J. M. Chen, G. Eisenberg, R. Geleziunas, L. Xu, C. U. Kim // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2010. – Vol. 20. – № 5. – P. 1585–1588.
58. *Botta, M.* Synthesis, antimicrobial and antiviral activities of isotrimethoprim and some related derivatives / M. Botta, M. Artico, S. Massa, A. Gambacorta, M. Marongiu, A. Pani, P. La Colla // *Eur. J. Med. Chem.* – 1992. – Vol. 27. – № 3. – P. 251–257.
59. *Artico, M.* 3,4-Dihydro-2-alkoxy-6-benzyl-4-oxopyrimidines (DABOs): a new class of specific inhibitors of human immunodeficiency virus type 1 / M. Artico, S. Massa, A. Mai, M. E. Marongiu, G. Piras, E. Tramontano, P. La Colla // *Antiviral Chem. Chemother.* – 1993. – Vol.4. – № 6. – P. 361–368.
60. *Massa, S.* Synthesis and antiviral activity of new 3, 4-dihydro-2-alkoxy-6-benzyl-4-oxopyrimidines (DABOs), specific inhibitors of human immunodeficiency virus type 1 / S. Massa, A. Mai, M. Artico, G. Sbardella, E. Tramontano, A. G. Loi, P. Scano, P. La Colla // *Antiviral Chem. Chemother.* – 1995. – Vol. 6 – № 1. – P. 1–8.
61. *Ragno, R.* Computer-aided design, synthesis, and anti-HIV-1 activity in vitro of 2-alkylamino-6-[1-(2,6-difluorophenyl)alkyl]-3,4-dihydro-5-alkylpyrimidin-4(3H)-ones as novel potent non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors, also active against the Y181C variant / R. Ragno, A. Mai, G. Sbardella, M. Artico, S. Massa, C. Musiu, M. Mura, F. Marturana, A. Caddeu, P. La Colla // *J. Med. Chem.* – 2004. – Vol. 47. – № 4. – P. 928–934.
62. *Mai, A.* 5-Alkyl-2-alkylamino-6-(2,6-difluorophenylalkyl)-3,4-dihydro-pyrimidin-4(3H)-ones, a new series of potent, broad-spectrum non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors belonging to the DABO family / A. Mai, M. Artico, R. Ragno, G. Sbardella, S. Massa, C. Musiu, M. Mura, F. Marturana, A. Caddeu, G. Maga, P. La Colla // *Bioorg. Med. Chem.* – 2005. – Vol. 13. – № 6. – P. 2065–2077.
63. *Mai, A.* Synthesis and biological properties of novel 2-aminopyrimidin-4(3H)-ones highly potent against HIV-1 mutant strains / A. Mai, M. Artico, D. Rotili, D. Tarantino, I. Clotet-Codina, M. Armand-Ugón, R. Ragno, S. Simeoni, G. Sbardella, M. B. Nawrozkij, A. Samuele, G. Maga, J. A. Esté // *J. Med. Chem.* – 2007. – Vol. 50. – № 22. – P. 5412–5424.
64. *Rotili, D.* Diarylpyrimidine-dihydrobenzoxopyrimidine hybrids: new, wide-spectrum anti-HIV-1 agents active at (sub)-nanomolar level / D. Rotili, D. Tarantino, M. Artico, M. B. Nawrozkij, E. Gonzalez-Ortega, B. Clotet, A. Samuele, J. A. Esté, G. Maga, A. Mai // *J. Med. Chem.* – 2011. – Vol. 54. – № 8. – P. 3091–3096.
65. *Rotili, D.* 2-(Alkyl/aryl)amino-6-benzylpyrimidin-4(3H)-ones as inhibitors of wild-type and mutant HIV-1: enantioselectivity studies / D. Rotili, A. Samuele, D. Tarantino, R. Ragno, I. Musmuca, F. Ballante, G. Botta, L. Morera, M. Pierini, R. Cirilli, M. B. Nawrozkij, E. Gonzalez, B. Clotet, M. Artico, J. A. Esté, G. Maga, A. Mai // *J. Med. Chem.* – 2012. – Vol. 55. – № 7. – P. 3558–3562.
66. *Manetti, F.* Parallel solution-phase and microwave-assisted synthesis of new S-DABO derivatives endowed with subnanomolar anti-HIV-1 activity / F. Manetti, J. A. Esté, I. Clotet-Codina, M. Armand-Ugón, G. Maga, E. Crespan, R. Cancio, C. Mugnaini, C. Bernardini, A. Togninelli, C. Carmi, M. Alongi, E. Petricci, S. Massa, F. Corelli, M. Botta // *J. Med. Chem.* – 2005. – Vol.48. – № 25. – P. 8000–8008.
67. *Mugnaini, C.* Dihydro-alkylthio-benzyl-oxopyrimidines as inhibitors of reverse transcriptase: synthesis and rationalization of the biological data on both wild-type enzyme and relevant clinical mutants / C. Mugnaini, M. Alongi, A. Togninelli, H. Gevariya, A. Brizzi, F. Manetti, C. Bernardini, L. Angeli, A. Tafi, L. Bellucci, F. Corelli, S. Massa, G. Maga, A. Samuele, M. Facchini, I. Clotet-Codina, M. Armand-Ugón, J. A. Esté, M. Botta // *J. Med. Chem.* – 2007. – Vol. 50. – № 26. – P. 6580–6595.
68. *Nawrozkij, M. B.* 5-Alkyl-6-benzyl-2-(2-oxo-2-phenylethylsulfanyl)-pyrimidin-4(3H)-ones, a series of anti-HIV-1 agents of the dihydro-alkoxy-benzyl-oxopyrimidine family with peculiar structure-activity relationship profile / M. B. Nawrozkij, D. Rotili, D. Tarantino, G. Botta, A. S. Eremyichuk, I. Musmuca, R. Ragno, A. Samuele, S. Zanolli, M. Armand-Ugón, I. Clotet-Codina, I. A. Novakov, B. S. Orlinson, G. Maga, J. A. Esté, M. Artico, A. Mai // *J. Med. Chem.* – 2008. – Vol. 51. – № 15. – P. 4641–4652.
69. *Goldman, M. E.* Pyridinone derivatives: specific human immunodeficiency virus type 1 reverse transcriptase inhibitors with antiviral activity / M. E. Goldman, J. H. Nunberg, J. A. O'Brien, J. C. Quintero, W. A. Schleif, K. F. Freund, S. L. Gaul, W. S. Saari, J. S. Wai, J. M. Hoffman // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 1991. – Vol. 88. – № 15. – P. 6863–6867.
70. *Himmel, D. M.* Crystal structures for HIV-1 reverse transcriptase in complexes with three pyridinone derivatives:

a new class of non-nucleoside inhibitors effective against a broad range of drug-resistant strains / D. M. Himmel, K. Das, A. D. Clark, S. H. Hughes, A. Benjahad, S. Oumouch, J. Guillemont, S. Coupa, A. Poncelet, I. Csoka, C. Meyer, K. Andries, C. H. Nguyen, D. S. Grierson, E. Arnold // *J. Med. Chem.* – 2005. – Vol. 48. – № 24. – P. 7582–7591.

71. *Guillemont, J.* Synthesis and biological evaluation of C-5 methyl substituted 4-arylthio and 4-aryloxy-3-iodopyridin-2(1H)-one type anti-HIV agents / J. Guillemont, A. Benjahad, S. Oumouch, L. Decrane, P. Palandjian, D. Vernier, L. Queguiner, K. Andries, M.-P. de Béthune, K. Hertogs, D. S. Grierson, C. H. Nguyen // *J. Med. Chem.* – 2009. – Vol. 52. – № 23. – P. 7473–7487.

72. *Kennedy-Smith, J. J.* Synthesis and biological activity

of new pyridone diaryl ether non-nucleoside inhibitors of HIV-1 reverse transcriptase / J. J. Kennedy-Smith, N. Arora, J. R. Billedeau, J. Fretland, J. Q. Hang, G. M. Heilek, S. F. Harris, D. Hirschfeld, H. Javanbakht, Y. Li, W. Liang, R. Roetz, M. Smith, G. Su, J. M. Suh, A. G. Villaseñor, J. Wu, D. Yasuda, K. Klumpp, and Z. K. Sweeney // *MedChemComm.* – 2010. – Vol. 1. – P. 79–83.

73. *Gomez, R.* Design and synthesis of pyridone inhibitors of non-nucleoside reverse transcriptase / R. Gomez, S. Jolly, T. Williams, T. Tucker, R. Tynebor, J. Vacca, G. McGaughey, M.-T. Lai, P. Felock, V. Munshi, D. DeStefano, S. Touch, M. Miller, Y. Yan, R. Sanchez, Y. Liang, B. Paton, B.-L. Wan, N. Anthony // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2011. – Vol. 21. – № 24. – P. 7344–7350.

A. N. Geisman, M. S. Novikov

DIARYL NON-NUCLEOSIDE REVERSE TRANSCRIPTASE INHIBITORS: APPROACHES TOWARDS MOLECULAR DESIGN AND CHEMICAL SYNTHESIS

Volgograd State Medical University

Abstract. Reverse transcriptase is a key enzyme in HIV reproduction targeted by different classes of antiretroviral agents. The non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors is the most structurally diverse group of them, included in the majority of current HIV treatment regimens.

The review covers the methods used for the design of novel non-nucleoside RT inhibitors containing two aromatic fragments and chemical synthesis of their diaryl pharmacophores.

Keywords: HIV, reverse transcriptase, non-nucleoside inhibitors, benzophenone derivatives, diaryl ethers, uracil derivatives, pyrimidinone derivatives.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 547.239

В. В. Бурмистров, Г. М. Бутов

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1-ИЗОЦИАНОМЕТИЛ-3,5-ДИМЕТИЛАДАМАНТАНА*

Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета

E-mail: vht@volpi.ru

Впервые синтезирован 1-изоцианатометил-3,5-диметиладамантан, а также исследовано его взаимодействие с водой, этанолом и 2-аминоэтанолом. С количественным выходом получена 1-[3,5-Диметил(адамантил-1-ил)]-3-(2-гидроксиэтил)мочевина – перспективный полупродукт для синтеза ротаксанов и мономеров для супрамолекулярной полимеризации, а также подобраны оптимальные условия для ее получения. Состав и строение синтезированных соединений подтверждены методом ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Ключевые слова: адамантан, адамантил, изоцианат, амин, мочевины, ротаксан.

В последние годы в медицинской химии значительно возросло число публикаций по исследованию биологической и физиологической активности 1,3-дизамещенных мочевины. Исследованием более трех тысяч мочевины, содержащих адамантильный фрагмент, была доказана их высокая ингибиторная активность по отношению к растворимому эпоксиду гидролазы и циклооксигеназы-2 человека, которые играют важную роль в регуляции кровяного давления и подавлении воспалительных процессов, лечения туберкулеза и сахарного диабета [1–11]. Кроме того, адамантилсодержащие изоцианаты являются удобными реагентами для введения концевых блокирующих групп в молекулы псевдоротаксанов при получении ротаксанов, а также мономеров общей формулы: $Ad_1-Z-R-Z-Ad_1$, где Ad_1 – 1-адамантил (типа «гость»), в синтезе супрамолекулярных полимеров [17].

Наиболее простым и эффективным способом получения адамантилсодержащих 1,3-дизамещенных мочевины является взаимодействие адамантилсодержащих изоцианатов с аминами соответствующей структуры. Несмотря на широкий ассортимент мочевины, большинство из них получено из 1-адамантилизоцианата. Однако слабая растворимость мочевины, полученных из 1-изоцианатоадамантилана, в воде и в жирах,

а также их высокая температура плавления снижает их эффективность *in vivo* [7; 9].

Эффективным методом снижения температуры плавления производных адамантана является введение метильных групп в узловое положение адамантана. Аналогичный эффект, по видимому, может быть получен при наличии метиленового мостика между адамантильным радикалом и функциональной группой. Так, введение метиленового мостика в молекулу твердого 1-изоцианатоадамантилана (температура плавления 144–146 °С) приводит к получению жидкого 1-изоцианатометиладамантилана (температура кипения 87–88 °С/2 мм рт. ст.). В связи с этим было высказано предположение, что совместное введение метильных групп и метиленового мостика в структуре изоцианата должно существенно снизить его температуру плавления, а также температуру плавления полученных на его основе производных и, по мнению авторов, сможет устранить недостатки, имеющиеся у адамантилсодержащих мочевины и уретанов.

С другой стороны, исследование биологической активности 1,3-дизамещенных мочевины, полученных из новых адамантилсодержащих изоцианатов, позволит исследовать влияние объема 1,3-диметиладамантильного радикала и спейсера $-CH_2-$ до мочевиной группы как на способность таких мочевины ингибировать рас-

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

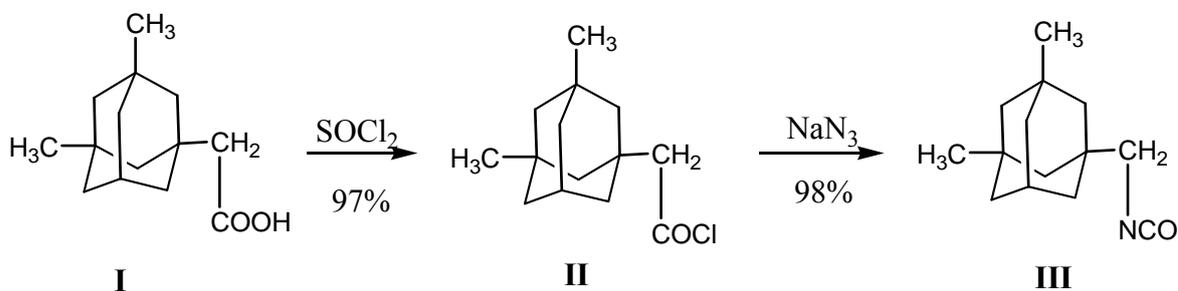
творимый эпоксид гидролазы, так и на их растворимость и метаболическую стойкость.

В продолжение работ [12–15] по синтезу новых адамантилсодержащих изоцианатов и исследованию свойств получаемых на их основе мочевины был осуществлен синтез 1-изоцианатометил-3,5-диметиладамантана. Для его синтеза первоначально была получена 3,5-диметил(адамант-1-ил) уксусная кислота по описанной в литературе методике синтеза адамантилуксусных кислот [16].

Синтез 1-изоцианатометил-3,5-диметиладамантана проводился по усовершенствованной авторами методике синтеза адамантилсодержащих изоцианатов с использованием перегруппировки

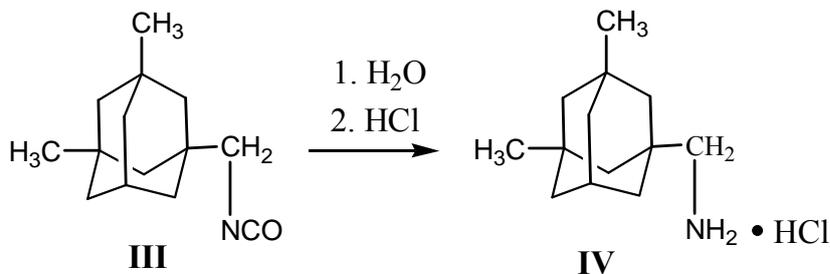
Курциуса. Исходным соединением служила 3,5-диметил(адамант-1-ил) уксусная кислота, которую обрабатывали хлористым тионилом при температуре его кипения в течение 1 часа и получали соответствующий хлорангидрид, который прикапывали в течение 2 часов к кипящей суспензии азид натрия в толуоле при температуре его кипения и выдерживали при данных условиях до окончания выделения азота.

Установлено, что в случае 1-изоцианатометил-3,5-диметиладамантана реакция взаимодействия хлорангидрида с азидом натрия протекает за 1,5 часа. 1-Изоцианатометил-3,5-диметиладамантан **III** получен с выходом 77 % в расчете на 1,3-диметиладамантан.



1-Изоцианатометил-3,5-диметиладамантан **III**, который выделяли перегонкой в вакууме, представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 106–107 °C/8 мм рт. ст. Строение изоцианата доказано данными ИК-спектроскопии (полоса поглощения в области 2270 см^{-1} (NCO) и хромато-масс-спектрометрии ($[\text{M}]^+$ 219, 3 %). Температура кипения 1-изоцианатометил-3,5-диметиладамантана на 21 °C ниже (при давлении 8 мм рт. ст.), чем у 1-изоцианато-3,5-диметиладамантана. Введение метиленового мостика между изоцианатной группой и адамантильным фрагментом приводит к снижению температуры кипения за счет придания подвижности изоцианатной группе.

Авторами ранее был разработан эффективный способ получения адамантилсодержащих аминов из изоцианатов [18]. Препараты «Мидантан» и «Мемантин», а также их аналоги в настоящее время используются в медицинской практике в качестве средств для лечения болезней Паркинсона, Альцгеймера, нейродегенеративных заболеваний, глаукомы и др. В связи с этим осуществлен гидролиз 1-изоцианатометил-3,5-диметиладамантана, растворенного в толуоле, в присутствии концентрированной соляной кислоты, так как при проведении реакции в нейтральной и щелочной средах образующийся амин взаимодействует с исходным изоцианатом, что приводит к образованию мочевины:



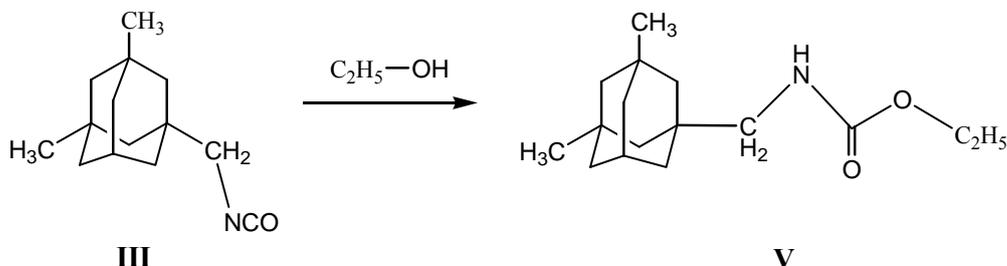
Учитывая то, что изоцианат **III**, в отличие от 1-адамантилизоцианата, является жидким веществом, его превращение в амин можно

проводить и в отсутствие растворителя – толуола.

1-Аминометил-3,5-диметиладамантан был

получен в виде соли (**IV**) с количественным выходом. В чистом виде соль амина **IV** выделяли перекристаллизацией из воды. Строение **IV** подтверждается данными масс-спектро스코пии.

Реакцией 1-изоцианатометил-3,5-диметил-адамантана **III** с этанолом в течение 8 часов



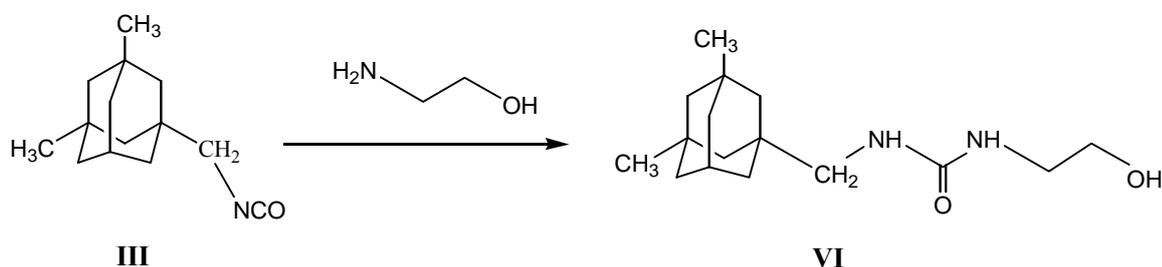
По мере протекания реакции продукт **V** реакции выпадал в осадок, который отфильтровывали и сушили в вакууме.

ИК-спектр **V** характеризуется наличием полосы поглощения в области 3300 см^{-1} . В масс-спектрах присутствуют характерные пики: молекулярного иона с интенсивностью 1 % и m/z 265, и пиком 3,5-диметил(адамант-

при комнатной температуре был получен [3,5-диметил(адамант-1-ил)метил]-N-этилкарбамат, представляющий собой твердое вещество белого цвета с температурой плавления $65 \text{ }^\circ\text{C}$, что ниже чем у этилового эфира 3,5-диметил(адамант-1-ил)карбаминовой кислоты ($88 \text{ }^\circ\text{C}$) на $23 \text{ }^\circ\text{C}$.

1-ил)ного иона максимальной интенсивности с m/z 163.

С целью получения 1,3-дизамещенной мочевины и в продолжение работ по синтезу новых мономеров для супрамолекулярных полимеров [19–22] авторами осуществлена реакция 1-изоцианатометил-3,5-диметиладамантана **III** с 2-аминоэтанолом.



Реакцию проводили в диметилформамиде при температуре $0 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 часов. Выбор данной температуры реакции обусловлен тем, что при более высоких температурах наблюдается протекание реакции по гидроксильной группе с образованием уретанов. Образующаяся 1-[3,5-диметил(адамант-1-ил)метил]-3-(2-гидроксиэтил)мочевина **VI**, представляющая собой твердое вещество белого цвета, выпадала в осадок, который отфильтровывали и сушили. Установлено, что температура плавления **VI** составляет $125 \text{ }^\circ\text{C}$. Это на $52 \text{ }^\circ\text{C}$ ниже, чем у аналогичного, полученного из 1-изоцианатоадамантана ($177 \text{ }^\circ\text{C}$) [14], и на $12 \text{ }^\circ\text{C}$ ниже, чем у 1-[3,5-диметил(адамант-1-ил)]-3-(2-гидроксиэтил)мочевины ($137 \text{ }^\circ\text{C}$) [9]. Строение продукта **VI** подтверждено хромато-масс-спектрометрией.

Наличие гидроксильной группы позволит получать на его основе ротаксаны, 1,3-диметил-

адамантильная группа может участвовать в супрамолекулярных взаимодействиях с мономерами типа «хозяин», например, на основе β -циклодекстрина.

Соединение **III** может быть использовано для эффективного блокирования концевых групп псевдоротахсанов и ротахсанов, а **VI** – как полупродукт для получения мономеров для супрамолекулярных полимеров на основе циклодекстринов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3,5-Диметил(адамант-1-ил) уксусная кислота (I). В реактор объемом 250 мл, снабженный мешалкой и капельной воронкой вносили 10 мл 50 %-ной азотной кислоты и 90 мл 98 %-ной серной кислоты, охлаждали смесь до $5 \text{ }^\circ\text{C}$ и постепенно приливали 10 г (0,041 моль) 1-бром-3,5-диметиладамантана. Затем в тече-

ние 1 часа прикапывали 25 мл 1,1-дихлорэтилена и перемешивали еще 2 часа при температуре 5–10 °С и выливали в лед. Выпавшую кислоту отфильтровывали, промывали водой и очищали переосаждением и перекристаллизацией из гексана. Получено 7,45 г (82%), белый порошок, т. пл. 113,4–114,1 °С. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{омн.}}$, %): 222 (1%, $[M]^+$), 163 (100%, $[Ad(CH_3)_2]^+$). Найдено, %: С 75,98, Н 9,93. $C_{14}H_{22}O_2$. Вычислено, %: С 75,63, Н 9,97.

1-Изоцианатометил-3,5-диметиладамантан (III). Первая стадия. К 10 г (0,045 моль) 3,5-диметил-(адамант-1-ил)уксусной кислоты прибавляли 6,42 г (0,054 моль) хлористого тионила и выдерживали реакционную смесь при температуре его кипения в течение 1,5 часа. Избыток хлористого тионила отгоняли. *Вторая стадия.* Полученный хлорангидрид 3,5-диметил-(адамант-1-ил)уксусной кислоты прикапывали в течение 1 часа к суспензии 3,25 г (0,05 моль) азидата натрия в 92 г (1 моль) безводного толуола. Затем реакционную смесь выдерживали в течение 1 часа при температуре кипения толуола до полного прекращения выделения азота. Реакционную смесь фильтровали через слой хлорида натрия, отгоняли растворитель. Продукт перегоняли в вакууме. Получено 8,86 г (90%), бесцветная жидкость, т. кип. 106–107 °С/8 мм рт. ст. n_D^{20} 1,5188. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2270 (NCO). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{омн.}}$, %): 219 (1%, $[M]^+$), 204 (2 %, $[M-CH_2]^+$), 177 (2%, $[M-NCO]^+$), 163 (100%, $[Ad(CH_3)_2]^+$), 148 (2%), 121 (5%), 107 (40%), 79 (5 %), 56 (3 %, $[CH_2-NCO]^+$). Найдено, %: С 76,98, Н 9,63, N 6,12. $C_{14}H_{21}NO$. Вычислено, %: С 76,67, Н 9,65, N 6,39. $M=219,32$.

Гидрохлорид 1-аминометил-3,5-диметиладамантана (IV). К 400 мг (1,82 ммоль) 1-изоцианатометил-3,5-диметиладамантана в 5 мл безводного толуола при перемешивании прибавляли 250 мг (2,4 ммоль) $HCl_{\text{конц}}$ и выдерживали реакционную массу в течение 1 часа. Выпавший белый осадок отфильтровывали, промывали ацетонитрилом и сушили. Получено 410 мг (1,78 ммоль, 98%), порошок белого цвета. Т.пл. 279,6–280,2 °С. Масс-спектр амина, m/z ($I_{\text{омн.}}$, %): 193 (4%, $[M]^+$), 163 (12%, $[M-NH_2]^+$), 135 (100%, $[Ad]^+$). Найдено, %: С 80,98, Н 11,73, N 7,12. $C_{13}H_{23}N$. Вычислено, %: С 80,76, Н 11,99, N 7,25. $M=193,33$.

[3,5-Диметил(адамант-1-ил)метил]-N-этилкарбамат (V). К 400 мг (1,8 ммоль) 1-изоцианатометил-3,5-диметиладамантана приливали 10 г (217 ммоль) этилового спирта. Реак-

ционную смесь выдерживали в течение 8 часов при комнатной температуре. Кристаллический осадок отфильтровывали. Полученное твердое вещество сушили в вакууме. Получено 430 мг (1,62 ммоль, 90%), твердое вещество белого цвета. Т.пл. 65,3–66,0 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3295 (NH-CO-O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{омн.}}$, %): 265 (1%, $[M]^+$), 163 (100%, $[Ad(CH_3)_2]^+$).

1-[3,5-Диметил(адамант-1-ил)метил]-3-(2-гидроксиэтил)мочевина (VI). К раствору 400 мг (2,09 ммоль) 1-изоцианатометиладамантана в 10 мл диметилформаида добавляли раствор 800 мг (13,11 ммоль) 2-аминоэтанола в 5 мл диметилформаида при температуре 0 °С. После перемешивания в течение 8 часов в реакцию вводили водный раствор 1N HCl (50 мл) при температуре 0 °С, и смесь перемешивали еще 30 минут. Кристаллический осадок отфильтровывали и промывали 50 мл воды, а затем 30 мл этилацетата. Полученное твердое вещество сушили в вакууме. Получено 505 мг (2,01 ммоль, 96%), твердое вещество белого цвета. Т.пл. 137,3–137,9 °С. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{омн.}}$, %): 252 (1%, $[M]^+$), 236 (2%, $[M-OH]^+$), 222 (4%), 209 (2%), 164 (9%), 149 (11%, $[Ad-CH_2]^+$), 135 (100%, $[Ad]^+$), 107 (14%), 93 (40%), 79 (52%).

Масс-спектры записаны на хромато-масс-спектрометре «Hewlett Packard GC 5890 Series II/MSD 5972 Series». ТСХ проводили на пластинках «Silufol UV 254», элюент – бензол. ИК-спектры получены на ИК-спектрометре «Scimitar FT 800». Температуры плавления были измерены на приборе «OptiMelt» в Калифорнийском университете (г. Дэвис, Калифорния, США). Очистка веществ осуществлялась с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент гексан : этилацетат 1:1).

Таким образом, разработан эффективный способ синтеза 1-изоцианатометил-3,5-диметиладамантана, а также исследованы его химические свойства и получены производные адамантиана (карбамат и мочевина), имеющие пониженные температуры плавления.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. North E. J., Scherman M. S., Bruhn D. F., Scarborough J. S., Maddox M., Jones V., Grzegorzewicz A., Yang L., Hess T., Morisseau C., Jackson M., McNeil M. R., Lee Design R. E. Synthesis and anti-tuberculosis activity of 1-adamantyl-3-heteroaryl ureas with improved in vitro pharmacokinetic properties // Bioorganic & Medicinal Chemistry, V. 21, № 9, 2013, p. 2587–2599.

2. *Shen H. C.*, Hammock B. D. Discovery of Inhibitors of Soluble Epoxide Hydrolase: A Target with Multiple Potential Therapeutic Indications // *J. Med. Chem.*, № 55, 2012, p. 1789–1808.
3. *Kim I.-H.*, Nishi K., Kasagami T., Morisseau C., Liu J.-Y., Tsai H.-J., Hammock B. D. Biologically active ester derivatives as potent inhibitors of the soluble epoxide hydrolase // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, V. 22, 2012, p. 5889–5892.
4. *Morisseau C.*, Hammock B. D. Impact of Soluble Epoxide Hydrolase and Epoxyeicosanoids on Human Health // *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 2013, p. 37–58.
5. *Wagner K.*, Inceoglu B., Dong H., Yang J., Hwang S. H., Jones P., Morisseau C., Hammock B. D. Comparative efficacy of 3 soluble epoxide hydrolase inhibitors in rat neuropathic and inflammatory pain models // *European Journal of Pharmacology*, № 700, 2013, p. 93–101.
6. *Meirer K.*, Rödl C. B., Wisniewska J. M., George S., Häfner A.-K., Buscató E., Klingler F.-M., Hahn S., Berressem D., Wittmann S. K., Steinhilber D., Hofmann B., Proschak E. Synthesis and Structure–Activity Relationship Studies of Novel Dual Inhibitors of Soluble Epoxide Hydrolase and Lipoxigenase // *J. Med. Chem.*, № 56, 2013, p. 1777–1781.
7. *Hwang S.H.*, Tsai H., Hammock B.D. Orally Bioavailable Potent Soluble Epoxide Hydrolase Inhibitors // *J. Med. Chem.*, № 50, 2007, p. 3825–3840.
8. *Grzegorzewicz A.*, Pham H., Gundi V., Scherman M., North E., Hess T., Jones V., Gruppo V., Born S., Korduláková J., Chavadi S. S., Morisseau C., Lenaerts A., Lee R., McNeil M., Jackson M. Inhibition of mycolic acid transport across the *Mycobacterium tuberculosis* plasma membrane // *Nature Chemical Biology*, V. 8, 2012, p. 334–341.
9. *Kasagami T.*, Kim I., Hammock B.D. Pharmacokinetic screening of soluble epoxide hydrolase inhibitors in dogs // *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, № 40, 2010, p. 222–238.
10. *Scherman M. S.*, North E. J., Jones V., Hess T. N., Grzegorzewicz A. E., Kasagami T., Kim I.-H., Merzlikin O., Lenaerts A. J., Lee R. E., Jackson M., Morisseau C., McNeil M. R. Screening a library of 1600 adamantyl ureas for anti-*Mycobacterium tuberculosis* activity in vitro and for better physical chemical properties for bioavailability // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, № 20, 2012, p. 3255–3262.
11. *Hwang S. H.*, Wagner K. M., Morisseau C., Liu J.-Y., Dong H., Weckler A. T., Hammock B. D. Synthesis and Structure Activity Relationship Studies of Urea-Containing Pyrazoles as Dual Inhibitors of Cyclooxygenase-2 and Soluble Epoxide Hydrolase // *J. Med. Chem.*, № 54, 2011, p. 3037–3050.
12. *Бутов, Г. М.* Реакции 1,3-дегидроадамантиана с органическими изоцианатами / Г. М. Бутов, В. В. Першин, В. В. Бурмистров // *Журнал органической химии*. – 2011. – Т. 47. – Вып. 4. – С. 606–607.
13. *Бурмистров, В. В.* Синтез (1-адамантил) арилизоцианатов на основе 1,3-дегидроадамантиана и гидрохлоридов (1-адамантил)-ариламинов на их основе / В. В. Бурмистров, Г. М. Бутов, В. В. Першин // *В мире научных открытий*. – 2011. – № 9.1 (21). – С. 307–314.
14. *Бурмистров, В. В.* Синтез и химические свойства 1-изоцианато-3,5-диметилаадамантиана / В. В. Бурмистров, Г. М. Бутов, В. В. Першин // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5(92) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9).* – С. 62–66.
15. *Butov G. M.*, Burmistrov V.V., Saad Karim Ramez Synthesis and Properties of 1,3-bis-adamantyl Disubstituted Ureas and Biureas // *J. Chem. Chem. Eng.*, № 6, 2012, p. 774–777.
16. А. с. 483393 СССР, МПК С 07 С 61/12. Способ получения адамантилуксусных кислот / Л. Н. Бутенко [и др.]. – № 1836070; заявл. 10.10.1972; опубл. 05.09.1975, Бюл. № 33. – 2 с.
17. *Zhao, Q.* Surface Modification of Cellulose Fiber via Supramolecular Assembly of Biodegradable Polyesters by the Aid of Host-Guest Inclusion Complexation // *Biomacromolecules*, № 11(5), 2010, p. 1364–1369.
18. Пат. 2440971 РФ, МПК С 07С 209/16 211/38 209/08. Способ получения гидрохлоридов аминопроизводных адамантана / Г. М. Бутов, В. В. Першин, В. В. Бурмистров. – Заявл. 23.07.2010; опубл. 27.01.2012, Бюл. № 3.
19. *Зубович, Е. А.* Синтез 1,3-дизамещенных мочевины и бисмочевины – структурных элементов для супрамолекулярных соединений / Е. А. Зубович, В. В. Бурмистров, Г. М. Бутов [и др.] // *Бутлеровские сообщения*. – 2013. – Т. 33, № 1. – С. 65–68.
20. *Данилов, Д. В.* Синтез диадамантиловых эфиров двухатомных спиртов / Д. В. Данилов, Е. А. Зубович, В. В. Бурмистров [и др.] // *Современные наукоемкие технологии*. – 2013. – № 9. – С. 77–78.
21. Пат. 2487117 РФ, МПК С 07С 273/18, С 07С 275/18, С 07С 275/26. Способ получения 1,3-дизамещенных мочевины производных 1,3-диметилаадамантиана / Г. М. Бутов, В. В. Бурмистров. – Заявл. 13.06.2012; опубл. 10.07.2013.
22. Пат. 2486893 РФ, МПК А 61К 31/00, С 07С 275/28, С 07С 275/18. Способ получения бис[3-метил(адамантил)]мочевины / Г. М. Бутов, В. В. Бурмистров. – Заявл. 13.06.2012; опубл. 10.07.2013.

V. V. Burmistrov, G. M. Butov

SYNTHESIS OF 1-ISOCYANATEMETHYL-3,5-DIMETHYLADAMANTANE AND INVESTIGATION OF ITS PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Volzshsky Polytechnical Institute (filial) VSTU

Abstract. A new 1-isocyanatemethyl-3,5-dimethyladamantane was synthesized and its interactions with water, alcohol and 2-aminealcohol were investigated. 1-[3,5-Dimethyl(adamant-1-yl)]-3-(2-hydroxyethyl)urea – promising intermediate for rotaxane synthesis and supramolecular polymerization were acquired with quantitative yield and optimal conditions were selected for this reaction. Structure of the compounds synthesized were confirmed by IR-spectroscopy and chromatography-mass-spectrometry.

Keywords: adamantane, adamantyl, isocyanate, amine, urea, rotaxane.

УДК 549.49

В. М. Мохов, Г. М. Бутов

РЕАКЦИЯ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С АЗИДОМ ВОДОРОДА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Разработан новый удобный препаративный способ получения 1-азидоадамантана по реакции 1,3-дегидроадамантана с безводным азидом водорода в растворе диэтилового эфира.

Ключевые слова: 1,3-дегидроадамантан, 1-азидоадамантан.

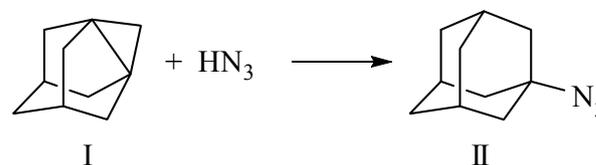
Алкилазиды, в том числе 1-азидоадамантан, широко применяются для синтеза гетероциклических соединений. В частности, взаимодействие 1-азидоадамантана с олефинами приводит к производным N-адамантил-1,2,3-триазиолина, реакция с замещенными ацетиленами – к N-адамантилтриазиолам [1]. Современные исследования показали перспективность использования 1-азидоадамантана в области металлокомплексного катализа [2, 3]. Синтез 1-азидоадамантана традиционными способами состоит во взаимодействии 1-галогеноадамантанов с азидами щелочных металлов [4] или триметилсилилазидом [5] в присутствии кислот Льюиса, или реакции 1-адамантанола с азидом натрия в среде серной кислоты [6]. Первый способ характеризуется длительностью реакции (до 12 часов), последний сопровождается образованием побочных продуктов и требует точного выдерживания времени синтеза и применения кислоты строго определенной концентрации.

С целью поиска удобного способа синтеза 1-азидоадамантана авторами в качестве алкилирующего реагента был использован 1,3-дегидроадамантан (тетрацикло[3.3.1.1.^{3,7}.0.^{1,3}]декан, **(I)**). Данный углеводород представляет собой чрезвычайно реакционно-способное соединение, относящееся к классу пропелланов с малыми циклами. Ранее соединение **(I)** широко использовалось для введения адамант-1-ильной группы в молекулы веществ путем его присоединения по связям O-H, S-H и другим группам, содержащим подвижный водород [7–10]. До сих пор, однако, очень слабо изучены его реакции с веществами, содержащими связи N-H.

Известно, что присутствие воды и гидроксилсодержащих соединений приводит к образованию из углеводорода **(I)** соответствующих кислородсодержащих производных адамантана [8]. Поэтому в качестве второго реагента был использован безводный азид водорода, полученный непосредственно перед синтезом при взаимодействии азиды натрия с серной кислотой в среде инертного органического раствори-

теля. Согласно одному из разработанных способов, легколетучий азид водорода выделялся в чистом виде путем его отгонки из реакционной массы, после чего вводился в реакцию с **(I)** в растворе диэтилового эфира. Однако в связи с неустойчивостью безводного азиды водорода более безопасен метод, не предусматривающий его выделения в качестве индивидуального вещества. При этом азид водорода получается прокапыванием концентрированной кислоты к суспензии азиды натрия в диэтиловом эфире при медленном перемешивании, после чего полученный раствор азиды водорода в диэтиловом эфире использовался в реакции с **(I)**.

Реакция **(I)** с азидом водорода проводилась в диэтиловом эфире при 20–25 °С в течение 20–30 минут и приводила к получению **(II)** с выходом до 90 %.



Взаимодействие **(I)** с азидом водорода протекало при комнатной температуре в отсутствие катализатора в течение 20–30 минут и на начальной стадии сопровождалось экзотермическим эффектом. 1-Азидоадамантан **(II)** выделялся с помощью отгонки диэтилового эфира и избытка азиды водорода в вакууме водоструйного насоса, очищался перекристаллизацией из изо-пропанола. Свойства полученного с выходом 86–90 % соединения **(II)** соответствовали литературным данным.

Таким образом, разработан удобный и селективный способ получения 1-адамантилазида, а применение эфирного раствора азиды водорода делает его также безопасным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Адамантилазид (II). Способ 1. К смеси 5,8 г (0,09 моль) азиды натрия в 20 мл *n*-октана при перемешивании прибавляют по каплям

3,9 г (0,04 моль) конц. H_2SO_4 . После этого из реакционной смеси отгоняют 2,1 г (0,05 моль) безводного азидо водорода, т. кип. 32–35 °С (лит. т. кип. 36 °С [11]). Перегранный азид водорода растворяют в 20 мл диэтилового эфира и прибавляют раствор 2 г (0,015 моль) (I) в 15 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь выдерживают 20 мин при 20–25 °С, прибавляют водный раствор Na_2CO_3 до слабо щелочной реакции. От органического слоя отгоняют диэтиловый эфир, остаток перекристаллизовывают из пропан-2-ола, получают 2,3 г (0,013 моль, 86 %) соединения (II), т. пл. 81–82 °С (лит. т. пл. 80–81 °С [12]). ИК спектр, cm^{-1} : 2115 (N_3).

1-Адамантилазид (II). Способ 2. Аналогично, из смеси 4,5 г (0,07 моль) азидо натрия, 2,9 г (0,03 моль) конц. H_2SO_4 в 30 мл диэтилового эфира получают раствор азидо водорода, который отделяют декантацией и прибавляют к раствору 2 г (0,015 моль) (I) в 20 мл диэтилового эфира. После аналогичного выделения получают 2,4 г (0,0136 моль, 90 %) соединения (II), т. пл. 80–81 °С (лит. т. пл. 80–81 °С [12]). ИК спектр, cm^{-1} : 2115 (N_3).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Sasaki, T. Synthesis of Adamantane Derivatives. 52. 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of 1-Azidoadamantane. Reactivity, Regioselectivity, and Carbon- 13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra of 1-(1-Adamantyl)- Δ^2 -1,2,3-triazolines and -1H-1,2,3-triazoles / T. Sasaki, Sh. Eguchi, M. Yamayoshi, T. Esaki // J. Org. Chem. -1981. - V. 46, № 9. - P. 1800–1804.
2. Ho-Fai Ip Ruthenium-Mediated Double C–H Activation of Toluene with 1-Azidoadamantane / Ho-Fai Ip, Yat-Ming So, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, Wa-Hung Leung // Organometallics. - 2012. - V. 31, № 19. - P. 7020–7023.
3. Cowley, R. E. Catalytic nitrene transfer from an imidoiron(III) complex to form carbodiimides and isocyanates / R. E. Cowley, N. A. Eckert, J. Elhaik, P. L. Holland // Chem. Commun. - 2009. - № 13. - P. 1760–1762.
4. Surya Prakash, G. K. Preparation of Secondary and Tertiary Cyclic and Polycyclic Hydrocarbon Azides / G. K. Surya Prakash, M. A. Stephenson, J. G. Shih, G. A. Olah // J. Org. Chem. - 1986, V. 51, № 16. - P. 3215–3217.
5. Sasaki, T. Synthesis of Adamantane Derivatives. 56. Reaction of 1-Adamantyl Chloride with Trimethylsilyl Pseudohalide / T. Sasaki, A. Nakanishi, M. Ohno, J. Org // Chem. - 1981. - V. 46, № 26. - P. 5445–5447.
6. Sasaki, T. Synthesis of Adamantane Derivatives, 37. A Convenient and Efficient Synthesis of 1-Azidoadamantane and Related Bridgehead Azides, and Some of Their Reactions / T. Sasaki, Sh. Eguchi, T. Katada, O. Hiroaki // J. Org. Chem. - 1977. - V. 41, № 23. - P. 3741–3743.
7. Бутов, Г. М. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с эфирами α -галогенкарбоновых кислот / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, С. В. Дьяконов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 5 / ВолгГТУ. - Волгоград, 2007. - (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 4). - С. 30–34.
8. Бутов, Г. М. Изучение взаимодействия 1,3-дегидроадамантиана с 1- и 2-нафтолами / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. А. Камнева, К. Р. Саад // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 1 / ВолгГТУ. - Волгоград, 2008. - (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 5). - С. 39–41.
9. Бутов, Г. М. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с алифатическими аминами и амидами карбоновых кислот / Г. М. Бутов, В. М. Мохов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2006. - (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 3). - С. 21–24.
10. Бутов, Г. М. Адамантилирование азолов 1,3-дегидроадамантианом. I. N-адамантилирование имидазолов 1,3-дегидроадамантианом / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, О. А. Панюшкина // Журнал органической химии. - 2009. - Т. 45, вып. 11. - С. 1736–1737.
11. Химическая энциклопедия / под. ред. И. Л. Кнунянца. - М.: Советская энциклопедия, 1988. - Т. 1. - С. 98.
12. Sasaki, T. Substitution Reaction of 1-Bromoadamantane in Dimethyl Sulfoxide: Simple Synthesis of 1-Azidoadamantane / T. Sasaki, S. Eguchi, T. Toru // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1969, V. 42. - P. 3613.

V. M. Mokhov, G. M. Butov

THE REACTION OF 1,3-DEHYDROADAMANTANE WITH HYDROGEN AZIDE

Volgograd State Technical University

Abstract: A novel and useful preparation method for obtaining of 1-azidoadamantane by the reaction of 1,3-dehydroadamantane with unhydrous hydrogen azide in diethyl ether solution was discovered.

Keywords: 1,3-dehydroadamantane, 1-azidoadamantane.

УДК 547+544.478(25)

*В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Чан Буй Фук***ГИДРИРОВАНИЕ СВЯЗИ C=N ВОДОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ КОЛЛОИДНОГО НИКЕЛЯ****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: tons@vstu.ru

Впервые осуществлено гидрирование азометинов водородом при атмосферном давлении при катализе наночастицами никеля. Показано, что гидрирующим агентом в данной реакции является водород, а не изопропанол, использовавшийся в качестве растворителя. Продолжение исследований может привести к разработке удобного способа восстановительного аминирования карбонильных соединений.

Ключевые слова: наночастицы никеля, катализ, гидрирование, вторичные амины, восстановительное аминирование.

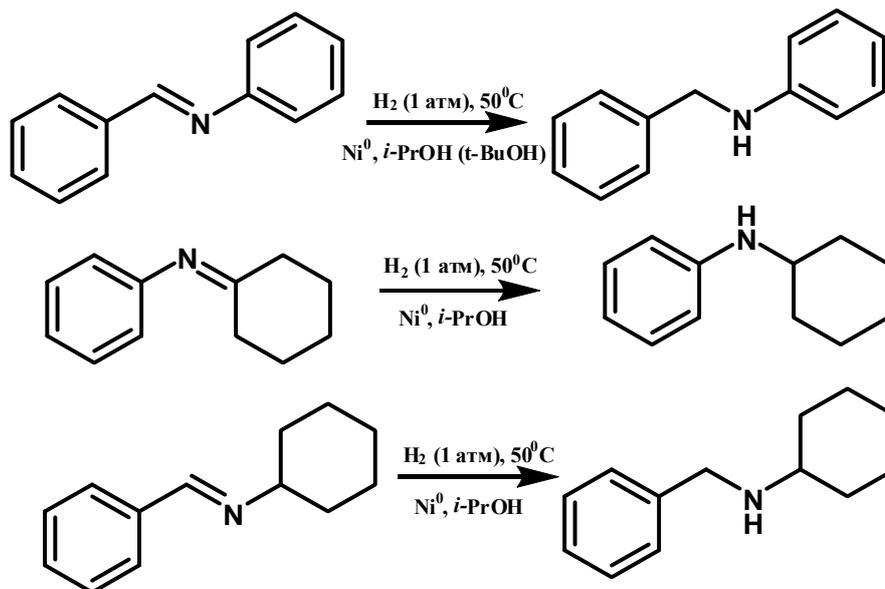
Реакции гидроаминирования широко используются для получения аминов и аминоксидов. В промышленности восстановительное аминирование проводят в среде избытка водорода, часто с применением дорогих катализаторов или жестких условий реакции, а в лабораторных условиях – в присутствии значительного избытка аминоксидов и гидрирующего агента, в качестве которого часто используют муравьиную кислоту [1]. Ранее показано, что применение катализа наночастицами металлов позволяет упростить проведение реакции Лейкарта–Валлаха в лабораторных условиях [2]. С другой стороны, известно, что наночастицы металлов способны катализировать процесс гидрирования без применения водорода некоторых олефинов [3], нитроаренов [4]. Известно использование комплексных катализаторов для синтеза производных циклогексанамина [5].

Известно, что первой стадией реакции восстановительного аминирования является конденсация карбонильного соединения и амина, которая чаще всего способна протекать изолированно на доступных катализаторах без использования специальных условий. Гидрирование образующихся азометинов или енаминов протекает легко лишь при использовании муравьиной кислоты или комплексных гидридов металлов, а использование газообразного водорода требует жестких условий проведения реакции. Вследствие этого стадия гидрирования водородом является объектом данного исследования. Проведенное ранее успешное гидрирование енаминов на наночастицах никеля [6]

свидетельствует о возможности реализации одностадийного процесса гидроаминирования карбонильных соединений в мягких условиях при атмосферном давлении водорода. Однако сведения о гидрировании связей C=N водородом в мягких условиях при применении доступных катализаторов отсутствуют. Известно лишь о восстановлении азометинов на наночастицах или комплексах металлов с использованием в качестве восстановителя изопропанола или водорода в момент выделения [7–10]. Поэтому целью настоящей работы является изучение возможности гидрирования в мягких условиях азометинов и кетиминов как полупродуктов реакции восстановительного аминирования с использованием карбонильных соединений и первичных аминов.

В качестве исходных соединений были взяты продукты конденсации анилина с бензальдегидом и циклогексаноном, а также циклогексанамина с бензальдегидом. Попытка провести гидрирование бензальанилина водородом с использованием коллоидного раствора никеля в тетрагидрофуране, примененного ранее для гидрирования связи C=C в енаминах [6], оказалась безуспешной, вследствие чего авторами была использована каталитическая система, полученная при восстановлении безводного хлорида никеля (II) боргидридом натрия в изопропанол.

Найдено, что гидрирование связи C=N в данном случае протекает успешно в течение 5–6 часов при барботаже газообразного водорода через смесь азометина и коллоидного раствора наночастиц никеля в изопропанол.



Показано, что строение азометина слабо влияет на его конверсию в указанных условиях. Так как известно, что наночастицы металлов катализируют реакцию перекрестного гидрирования («transfer hydrogenation») [10] при использовании вторичных спиртов в качестве растворителя и реагента, представлялось важным проверить, не является ли используемый изопропанол гидрирующим агентом в проведенной реакции. Для этого в качестве растворителя при гидрировании бензальанилина был взят трет-бутанол, не способный к генерированию водорода в данных условиях. Показано, что замена растворителя существенно не влияет на выход бензиланилина, следовательно гидрирование связей C=N осуществляется именно водородом.

Строение полученных с выходом 68–75 % вторичных аминов подтверждено методом спектроскопии ЯМР¹H, свойства известных веществ соответствуют литературным данным.

Таким образом, применение разработанного метода позволяет проводить гидрирование азометинных при атмосферном давлении водорода без использования дорогостоящих и труднодоступных катализаторов. Ранее показано, что нанодисперсные металлы или их оксиды катализируют некоторые реакции конденсации [11;12]. Показана также вероятность осуществления одностадийного процесса восстановительного аминирования карбонильных соединений как первичными, так и вторичными аминами с использованием наночастиц никеля при атмосферном давлении водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензиланилин. Способ 1. В плоскодонную колбу, снабженную барботером и обратной холодильником загружают суспензию 0,5 г (0,014 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола, после чего постепенно присыпают 0,9 г (0,007 моль) безводного хлорида никеля (II), при этом наблюдают образование черного коллоидного раствора. После этого включают барботаж водорода и добавляют 18,1 г (0,1 моль) бензальанилина. Реакцию проводят при 60 °С в течение 8 часов. По окончании реакции смесь охлаждают, добавляют 1 мл воды для ускорения коагуляции катализатора. Осевший осадок отфильтровывают, отделяют органический слой фильтрата и отгоняют изопропанол. Остаток перегоняют, получают 13,2 г (0,072 моль, 72 %) бензиланилина, бесцв. жидкость, кристаллизуется при стоянии, т. пл. 30–32 °С, т. кип. 155–157 °С/25 мм рт.ст. (лит. т. пл. 3 °С, т. кип. 306–307 °С [13]). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 3,71 с (1H, NH); 4,06 с (2H, CH₂-N); 6,32–7,14 м (10H, 2 C₆H₅).

Способ 2. Аналогично, из суспензии 0,4 г (0,011 моль) боргидрида натрия в 15 мл трет-бутанола и 0,65 г (0,005 моль) безводного хлорида никеля (II) получают коллоидный раствор катализатора. После этого включают барботаж водорода и добавляют 14,5 г (0,08 моль) бензальанилина. Реакцию проводят при 60 °С в течение 8 часов. После выделения получают 10,2 г (0,056 моль, 70 %) бензиланилина, бесцв. жидкость, кристаллизуется при стоянии, т. пл. 29–32 °С, т. кип. 154–156 °С/25 мм рт. ст. (лит. т. пл. 32 °С, т. кип. 306–307 °С [13]). Спектр

ЯМР¹H, δ, м. д.: 3,71 с (1H, NH); 4,06 с (2H, CH₂-N); 6,32–7,14 м (10H, 2 C₆H₅).

Циклогексиланилин. В плоскодонную колбу, снабженную барботером и обратным холодильником загружают суспензию 0,3 г (0,0083 моль) боргидрида натрия в 15 мл изопропанола, после чего постепенно присыпают 0,5 г (0,004 моль) безводного хлорида никеля (II), при этом наблюдают образование черного коллоидного раствора. После этого включают барботажа водорода и добавляют 10,4 г (0,06 моль) анилида циклогексанона. Реакцию проводят при 70 °С в течение 8 часов. По окончании реакции смесь охлаждают, добавляют 1 мл воды для ускорения коагуляции катализатора. Осевший осадок отфильтровывают, отделяют органический слой фильтрата и отгоняют изопропанол. Остаток перегоняют, получают 7,3 г (0,041 моль, 69 %) бензиланилина, т. кип. 165–167 °С/25 мм рт.ст. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,12–2,30 м (10H, 5 CH₂); 3,52 м (1H, CH-N); 3,70 с (1H, NH); 6,40–6,97 м (5H, C₆H₅).

Бензилциклогексиланилин. Аналогично, из суспензии 0,5 г (0,014 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 0,9 г (0,007 моль) безводного хлорида никеля (II) получают коллоидный раствор катализатора. После этого включают барботажа водорода и добавляют 14 г (0,075 моль) бензальциклогексиланилина. Реакцию проводят при 70 °С в течение 8 часов. После выделения получают 10,2 г (0,056 моль, 74 %) бензилциклогексиланилина, т. кип. 168–171 °С/25 мм рт.ст. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,03–2,35 м (10H, 5 CH₂); 2,38 м (1H, CH-N); 3,05 д (2H, CH₂-N, J 12,5 Гц); 7,05–7,22 м (5H, C₆H₅).

Спектры ЯМР¹H полученных соединений записаны на приборе «Varian Mercury-300» (рабочая частота – 300 МГц). В качестве растворителя использовался четыреххлористый углерод, в качестве внутреннего стандарта – ГМДС или ТМС.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Органикум: в 2 т.: пер. с нем. – М.: Мир, 1992. – Т. 2. – 474 с.
2. Мохов, В. М. Модификация реакции Лейкарта-Валлаха с использованием катализа наночастицами меди /

В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Чан Тхань Вьет // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 2(62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7). – С. 64–69.

3. Попов, Ю. В. Гидрирование некоторых непредельных соединений при катализе наночастицами металлов / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 39–43.

4. Мохов, В. М. О восстановлении нитроароматических соединений гидразингидратом при катализе наночастицами металлов переменной валентности / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Чан Тхань Вьет // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7). – С. 69–72.

5. Попов, Ю. В. Исследование процессов органического синтеза на гетерогенных катализаторах. Сообщение 1: Изучение химической схемы процесса метилирования циклогексиламина на катализаторах серии НТК / Ю. В. Попов, Е. В. Шишкин, С. Е. Латышова, В. А. Панчехин, М. К. Златогорская // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 5). – С. 108–111.

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

7. Burling, S. Direct and Transfer Hydrogenation of Ketones and Imines with a Ruthenium N-Heterocyclic Carbene Complex / S. Burling, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams // Adv. Synth. Catal. - 2005, Vol. 347, P. 591–594.

8. Alonso, F. Hydrogen-Transfer Reductive Amination of Aldehydes Catalysed by Nickel Nanoparticles / F. Alonso, P. Riente, M. Yus // SYNLETT 2008, No. 9, pp 1289–1292.

9. Alonso, F. The NiCl₂-Li-arene(cat.) combination: A versatile reducing Mixture / F. Alonso, M. Yus // Chem. Soc. Rev., 2004, Vol. 33, P. 284–293.

10. Alonso, F. Nickel Nanoparticles in Hydrogen Transfer Reactions / F. Alonso, P. Riente, M. Yus // Acc. Chem. Res. 2011.- Vol. 44, № 5, - P. 379–391.

11. Rahimizadeh, M. TiO₂ nanoparticles: an efficient heterogeneous catalyst for synthesis of bis(indolyl)methanes under solvent-free conditions / M. Rahimizadeh, Z. Bakhtiarpoor, H.n Eshghi, M. Pordel, G. Rajabzadeh // Monatsh Chem, Vol. 140, № 12, – 2009,- P. 1465–1469.

12. Choudary, B. M. Synthesis of flavanones using nanocrystalline MgO / B. M. Choudary, K. V. S. Ranganath, Jagajit Yadav, M. Lakshmi Kantam // Tetrahedron Letters. – 2005, – Vol. 46, №8, – P. 1369–1371.

13. Справочник химика / под. ред. Б. И. Никольского. – Л.: Химия, 1964. – Т. 2. – 1168 с.

V. M. Mokhov, Yu. V. Popov, Chan Bui Fuk

C=N - DOUBLE BOND HYDROGENATION BY HYDROGEN IN PRESENCE OF COLLOIDAL NICKEL

Volgograd State Technical University

Abstract. In first time hydrogenation of imines by hydrogen at atmospheric pressure and catalysis by nickel nanoparticles was done. It is shown, that hydrogen, but not isopropanol, used as solvent, is a hydrogenating agent in this reaction. Further investigations may lead to discovering of a new method of carbonyl-containing compounds reductive amination.

Keywords: nickel nanoparticles, catalysis, hydrogenation, secondary amines, reductive amination.

УДК 547.572'518

В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Н. А. Танкабеян

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 2-АМИНО-2-АДАМАНТАНКАРБОНИТРИЛА С АМИНАМИ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: xseoz@yandex.ru.

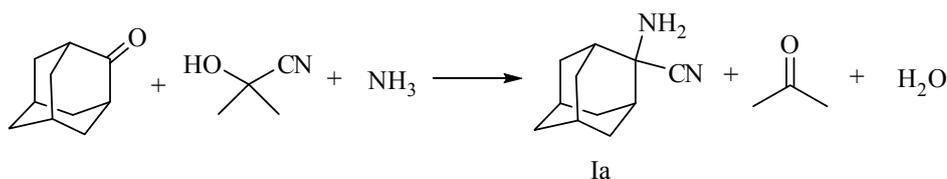
Показано, что взаимодействие 2-амино-2-адамантанкарбонитрила с рядом алифатических аминов протекает с обменом аминогруппы на алкил(диалкил)аминогруппу с высокими выходами продуктов реакции. Обсуждается вероятный механизм изучаемого взаимодействия.

Ключевые слова: адамантан, амины, нитрилы.

α -Аминонитрилы являются ценными исходными реагентами для синтеза соответствующих аминокислот, диаминов, аминокетонов и гетероциклических соединений. 2-Амино-2-адамантанкарбонитрилы являются ценными интермедиатами в синтезе 2-замещенных производных адамантана [1,2]. Ранее авторами обнаружено, что некоторые адамантилсодержащие α -аминонитрилы могут быть синтезированы из адамантанона-2 при использовании ацетонциангидрина в качестве источника цианогруппы [3–5]. Также обнару-

жена возможность получения данного класса соединений по реакции переаминирования, необратимость которой определяется легкостью удаления одного из образующихся продуктов (аммиака) из реакционной массы.

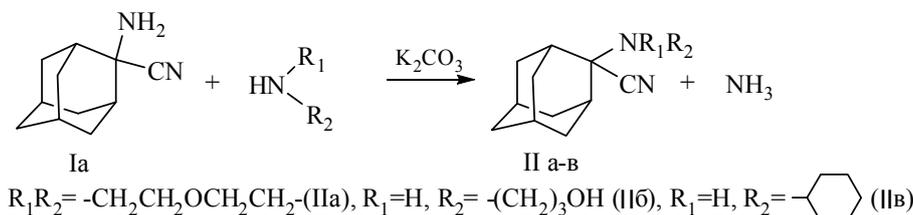
Поскольку сведения о переаминировании α -аминонитрилов со свободной группой NH_2 отсутствуют, в качестве исходных реагентов был синтезирован 2-амино-2-цианоадамантан (Ia) по реакции адамантанона-2 и ацетонциангидрина с водным раствором аммиака:



Соединение (Ia) очищалось перекристаллизацией. Его состав и строение подтверждено методом масс-спектрометрии. Характерной особенностью масс спектра (Ia) является слабый сигнал молекулярного иона (7 %) и пик фрагмента после элиминирования цианида водорода с максимальной интенсивностью. Свойства соединения (I a) соответствовали литера-

турным данным [3].

Реакция нитрила (I a) с аминами из ряда: пиперидин, морфолин, циклогексиламин, анилин, 3-аминопропанол проводилась в отсутствие растворителя при нагревании смеси (I a) и амина в соотношении 1 : 1.1–1.5 до 80–100 °С в присутствии каталитического количества карбоната калия.

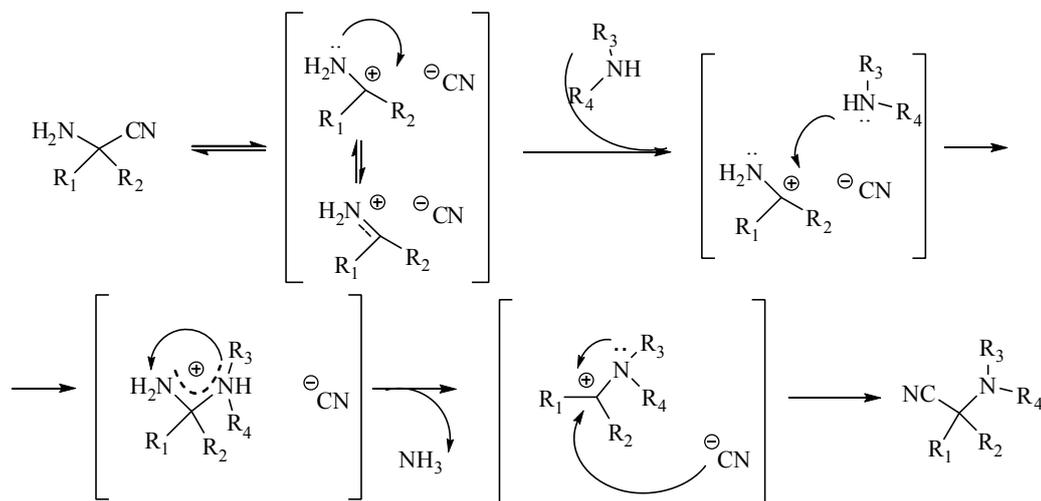


По окончании выделения аммиака продукты (II a-в) выделялись перегонкой из реакционной колбы при пониженном давлении. Выходы адамантилсодержащих α -аминонитрилов после выделения составляли 65–80 %. Строение полученных соединений доказано методами спектроскопии ЯМР¹H и масс-спектрометрии, свойства известных соединений соответствовали литературным данным [3, 5].

В литературе отсутствуют сведения о вероятном механизме переаминирования α -аминонитрилов, который должен отличаться от механизма переаминирования сложных эфиров или амидов карбоновых кислот в связи с отсутствием сильно положительно заряженного углеродного атома, являющегося реакционным центром. Известно, что для α -аминонитрилов характерны реакции элиминирования цианогруппы или ее

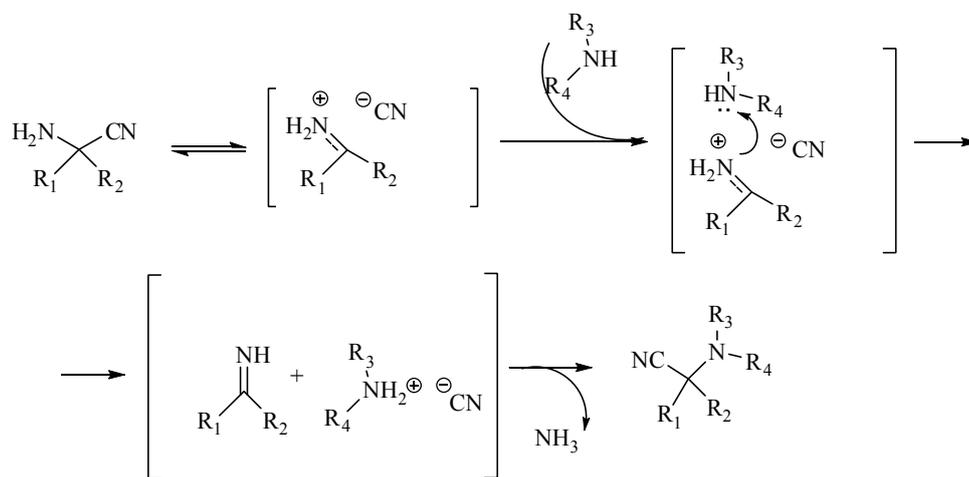
замены на другой заместитель [6]. В связи с этим следует предположить возможность рассмотрения цианогруппы как промежуточной уходящей группы при переаминировании α -аминонитрилов. При этом образующийся карбокатион должен быть стабилен за счет делокализации (третичное строение, стабилизация непо-

деленной электронной парой соседнего атома азота). Образованный карбокатион в виде разделенной электронной пары с цианогруппой атакуется неподеленной электронной парой замещающего амина с образованием делокализованного катиона аминаля, который элиминирует аммиак и присоединяет цианогруппу.



Переносу протона к группе NH_2 может способствовать цианид-анион, образующий с ним *in situ* цианистый водород. При этом возможно и образование в качестве интермедиатов и цианида аммония как донора цианида водорода. Возможен вариант данного механизма, проте-

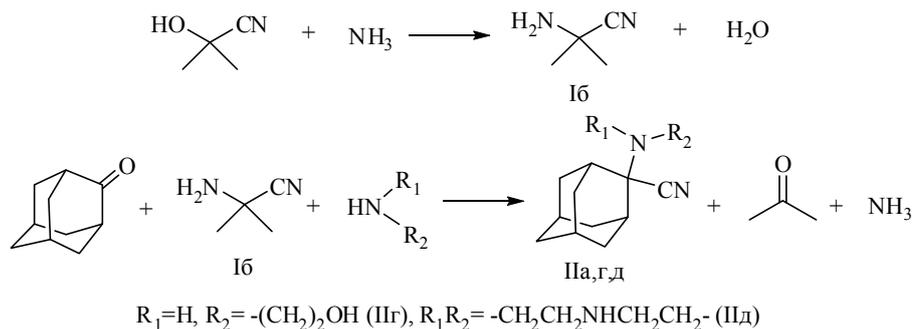
кающий через перенос протона и цианид-аниона от цианида иммония к более основной молекуле атакующего амина с образованием цианида аммония, который атакует промежуточный кетимин по обычному механизму реакции Штрекера с отщеплением не воды, а аммиака.



Механизм, протекающий через образование кетимина и перенос цианида водорода на более основную молекулу гуанидина, постулирован для синтеза на основе α -аминонитрилов некоторых гетероциклических соединений [7]. Подтверждение первой или второй схемы механизма требует дополнительных исследований стереохимии реакции и квантово-химических расчетов.

Возможность переаминирования α -аминонитрилов позволило осуществить одностадийную трехкомпонентную реакцию получения замещенных 2-амино-2-адамантанкарбонитрилов из адамантанона, 2-амино-2-пропанкарбонитрила и аминов.

2-Амино-2-пропанкарбонитрил (Iб) был получен по реакции ацетонциангидрина с водным раствором аммиака.



Взаимодействие проводилось без растворителя в присутствии каталитического количества карбоната калия и нагревании до 60–80 °С, реакция сопровождалась выделением аммиака и отгонкой образующегося ацетона. Нитрилы (II а, г, д) выделялись перегонкой в вакууме, их строение доказано методами спектроскопии ЯМР¹H и масс-спектрометрии, свойства соответствуют литературным данным [5].

Таким образом, реакция переаминирования является удобным методом синтеза 2-амино-2-адамантанкарбонитрилов и позволяет легко получать целевые продукты с высоким выходом в мягких условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР¹H полученных соединений записывались на спектрометре «Varian Mercury-300», рабочая частота – 300 МГц. В качестве растворителя использовался четырехлористый углерод, в качестве внутреннего стандарта – ГМДС или ТМС. Хромато-масс-спектрометр «Varian Saturn 2100 T/GC 3900», 70 эВ.

2-Амино-2-адамантанкарбонитрил (Iа). Смесь 10 г (0,067 моль) адамантанона-2, 8,5 г (0,1 моль) ацетонциангидрина и 30 мл пропанола-2 насыщали аммиаком при комнатной температуре, после чего нагревали до 50–60 °С в течение 1 часа, продолжая барботаж аммиака. Насыщенную аммиаком смесь выдерживали еще 3 часа при комнатной температуре, после чего легкокипящие компоненты отгоняли в вакууме водоструйного насоса, остаток выдерживали в вакууме при 70 °С. Твердый продукт перекристаллизовывали из диэтилового эфира, получая 10,7 г (0,061 моль, 91%) (Iа). Масс-спектр, (ЭУ, 70 эВ), m/e (I_{отн.}, %): 176,8 [M⁺] (7), 158,8 [M-NH₃] (6), 149,9 [M-HCN] (100).

2-Амино-2-пропанкарбонитрил (Iб). Смесь 17 г (0,2 моль) ацетонциангидрина и 30 мл 25 %-го водного раствора аммиака перемешивали при комнатной температуре 1 час, затем для отделения водного слоя прибавляли 10 г

карбоната калия и продолжали перемешивание до его растворения. По окончании перемешивания водный слой отделяли, органический слой фракционировали при пониженном давлении, собирая фракцию с т.кип. 67–69 °С (40 мм рт. ст.) (т. кип. 64–67 °С (39 мм рт. ст.) [8]). Выход (Iб) 14,5 г (0,17 моль, 85 %).

2-(N-Морфолино)-2-адамантанкарбонитрил (IIа). Способ 1. Смесь 3 г (0,017 моль) (I а), 3,8 г (0,044 моль) морфолина и 0,05 г карбоната калия нагревали в колбе с обратным холодильником при 80–100 °С в течение 1–1,5 часов. В начальный период реакции выделялся аммиак. По окончании реакции отгоняли избыток морфолина при атмосферном давлении, остаток перегоняли в вакууме, получали 2,8 г (0,011 моль, 67 %) (IIа), т. кип. 219–221 °С (20 мм рт. ст.). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,38–2,13 м (14H, 2,2-Ad), 2,56 т (4H, (CH₂)₂N), 3,72 т (4H, (CH₂)₂O).

Способ 2. Смесь 3 г (0,02 моль) адамантанона-2, 3 г (0,036 моль) (Iб), 3,5 г (0,04 моль) морфолина и 0,1 г карбоната калия нагревают в колбе с нисходящим холодильником при 80–100 °С в течение 1–1,5 часов. Выделялся аммиак, отгоняли ацетон. По окончании реакции отгоняли избыток морфолина при атмосферном давлении, остаток фракционировали в вакууме, получали 3,2 г (0,013 моль, 65 %) (IIа), т. кип. 220–222 °С (20 мм рт. ст.).

2-(3-Гидроксипропиламино)-2-адамантанкарбонитрил (IIб). Аналогично (IIа), из 3 г (0,017 моль) (I а), 2,25 г (0,03 моль) 3-аминопропанола и 0,05 г карбоната калия получали 3,4 г (0,0146 моль, 86 %) (IIб), т. кип. 175–178 °С (20 мм рт. ст.). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,39–2,13 м (14H, 2,2-Ad, 2H, CH₂), 2,84 т (2H, CH₂N), 2,76 уш.с. (1H, NH), 3,63 уш.с. (1H, OH), 3,71т (2H, CH₂O).

2-(N-Циклогексиламино)-2-адамантанкарбонитрил (IIв). Аналогично (IIа), из 3,5 г (0,02 моль) (I г), 3 г (0,03 моль) аминциклогексана и 0,05 г карбоната калия получали 3,8 г (0,0148 моль, 74 %) (IIв), т. кип. 170–172 °С (20 мм рт. ст.)

т. пл. = 93–94 °С (93–94 °С [5]). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 0,68с (1H, NH); 1,05–2,25 м (14H, _{2,2}-Ad; 10H, ); 2,62м (1H, -CH-N).

2-(β-Гидроксиэтиламино)-2-адамантанкарбонитрил (II₂). Смесь 3 г (0,02 моль) адамантана-2, 4 г (0,047 моль) (I б), 3 г (0,049 моль) 2-аминоэтанола и 0,05 г карбоната калия нагревали в колбе с нисходящим холодильником (установке для перегонки) при 80–100 °С в течение 1–1,5 часов, при этом выделялся аммиак и отгонялся ацетон. По окончании реакции остаток перегоняли в вакууме, собирали фракцию с т.кип. 173–175 °С (15 мм рт. ст). Получали 3,3 г (0,015 моль, 75 %) (II₂). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,20 с (1H, NH), 1,43–2,24 м (14H, _{2,2}-Ad), 2,68 с (1H, OH), 3,01 т (2H, CH₂N), 3,59 т (2H, CH₂O).

2-(N-Пиперазино)-2-адамантанкарбонитрил (II_д). Аналогично (II_г), из 3 г (0,02 моль) адамантана-2, 2,5 г (0,03 моль) (I б), 3,5 г (0,041 моль) пиперазина и 0,05 г карбоната калия получали 2,8 г (0,011 моль, 57 %) (II_д), т.кип. 223–225 °С (20 мм рт. ст). т.пл. 116–117 °С (117–118 °С [5]). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,67–2,35 м (15H, _{2,2}-Ad, 1H, NH), 2,80 т (4H, (CH₂)₂N), 2,95 т (4H, (CH₂)₂O).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Попов, Ю. В. Восстановление адамантилсодержащих аминитрилов / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Н.А. Танкабекян // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 32–34.

2. Попов, Ю. В. Синтез аминокетонов и гидроксикетонов ряда адамантана / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, В. А. Толкачева, О. Ю. Зимица // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 69–71.

3. Попов, Ю. В. Синтез 2-амино-2-цианоадамантана и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, О. Ю. Зимица // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 49–52.

4. Попов, Ю. В. Синтез 2-фениламино-2-цианоадамантана и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, О. Ю. Зимица // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 46–49.

5. Попов, Ю. В. Синтез 2-амино-2-цианоадамантана и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Н. А. Танкабекян, О. Ю. Сафронова // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – №. 9. – С. 1474–1481.

6. Шафран, Ю. М. Синтез и свойства α-аминонитрилов / Ю. М. Шафран, В. А. Бакулев, В. С. Мокрушин // Успехи химии. – 1989. – Т. 58, № 2. – С. 250–274.

7. Wendelin, W. Über die Reaktionen von Guanidin bzw. Harnstoff mit Aminonitrilen / Wendelin W., Kern W., Zmolnig I., Schramm H. // Monatsh. Chem. 1981. – V. 112. – P. 1091–1098.

8. Freifelder, M. Synthesis of Primary 1,2-Diamines by Hydrogenation of α-Aminonitriles / Freifelder M., Hasbrouck R.B. // J. Am. Chem. Soc. 1960. – V. 82. – P. 696–698.

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

ON THE REACTION OF 2-AMINO-2-ADAMANTANTANE WITH AMINES

Volgograd State Technical University

Abstract. Found, that reaction of 2-amino-2-adamantanecarbonitrile with number of aliphatic amines proceeds over exchange of aminogroups with high yields of the reaction products. Possible mechanism of reaction investigated is discussed.

Keywords: adamantane, amines, nitriles.

УДК 547.572'518

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

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ДЕЦИАНИРОВАНИЕ 2-ДИАЛКИЛАМИНОАДАМАНТАН-2-КАРБОНИТРИЛОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru; xseo@yandex.ru

В работе представлены результаты исследований по восстановлению 2-диалкиламинокарбонитрилов алюмогидридом лития. Показано, что использование стерически-затрудненных нитрилов не позволяет проводить восстановление нитрильной группы, при этом происходит восстановительное децианирование с образованием 2-N,N-диалкиламиноадамантанов.

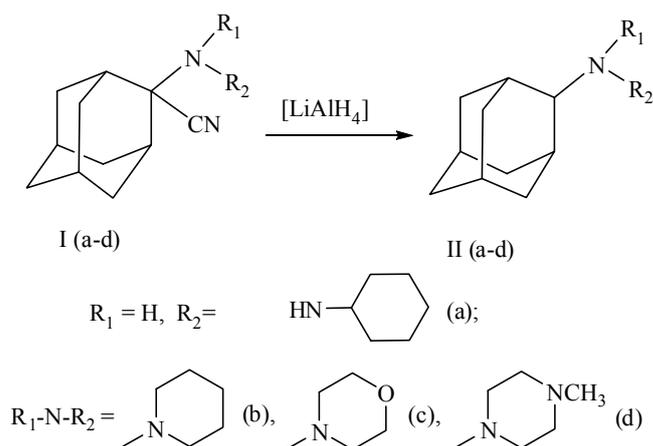
Ключевые слова: восстановление, децианирование, адамантан, нитрилы.

Соединения с 2-адамантильным радикалом являются перспективными противовирусными, ноотропными, антипаркинсоническими средствами [1]. Исследования в области синтеза и исследования активности 2-производных адамантана продолжают по настоящее время [2].

Ранее приводились сведения о способах получения 2-амино-2-цианоадамантана и его производных с целью превращения их в структурные аналоги известных лекарственных препаратов, таких как бромантан, кемантан, мидантан, ремантадин [3; 4]. Опубликованные недавно результаты исследований биологической активности гидроксиаминоалкилаадамантанов – структурных аналогов ремантадина, замещенных в положение второй адамантильной группы, показали их значительную противовирусную и иные виды активности [5; 6]. Таким образом, разработку способов синтеза производных 2-аминоадамантана следует признать актуальным.

Целью настоящей работы являлось изучение реакции восстановления производных 2-амино-2-цианоадамантана, имеющих объемные алкильные заместители у атома азота, которая должна была привести к получению несимметричных адамантилсодержащих диаминов. Известно, что при действии комплексных гидридов металлов на нитрилы адамантансодержащих кислот образуются амины, что показано и на примере некоторых α -аминонитрилов [7].

Однако, изучение продуктов реакции восстановления ди-N-алкилпроизводных 2-амино-2-цианоадамантана **I (a-d)** показало иной характер образующихся продуктов. Авторами впервые обнаружено, что при восстановлении адамантилсодержащих α -аминонитрилов образуются несимметричные диамины, а 2-алкил(диалкил)аминоадамантаны **II (a-d)**. Данная реакция адамантилсодержащих α -аминонитрилов ранее в литературе описана не была.



Взаимодействие производных 2-алкил(диалкил)амино-2-цианоадамантана **I (a-d)** с избытком алюмогидрида лития проводилось в среде тетрагидрофурана при нагревании и перемешивании в течение 2,5–5 часов. Целевые соединения очищались перегонкой под вакуумом. Выход веществ **II (a-d)**, представляющих собой вязкие жидкости, составляет 79–86 %. Состав и строение 2-алкил(диалкил)аминоадамантанов **II (a-d)** подтверждены методами хромато-масс-спектрометрии и ЯМР¹H-спектроскопии. Признаком протекания реакции восстановительного децианирования соединений **I (a-d)** является присутствие молекулярных ионов, соответствующих **II (a-d)**. На ЯМР¹H-спектре **II (a)** расщепленный сигнал протона группы СН в циклогексильном радикале, связанной с атомом азота, резонирует в области 3,20 м.д., остальные протоны циклогексильной и адамантиль-

ной групп – в области 1,05–2,23 м.д. На всех спектрах синтезированных соединений отсутствуют сигналы метиленовой группы, которая должна образовываться при восстановлении нитрильной группы. В масс-спектрах продуктов **II (a-d)** присутствуют сигналы их молекулярных ионов; сигналы, соответствующие молекулярным ионам 2-аминометил-2-алкил(диалкил)аминоадамантанов, отсутствуют.

Особый характер восстановления аминонитрилов **I (a-e)** объясняется, по-видимому, в первую очередь стерическими препятствиями, создаваемыми атаке нитрильной группы комплексным гидридом металла, что делает предпочтительной побочную реакцию обмена цианогруппы на гидрид-анион. В литературе приводятся сведения о протекании наряду с восстановлением нитрильной группы и восстановительного децианирования некоторых

аминонитрилов, однако отсутствует описание механизма данной реакции [8]. Авторами обнаружено, что протеканию восстановительного децианирования способствует избыток алюмогидрида лития и повышенная температура реакции. Реакция чувствительна и к качеству восстановителя. Так при использовании высокоактивного «свежего» алюмогидрида лития селективность реакции децианирования приближалась к 100 %, что свидетельствует в пользу того, что для протекания децианирования важно наличие в растворе большого количества катиона лития и гидрид-аниона.

Таким образом, впервые обнаружено, что основным направлением реакции восстановления адамантилсодержащих α -аминонитрилов, содержащих объемные алкильные группы у атома азота, является восстановительное децианирование. Найдено, что селективность реакции производных 2-амино-2-цианоадамантиана с алюмогидридом лития сильно зависит от строения субстрата и условий проведения синтеза. Протекание реакции децианирования имеет препаративное значение для получения ряда замещенных производных 2-аминоадамантиана, поскольку их синтез по реакции Лейкарта-Валлаха сопряжен с жесткими условиями проведения синтеза [9] или применением катализатора [10]. Адамантилсодержащие α -аминонитрилы являются доступными реагентами [3–5; 11] и могут быть использованы в качестве полупродуктов для получения широкого ряда производных адамантана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Циклогексиламиноадамантиан (IIa). К суспензии 1 г (0,026 моль) алюмогидрида лития в 10 мл тетрагидрофурана при 40–50 °С прибавляют раствор 2,6 г (0,01 моль) 2-циклогексиламино-2-адамантианкарбонитрила **Ia** в 10 мл тетрагидрофурана. Смесь выдерживают при кипении 2 часа, охлаждают, разлагают раствором 3 г воды в 10 мл тетрагидрофурана, фильтруют. Из фильтрата отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме, получают 2,0 г (0,009 моль, 86 %) продукта **IIa**, т. кип. 208–210 °С/20 мм рт. ст. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,62 уш. с (1H, NH), 0,93–2,00 м (14H, 2-адамантил, $(\text{CH}_2)_5$, циклогексил), 2,38 м (1H, CH-N, циклогексил), 2,74 с (1H, CH-N, 2-адамантил). Масс-спектр, (ЭУ, 70 эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 234,2 [M^+] (35), 204,2 (11), 190,2 (100), 135,1 (15).

2-Пиперидиноадамантиан (IIb). Аналогично **IIa**, из 1 г (0,026 моль) алюмогидрида лития

в 10 мл ТГФ и раствора 2,4 г (0,01 моль) соединения **Ib** в 10 мл тетрагидрофурана получают 2,0 г (0,008 моль, 84 %) продукта **IIb**, т. кип. 186–188 °С/20 мм рт. ст., n_{D}^{20} 1,5051. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,25–1,75 м (10H, 2-адамантил, 6H, $(\text{CH}_2)_3$), 1,90 с (1H, CH-N, 2-адамантил), 2,00 с (4H, адамантил), 2,30 уш. с (4H, N $(\text{CH}_2)_2$). Масс-спектр, (ЭУ, 70 эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 218,2 [M^+] (100), 91,2 (2), 79,2 (2).

2-Морфолиноадамантиан (IIc). Аналогично **(IIa)**, из 0,5 г (0,013 моль) алюмогидрида лития в 5 мл ТГФ и раствора 1 г (0,004 моль) соединения **Ic** в 10 мл ТГФ получают 0,7 г (0,003 моль, 79 %) продукта **IIc**, т. кип. 226–228 °С/20 мм рт. ст., т. пл. 43–45 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,23–1,77 м (10H, 2-адамантил), 1,92 с (4H, адамантил), 1,99 с (1H, CH-N, 2-адамантил), 2,28 уш. с (4H, N $(\text{CH}_2)_2$), 3,52 т (4H, O $(\text{CH}_2)_2$).

2-N-(N'-Метил)пиперазиноадамантиан (IId). Аналогично **(IIa)**, из 1 г (0,026 моль) алюмогидрида лития в 5 мл ТГФ и раствора 2,6 г (0,01 моль) соединения **Ic** в 10 мл ТГФ получают 1,9 г (0,008 моль, 80 %) продукта **IId**. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,27–1,98 м (14H, адамантил); 2,10 с (3H, CH $_3$ N); 2,28 уш. с. (8H, 4 CH $_2$ N). Масс-спектр, (ЭУ, 70 эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 234 [M^+] (43), Масс-спектр, (ЭУ, 70 эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 234,1 [M^+] (100), 175,2 (32), 163,0 (47).

Для идентификации полученных соединений применяли спектрометр ЯМР «Varian Mercury 300BB». Рабочая частота – 300 МГц. Внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан. Растворитель – четыреххлористый углерод. Хромато-масс-спектрометр «Varian Saturn 2100 T/GC 3900», 70 эВ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Морозов, И. С. Фармакология адамантанов / И. С. Морозов, В. И. Петров, С. А. Сергеева. – Волгоград: Волгоградская мед. академия, 2001. – 320 с.
2. Rohde, J. J. Discovery and Metabolic Stabilization of Potent and Selective 2-Amino-N-(adamant-2-yl) Acetamide 11β -Hydroxysteroid Dehydrogenase Type 1 Inhibitors / Rohde J. J., Pliushchev M. A., Sorensen B. K. // J. Med. Chem. – 2007. – V. 50. – P. 149–164.
3. Попов, Ю.В. Синтез 2-амино-2-цианоадамантиана и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, О. Ю. Зимица // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 49–52.
4. Попов, Ю. В. Синтез 2-фениламино-2-цианоадамантиана и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, О. Ю. Зимица // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 46–49.

5. Попов, Ю. В. Синтез 2-амино-2-цианоадамнтана и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Н. А. Танкабеян, О. Ю. Сафронова // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 9. – С. 1474–1481.

6. Fytas, Ch. Novel Lipophilic Acetohydroxamic Acid Derivatives Based on Conformationally Constrained Spiro Carbocyclic 2,6-Diketopiperazine Scaffolds with Potent Trypanocidal Activity / Ch. Fytas, G.Zoidis, N.Tzoutzas // J. Med. Chem. – 2011. – V. 54. – P. 5250–5254.

7. Попов, Ю.В. Восстановление адамантилсодержащих аминитрилов / Попов Ю.В., Мохов В.М., Танкабеян Н.А. // Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ.– Волгоград, 2012. – С. 32–34. – (Сер. «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9).

8. Шафран, Ю. М. Синтез и свойства α -аминитрилов / Ю. М. Шафран, В. А. Бакулев, В. С. Мокрушин // Успехи химии. – 1989. – Т. 58, № 2. – С. 250–274.

9. А.с. СССР 1018361 (1994) // МКИ С07С 211/00, А61К31/13 / Н. М. Зайцева, Н. В. Климова, Л. Н. Лаврова, И. С. Морозов.

10. Мохов, В. М. Модификация реакции Лейкарта-Валлаха с использованием катализа наночастицами меди / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Чан Тхань Вьет // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ.- Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 64–69.

11. Попов, Ю. В. Одностадийный способ синтеза адамантилсодержащих α -аминитрилов / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Н. А. Танкабеян // Журнал органической химии. – 2013. – Т. 49, № 8. – С. 1153–1156.

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

REDUCTIVE DECYANATION OF 2-DIALKYLAMINOADAMANTANE-2-CARBONITRILES

Volgograd State Technical University

Abstract. The results of investigation of 2-dialkylamino-2-adamantylcarbonitriles reduction by lithium aluminohydride are presented in this article. It was found, that using of sterically-hindered nitriles makes impossible proceeding of cyano group reduction, and occurs reductive decyanation, yielding 2-N,N-dialkyladamantanes.

Keywords: reduction, decyanation, adamantane, nitriles.

УДК 547.471; 543.51

*И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Е. Н. Савельев,
Е. А. Потаенкова, А. К. Шилин*

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ N-(2-ГЕТЕРОЦИКЛОАЛКИЛ-1-ИЛЭТИЛ)АДАМАНТАН-2-АМИНОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: phanchem@vstu.ru

Разработан новый технологичный способ получения N-(2-гетероциклоалкил-1-илэтил)адамantan-2-аминов с хорошим выходом, селективностью и высокой степенью чистоты, позволяющий использовать для синтеза доступные реагенты

Ключевые слова: N-(2-гетероциклоалкил-1-илэтил)адамantan-2-амины, биологическая активность, пиперидин, морфолин, пирролидин.

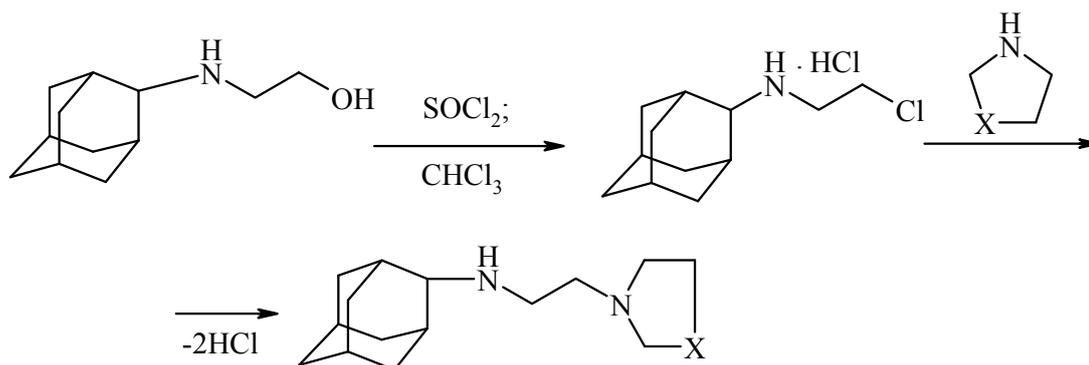
Производные 2-аминоадамнтана, содержащие в своей структуре гетероциклический фрагмент представляют интерес в качестве полупродуктов в синтезе некоторых биологически активных веществ, а также сами могут проявлять различные виды терапевтической активности [1; 2].

В литературе описано несколько способов получения данного класса соединений [3–5]. Однако ни один из указанных способов получения производных 2-аминоадамнтана не по-

зволяет получить указанные соединения, в которых бы аминогруппа и гетероциклический фрагмент были разделены этиленовым мостиком.

Авторами был разработан новый технологичный способ получения N-(2-гетероциклоалкил-1-илэтил)адамantan-2-аминов с выходом 82–87 % и высокой степенью чистоты, позволяющий использовать для синтеза доступные реагенты.

Синтез проводили по следующей схеме:



где X = $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$.

На первой стадии взаимодействием 2-(2-адамантиламино)этанол с хлористым тиониллом получают N-(2-хлорэтил)адамантан-2-амино-хлоридат. Синтез ведут при 60°C в течение 6 часов. На второй стадии полученный продукт вступает в реакцию с соответствующим гетероциклическим соединением. Реакция проводится при комнатной температуре без использования растворителей. В качестве растворителя в процессе выступает соответствующее гетероциклическое соединение.

Жесткий объемный фрагмент адамантана в N-(2-хлорэтил)адамантан-2-амине исключает возможность протекания побочной реакции самоалкилирования с промежуточно образующимся объемным пропиловым комплексом и обеспечивает высокую реакционную способность гетероцикла. Кроме этого, адамантильный фрагмент препятствует протеканию побочной реакции исходного соединения с тионилхлоридом, с образованием хлорсульфопроизводного, которое способно вступать в реакцию с аминами [6], что подтверждается отсутствием побочных продуктов в реакционной смеси (по данным ХМС).

Было установлено, что при использовании мольного избытка гетероциклического соединения ниже восьмикратного по отношению к N-(2-хлорэтил)адамантан-2-амину добиться хорошего выхода N-(2-гетероалкил-1-илэтил)адамантан-2-амин-хлоридата не удастся. Это обосновано тем, что во время протекания процесса образуется хлоридат гетероциклического соединения, в результате чего повышается вязкость реакционной массы и достичь более высокой степени конверсии не удастся.

При увеличении мольного избытка гетероциклического соединения до восьмикратного по отношению к N-(2-хлорэтил)адамантан-2-амину удается добиться конверсии целевого

соединения 99 % за 18 часов, и выход N-(2-гетероалкил-1-илэтил)адамантан-2-амин-хлоридата составил 82–87 %. Увеличение избытка больше восьмикратного не приводит к повышению выхода целевого соединения.

Было установлено, что повышение температуры синтеза выше 40°C приводит к снижению селективности процесса, а также к значительному уменьшению выхода целевого продукта вследствие затруднений при разделении продуктов реакции.

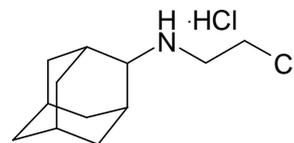
Таким образом, разработанный способ позволяет получать целевые соединения из доступных реагентов при комнатной температуре без использования растворителя с высоким выходом и селективностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЯМР ^1H -спектры снимали на ЯМР-спектрометре «Varian Mercury-300 ВВ», внутренний стандарт – ГМДС при частоте 300,73 МГц, растворитель – CCl_4 .

Хромато-масс-спектральный анализ проводили на приборе «Saturn 2100 T/G C3900».

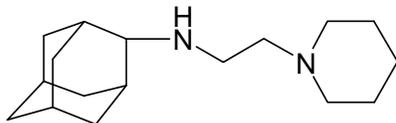
Синтез N-(2-хлорэтил)адамантан-2-амин-хлоридата.



В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную перемешивающим устройством, холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром, загружают 20 г (0,10 моль) 2-(2-адамантиламино)этанол, 16 г (0,134 моля) тионилхлорида, 120 мл хлороформа. Реакционную массу перемешивают при 60°C в течение 6 часов, затем хлороформ отгоняют. Выход 2 N-(2-

хлорэтил)адамантан-2-аминхлоргидрата 24,8 г (96,8 % от теоретического). Полученный продукт используется без дальнейшей очистки.

Синтез N-(2-пиперидин-1-илэтил)адамантан-2-амина.

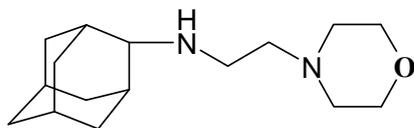


В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную перемешивающим устройством, холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром, загружают 24,8 г (0,098 моль) N-(2-хлорэтил)адамантан-2-амина-хлоргидрата и 66,76 г (0,784 моль) пиперидина. Реакционную массу перемешивают при 25 °С в течение 18 часов. Затем к реакционной массе прибавляют 200 мл эфира и 150 мл 5 %-ного раствора NaOH и отделяют органическую фазу. Водный слой экстрагируют три раза по 20 мл эфира, органический и водные слои разделяют. Органические слои объединяют и перегоняют под вакуумом водоструйного насоса. Выход N-(2-пиперидин-1-илэтил)адамантан-2-амина (87 % от теоретического). $T_{\text{кип}} = 223\text{--}226\text{ }^{\circ}\text{C} / 20\text{ мм.рт.ст.}$

ЯМР (^1H) в (CCl_4) δ , м.д.: 1,2 (уш. с., 1 Н NH), 1,34–1,78 (м., 12 Н Ad, 6Н CH_2 - пиперидин), 1,98- (с., 1 Н СН Ad), 2,02 (с., 1 Н СН Ad), 2,27–2,3 (м., 2Н CH_2N - пиперидин, 4Н CH_2 пиперидин), 2,47–2,56 (м 2Н CH_2NH 1Н СНNH Ad).

Масс-спектр m/e ($I_{\text{отн}}$): M+1 263 (72%); 199 (2 %); 262 (7%); 261 (18%); 135 (19%); 112 (19%); 107 (6%); 99 (27%); 98 (100%); 97 (19%); 70 (7%); 44 (6%); 42 (12%); 41 (7%).

Синтез N-(2-морфолин-4-илэтил)адамантан-2-амина.



Проводят аналогично синтезу N-(2-пиперидин-1-илэтил)адамантан-2-амина, за исключением использования морфолина. Выход N-(2-морфолин-4-илэтил)адамантан-2-амин (82 % от теоретического). $T_{\text{кип}} = 250\text{--}254\text{ }^{\circ}\text{C} / 20\text{ мм.рт.ст.}$

I. A. Nowakov, B. S. Orlinson, E. N. Savelyev, E. A. Potaenkova, A. K. Shilin

METHOD FOR PRODUCING N-(2-HETEROCYCLOALKYL-1-YLETHYL)-2-ADAMANTANE AMINES

Volgograd State Technical University

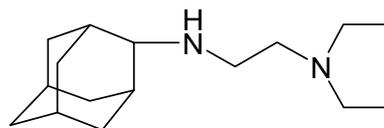
Abstract. It was developed a novel technological method for preparing N-(2-heterocycloalkyl-1-ylethyl)-2-adamantane amines in good yield, selectivity and high purity. Such method allows to use available reagents for the synthesis.

Keywords: N-(2-heterocycloalkyl-1-ylethyl)-2-adamantane amines, biological activity, piperidine, morpholine, pirollidin.

ЯМР (^1H) в (CCl_4) δ , м.д.: 1,18 (уш. с., 1 Н NH), 1,36–1,82 (м., 12 Н Ad), 1,99- (с., 1 Н СН Ad), 2,03 (с., 1 Н СН Ad), 2,27–2,3 (м., 2Н CH_2N - морфолин, 4Н CH_2 морфолин), 2,47–2,56 (м., 2Н CH_2NH 1Н СНNH Ad), 3,43–3,48 (м., 4Н CH_2 морфолин).

Масс-спектр m/e ($I_{\text{отн}}$): M+1 266 (16%); M⁺265 (100 %); 263 (11%); 262 (3%); 114 (5%); 101 (9%); 100 (22%); 99 (9%); 98 (2%).

Синтез N-(2-пирролидин-1-илэтил)адамантан-2-амина.



Проводят аналогично синтезу N-(2-пиперидин-1-илэтил)адамантан-2-амина, за исключением использования пирролидина. Выход N-(2-пирролидин-1-илэтил)адамантан-2-амина (87 % от теоретического). $T_{\text{кип}} = 205\text{--}209\text{ }^{\circ}\text{C} / 20\text{ мм.рт.ст.}$

ЯМР (^1H) в (CCl_4) δ , м.д.: 1,17 (уш. с., 1 Н NH), 1,37 (с., 1 Н СН Ad), 1,33 (с., 1 Н СН Ad), 1,59–1,85 (м., 10 Н Ad, 4 Н CH_2 - пирролидин), 2,05 (с., 1 Н СН Ad), 2,01 (с., 1 Н СН Ad), 2,32–2,61 (м., 2Н CH_2NH , 2Н CH_2N -пирролидин, 4Н CH_2 пирролидин, 1 Н СНNH Ad).

Масс-спектр m/e ($I_{\text{отн}}$): M+1 249 (100 %); M⁺248 (8%); 247 (4%); 98 (3%); 85 (5%); 84 (12%).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Морозов, И. С. Фармакология адамантанов / И. С. Морозов, В. И. Петров, С. А. Сергеева. – Волгоград: Волгоградская мед. академия. – 2001. – 320 с.
2. Fytas, Ch. Novel Lipophilic Acetohydroxamic Acid Derivatives Based on Conformationally Constrained Spiro Carbocyclic 2,6-Diketopiperazine Scaffolds with Potent Trypanocidal Activity / Fytas Ch. [и др.] // J. Med. Chem. - 2011. – Vol. 54. – P. 5250–5254.
3. А.с. № 580864 СССР. Производные 2-аминоадамантана, проявляющие антикаталептическую активность / А. П. Сколдинов [и др.]. – № 2008029, заявлено 26.03.1974; опубл. 25.11.1977.
4. US Pat. № 8063248 Sphingosine kinase inhibitors / C. D. Smith, K. J. French, Yan Zhuang. – Опубл. 22.11.2011.
5. US Pat. № 2008/0275112A1 Invention concerning aminoadamantane compounds / P. R. Schreiner, L. Wanka. – Опубл. 6.11.2008.
6. Buncel, E. Chlorosulfates / E. Buncel // Chemical Reviews. – 1970. – Vol. 70. – № 3. – P. 323–337.

УДК 547.471; 543.51

И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Е. Н. Савельев, Е. А. Потаенкова, А. К. Шилин

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ
АМИНОМЕТИЛАДАМАНТАНА ХЛОРИДРАТОМ 1-(2-ХЛОРЭТИЛ)ПИПЕРИДИНА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: phanchem@vstu.ru

Синтезирован (1-адамантилметил)-(2-пиперидин-1-илэтил)амин реакцией алкилирования аминометил-адамантана хлоридратом 1-(2-хлорэтил)пиперидина с высоким выходом и чистотой. Изучено влияние мольного соотношения реагентов, температуры и продолжительности синтеза на селективность и выход реакции.

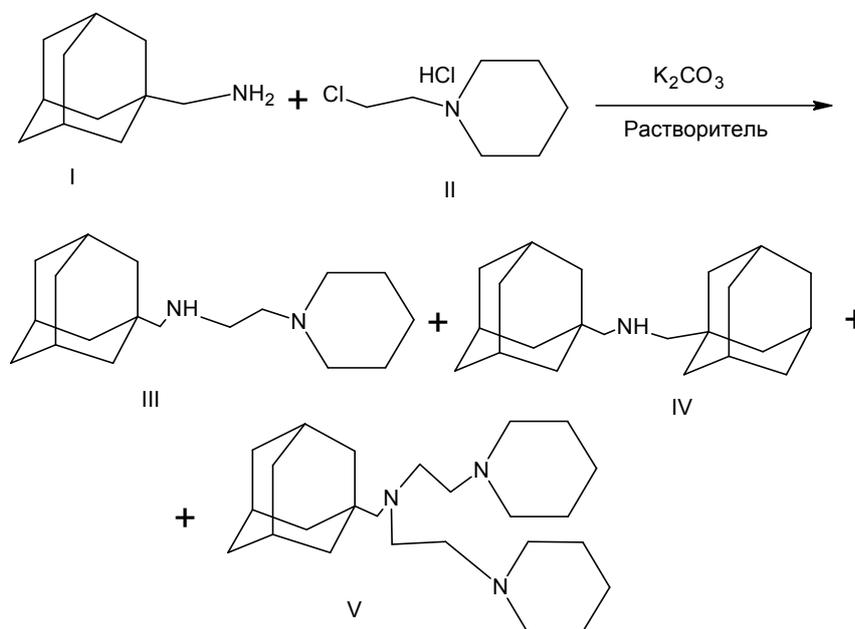
Ключевые слова: адамантан, алкилирование, амины.

Известно, что многие функциональные производные адамантана проявляют различные виды биологической активности. В ранних работах по синтезу алкил(арил)адамантанов показано проявление широкого спектра фармакологической активности данных соединений [1]. Также установлено, что введение β-аминоалкильных фрагментов в вещества, проявляющие терапевтическую активность, приводит к изменению их биологического действия [2]. Исследования в области синтеза новых производных адамантана и совершенствование технологии получения уже известных соединений продолжают и по настоящее время [3].

Ранее была исследована реакция алкилирования ароматических аминов хлоридратом

хлорэтилпиперидина и были получены препараты, обладающие высокой анальгетической активностью [4]. Синтез проводили в толуоле, в качестве акцептора хлористого водорода был использован карбонат калия K_2CO_3 . Рассмотренные в работе N-арил-N'-бензил-1,2-этандин амины получали с выходом 40–60 % [4; 5]. Однако в данных работах исследовалось только взаимодействие ароматических аминов, обладающих низкой основностью с хлоридратом 1-(2-хлорэтил)пиперидина. В связи с этим представляло интерес исследовать процесс алкилирования высокоосновных адамантансодержащих аминов.

Синтез проводили по нижеприведенной схеме:



На первоначальном этапе исследовалась реакция алкилирования аминометиладамантана хлоридратом хлорэтилпиперидина в толуоле при мольном соотношении реагентов I:II = 1,5:1. В качестве акцептора хлористого водорода был использован карбонат калия.

Было установлено, что в результате реакции образуется значительное количество побочных продуктов, а продолжительность процесса составляет около 60 часов. Хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов реакции показал, что в качестве основных побочных соеди-

нений образуются IV-бис(1-адамантилметил)амин (22 %) и V-(1-адамантилметил)-бис-(2-пиперидин-1-илэтил)амин (5 %).

Образование в качестве побочного (1-адамантилметил)-бис-(2-пиперидин-1-илэтил)амина объясняется последовательно протекающей реакцией алкилирования в гетерофазном процессе [6].

С целью снижения доли побочных продуктов и уменьшения времени проведения реакции авторами предложено использовать растворители, обладающие большей диэлектрической проницаемостью и полярностью (ДМСО, ДМФА, N-МП).

Так, при проведении процесса алкилиро-

вания с использованием смеси растворителей толуол:ДМСО (мольное соотношение 50:50) удается снизить продолжительность реакции (до 30 часов), а также уменьшить долю побочно образующегося бис(1-адамантилметил)амина с 22 до 15 % (см. таблицу, опыт 2). Проведение реакции в ДМСО приводит к некоторому снижению доли образующихся бис(1-адамантилметил)амина и (1-адамантилметил)-бис(2-пиперидин-1-илэтил)-амина), однако образуется значительное количество неидентифицированных веществ (18 %). Образование такого количества побочных продуктов вероятнее всего объясняется протеканием реакций с участием растворителя.

Зависимость состава реакционной массы от условий протекания синтеза*

№ опыта	Растворитель	Температура синтеза, °С	Продолжительность синтеза, час.	Мольное соотношение I:II	Состав реакционной массы, % мол.			Выход целевого продукта, %
					III	IV	V	
1	Толуол	110	60	1,5:1	73	22	5	36
2	Толуол ДМСО 50:50	110	30	1,5:1	78	15	7	41
3**	ДМСО	90	18	2,0:1	63	12	7	30
4**	ДМФА	25	18	2,5:1	45	5,2	48,8	32
5	N-МП	25	18	2,5:1	89	5	6	78
6	N-МП	25	18	2,5:1	99,4	0,6	-	90

Примечание: * - акцептор K_2CO_3 , за исключением опыта 6, где используется смешанный акцептор $K_2CO_3+(C_2H_5)_3N$; ** – неидентифицированные продукты: опыт 3 – 18 %, опыт 4 – 1 %.

В случае проведения реакции в ДМФА (который также выполняет функцию акцептора хлористого водорода) и увеличения мольного соотношения реагентов I:II до 2,5:1 наблюдается снижение образования бис(1-адамантилметил)амина до 5,2 %, однако значительно возрастает количество (1-адамантилметил)-бис-(2-пиперидин-1-илэтил)амина.

Увеличение доли образующегося (1-адамантилметил)-бис-(2-пиперидин-1-илэтил)амина можно объяснить значительным поляризующим эффектом растворителя, в результате чего снижается селективность процесса алкилирования.

В дальнейшем проводили процесс алкилирования в менее полярном растворителе N-МП.

При проведении реакции в N-МП удается значительно увеличить содержание целевого соединения (до 89 %), а также уменьшить долю протекающих побочных реакций (таблица, опыт 5).

Так, в случае проведения реакции в N-МП

и мольном соотношении I:II = 2,5:1 в присутствии двух акцепторов хлористого водорода (K_2CO_3 и $(C_2H_5)_3N$) наблюдается увеличение селективности образования основного продукта (III) до 99,6 %, при этом образуется только 0,6 % вещества (IV), а образование продукта диалкилирования не наблюдается.

Таким образом, авторами был исследован процесс алкилирования аминометиладамантана хлоргидратом хлорэтилпиперидина и показано, что на протекание реакции значительное влияние оказывает как мольное соотношение реагентов, так и выбор растворителя. Были найдены условия проведения реакции, которые позволяют получить N-(1-адамантилметил)-2-пиперидин-1-илэтанамин с высоким выходом и чистотой при значительном снижении доли побочных продуктов.

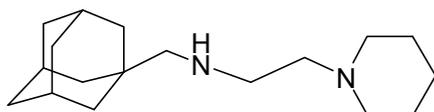
Структура полученных соединений подтверждена методами хромато-масс-, ИК- и ЯМР- 1H -спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЯМР ^1H -спектры снимали на ЯМР-спектрометре «Varian Mercury-300 ВВ», внутренний стандарт – ГМДС, при частоте 300,73 МГц, растворитель – CCl_4 .

Хромато-масс-спектральный анализ проводили на приборе «Varian Saturn 2100 T/G C3900». ИК-Фурье спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet-6700» (Термо Electron Co.)

Синтез N-(1-адамантилметил)-2-пиперидин-1-илэтанамин.



В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную перемешивающим устройством, холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром, загружают 26,8 г (0,16 моль) (1-адамантилметил)амин, 30,36 г (0,022 моль) K_2CO_3 , 1,45 г (0,0143 моль) триэтиламина $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, 30 мл N-МП(свежеперегнанного) и 12,2 г (0,00665 моль) хлоргидрата 1-(2-хлорэтил)пиперидина. Реакционную массу перемешивают при 25 °С в течение 18 часов. Затем ее охлаждают и прибавляют 50 мл 10 %-ного раствора NaOH, перемешивают в течение 0,5 часа, фильтруют на фильтре Шота. Водный слой экстрагируют три раза по 20 мл толуолом, органический и водные слои разделяют. Органические

вытяжки объединяют и перегоняют под вакуумом водоструйного насоса. Выход N-(1-адамантилметил)-2-пиперидин-1-илэтанамин 16,2 г (90 % от теоретического). Содержание основного вещества (по данным ХМС) составляет 99,6 %. $T_{\text{кип}} = 220\text{--}223$ °С / 20 мм. рт. ст.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2945, 2844, 1673 (NH), 1449, 1344, 1315, 1153, 1095, 1077, 1050, 997, 937, 894, 806, 738.

ЯМР (^1H) в (CCl_4) δ , м.д.: 1,026 с (1H NH), 1,353-1,672 м (12H CH_2 в Ad, 6 H CH_2 в пиперидине), 1,900 с (3H CH_2 в Ad), 2,088 (2H Ad CH_2NH), 2,256-2,295 м (6H $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ в пиперидине), 2,460-2,498 м (2H Ad CH_2NHCH_2).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Plakholnik, V. A. Synthesis and Antiviral Activity of N-Substituted Aminoadamantanes / V. M. Plakhotik, V. Yu. Kovtun, N. A. Leont'eva, I. G. Petrova // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 1982. – Vol. 16. – № 7. – P. 534–538.
2. Insaf, S. S. N-Alkylation of Hindered Secondary Amines / S. S. Insaf // Synthesis. – 1999. – Vol. 27. – № 3. – P. 435.
3. Морозов, И. С. Фармакология адамантанов / И. С. Морозов, В. И. Петров, С. А. Сергеева. – Волгоград: Волгоградская мед. академия. 2001. – 320 с.
4. Lis, R. A. Convenient Synthesis Of H-Aryl-N'-Benzyl-1,2-Ethanediamines / R. Lis et al. // Synthetic Communications. – 1988. – Vol. 18. – № 1. – P. 45–50.
5. Brabander, J. Synthetic Analgesics. II. Basic Anilides and Carbanilates / J. Brabander et al. // J.Org.Chem. – 1961. – Vol. 26. – P. 476–485.
6. Carey, F. A. Advanced Organic Chemistry, Part B / F. A. Carey, R. J. Sundberg. – New York.: Plenum Press, 1990. – P. 965.

I. A. Novakov, B. S. Orlinson, E. N. Savelyev, E. A. Potaenkova, A. K. Shilin

INVESTIGATION OF THE ALKYLATION PROCESS
AMINOMETILADAMANTANE BY 1 - (2-CHLOROETHYL) PIPERIDINE

Volgograd State Technical University

Abstract. (1-adamantylmethyl) - (2-piperidin-1-ylethyl) amine was synthesized using the reaction of alkylation hydrochloride aminometiladamantane by 1 - (2-chloroethyl) piperidine in high yield and purity. The influence of the molar ratio of reagents, temperature and duration of the synthesis to the selectivity and yield of the reaction was investigated.

Keywords: adamantane, alkylation, amines.

УДК 544.332.2:547.6

Е. А. Заур

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: zea@vstu.ru

С помощью рм3-метода и уравнения линейной регрессии рассчитаны энтальпии образования более пятидесяти полициклических ароматических углеводородов в кристаллическом состоянии.

Ключевые слова: энтальпия образования, кристаллическое состояние, полуэмпирический квантово-химический метод, полициклические ароматические углеводороды, прогнозирование.

В предыдущих работах для производных тиофена [1, 2] и адамантана [3–5], для полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) [6] и фурана [7] в газовом состоянии, а также для производных тиофена и алкилпроизводных адамантана в конденсированном состоянии [8, 9] была установлена хорошая корреляция между значениями энтальпий образования, полученными экспериментально и рассчитанными полуэмпирическими квантово-химическими методами (РМ3 и АМ1), которая может быть описана с помощью уравнений линейной регрессии. Последние были использованы для прогнозирования теплот образования соединений перечисленных выше групп.

В работе [10] была установлена хорошая корреляция между экспериментальными и рассчитанными с помощью РМ3-метода значениями теплот образования ПАУ в кристаллическом

состоянии, описываемая следующим уравнением линейной регрессии:

$$\Delta_f H^{\circ}_{\text{расч.}} = 1,2917 \Delta_f H^{\circ}_{\text{эксп.}} + 94,95,$$

которое может быть использовано для прогнозирования энтальпий образования в кристаллическом состоянии соединений этого класса.

С использованием РМ3-метода была проведена полная оптимизация геометрии и рассчитаны теплоты образования для 58 соединений этого класса, энтальпии образования которых неизвестны. Далее с помощью приведенного выше уравнения был выполнен пересчет теплот образования для кристаллического состояния. Результаты расчетов представлены в таблице.

Полученные данные о теплотах образования могут быть использованы при отработке технологии получения этих соединений.

Результаты расчета энтальпий образования полициклических ароматических углеводородов с использованием РМ3-метода и уравнения линейной регрессии

№	Соединение	Энтальпия образования ($\Delta_f H^{\circ}$), кДж/моль		№	Соединение	Энтальпия образования ($\Delta_f H^{\circ}$), кДж/моль	
		без корректуры	после корректуры			без корректуры	после корректуры
1.	1,2-Диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	104,89	7,69	12.	1-Изопропил-нафталин C ₁₃ H ₁₄	95,87	0,71
2.	1,3-Диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	94,81	-0,11	13.	2-Изопропил-нафталин C ₁₃ H ₁₄	98,81	2,99
3.	1,4-Диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	101,04	4,71	14.	2-Этил-7-метилнафталин C ₁₃ H ₁₄	72,19	-17,62
4.	1,5-Диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	103,29	6,46	15.	Фенален C ₁₃ H ₉	210,65	89,57
5.	1,6-Диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	97,67	2,11	16.	1-Метилпропил-1-нафталин C ₁₄ H ₁₆	76,53	-14,26
6.	1-Этилнафталин C ₁₂ H ₁₂	115,23	15,70	17.	1-Бутилнафталин C ₁₄ H ₁₆	74,01	-16,21
7.	1,7-Диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	96,95	1,55	18.	2-Бутилнафталин C ₁₄ H ₁₆	70,22	-19,15
8.	2-Этилнафталин C ₁₂ H ₁₂	111,97	13,18	19.	1-Пентилнафталин C ₁₅ H ₁₈	55,25	-30,73
9.	2-Этил-3-метилнафталин C ₁₃ H ₁₄	75,80	-14,83	20.	4-Изопропил-1,6-диметилнафталин C ₁₅ H ₁₈	24,07	-54,87
10.	2-Этил-6-метилнафталин C ₁₃ H ₁₄	72,56	-17,33	21.	5-Изопропил-1,6-диметилнафталин C ₁₅ H ₁₈	36,22	-45,47
11.	1-Пропилнафталин C ₁₃ H ₁₄	93,91	-0,81	22.	1-Фенилнафталин C ₁₆ H ₁₂	280,45	143,61

Окончание таблицы

№	Соединение	Энтальпия образования ($\Delta_f H^\circ$), кДж/моль		№	Соединение	Энтальпия образования ($\Delta_f H^\circ$), кДж/моль	
		без корректив	после корректив			без корректив	после корректив
23.	1,2'-Бензофлуорен C ₁₇ H ₁₂	280,97	144,01	41.	Нафталинбензоантрацен C ₂₄ H ₁₆	465,48	286,85
24.	1,2-Бензфлуорен C ₁₇ H ₁₂	274,15	138,73	42.	5,6,7,1-Инденоперилен C ₂₄ H ₁₂	638,75	321,00
25.	Бензофлуорантен = 1,10-бензофлуорантен C ₁₈ H ₁₀	455,51	279,14	43.	5,6,7,1-Бензинденохризен C ₂₄ H ₁₂	529,50	336,42
26.	7-Изопропил-1-метилфенантрен C ₁₈ H ₁₈	116,32	16,54	44.	5,6,7,1-Бензинденохризен C ₂₄ H ₁₂	532,78	338,96
27.	1,2-Бензпирен C ₂₀ H ₁₂	341,74	191,06	45.	3,3'-Дифенилбифенил C ₂₄ H ₁₈	407,28	241,79
28.	Бензо(j)флуорантен = 7,8-бензофлуорантен C ₂₀ H ₁₂	410,09	243,97	46.	1,7,6,5-Бензинденохризен C ₂₄ H ₁₂	531,36	337,86
29.	Фенилантрацен C ₂₀ H ₁₄	375,13	216,91	47.	8b16b-Дигидродибензо[g,p]хризен C ₂₆ H ₁₆	459,32	282,09
30.	Бенз(е)ацефенантрен C ₂₀ H ₁₂	391,69	229,73	48.	Гексацен C ₂₆ H ₁₆	552,10	353,91
31.	Холантрен C ₂₀ H ₁₄	305,09	162,68	49.	[7]Циркулен C ₂₈ H ₁₄	992,36	694,75
32.	1,2-Динафтилметан C ₂₁ H ₁₆	322,88	176,46	50.	Бензнафто-8,12-перилен C ₂₈ H ₁₄	437,51	265,20
33.	2,3-Бензохризен C ₂₂ H ₁₄	380,46	221,03	51.	Бензонафто-8,12-перилен C ₂₈ H ₁₄	437,51	265,20
34.	3,4:5,6-Дибензантрацен C ₂₂ H ₁₄	367,93	211,33	52.	Мезо-Нафтодиантрацен = Фенантроперилен C ₂₈ H ₁₄	528,53	335,67
35.	Пентафен C ₂₂ H ₁₄	389,97	227,63	53.	C ₂₉ H ₁₅	585,48	379,75
36.	Бензо(а)нафтацен C ₂₂ H ₁₄	403,20	238,40	54.	Гептацен C ₃₀ H ₁₈	676,69	450,37
37.	Пицен (1,2:7,8-дибензофенантрен) C ₂₂ H ₁₄	363,66	208,03	55.	5,6-Дифенилнафтацен C ₃₀ H ₂₀	585,89	380,07
38.	Пентацен (2,3:6,7-дибензоантрацен) C ₂₂ H ₁₄	451,42	275,97	56.	Пирантрен C ₃₀ H ₁₅	541,67	345,84
39.	1,2,5,6-Дибензофенантрен C ₂₂ H ₁₄	389,84	228,30	57.	Овален C ₃₁ H ₁₄	812,26	555,32
40.	1,2:3,4-Дибензофенантрен C ₂₂ H ₁₄	385,98	225,31				

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Заур, Е. А. Энтальпии образования производных тиофена / Е. А. Заур // Химия гетероциклических соединений. – 2010. – № 11. – С. 1638–1643.
2. Zauer, E. A. Enthalpies of Formation of Alkylthiophene Derivatives // Journal of Energy and Chemical Engineering. – 2013. – V. 1. – № 1. – P. 10–14.
3. Заур, Е. А. Расчет энтальпий образования кислородсодержащих производных адамантана квантово-химическими методами / Е. А. Заур, О. А. Заур // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. – № 4. – С. 681.
4. Заур, Е. А. Энтальпии образования алкилпроизводных адамантана / Е. А. Заур, О. А. Заур // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80. – № 8. – С. 1365–1369.
5. Заур, Е. А. Энтальпии образования нитро-, нитрокси- и нитрозоадмантанов / Е. А. Заур, О. А. Заур // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80. – № 10. – С. 1663–1665.
6. Заур, Е. А. Энтальпии образования полициклических ароматических углеводородов / Е. А. Заур // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 82. – № 6. – С. 988–998.
7. Заур, Е. А. Энтальпии образования производных фурана / Е. А. Заур // Актуальные направления фундаментальных и прикладных исследований: материалы Междунар. научно-практич. конф., г. Москва, 4–5 марта 2013. – С. 220–224.
8. Заур, Е. А. Энтальпии образования алкилпроизводных адамантана в конденсированном состоянии / Е. А. Заур // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 64–68.
9. Заур, Е. А. Энтальпии образования производных тиофена в конденсированном состоянии / Е. А. Заур // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5(92) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология

элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 72–76.

10. Зауэр, Е. А. Энтальпии образования полициклических ароматических углеводородов в конденсированном

состоянии / Е. А. Зауэр // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4(107) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 10). – С. 66–71.

E. A. Zauer

PREDICTION OF ENTHALPIES OF FORMATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE CONDENSED STATE

Volgograd State Technical University

Abstract. By means of the PM3-method and the equation of linear regression equations enthalpies more than fifty polycyclic aromatic hydrocarbons in a crystalline state are calculated.

Keywords: the enthalpies of formation, crystalline state, semi-empirical quantum chemical methods, polycyclic aromatic hydrocarbons, prediction.

УДК 547.426 + 547.915.5

Г. А. Савин, Е. Г. Савина

2-ГЕПТИЛ-2-ГИДРОКСИМЕТИЛ-1,3-ПРОПАНДИОЛ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ АНАЛОГОВ ФОСФАТИДНЫХ КИСЛОТ

Волгоградский государственный социально-педагогический университет

E-mail: gasavin@mail.ru

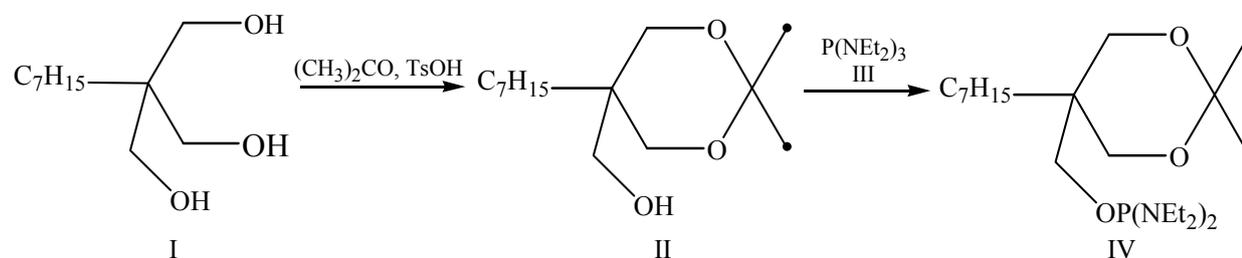
Получены ранее неизвестные неглицериновые тионфосфолипиды на основе триметилолоктана. В качестве фосфорилирующих реагентов использовали соединения трехвалентного фосфора – гексаэтилтриамидофосфит и пропиленамидофосфит. Новые тионфосфолипиды имеют ряд структурных особенностей их молекул и могут оказаться ценными синтонами в различных биофизических исследованиях.

Ключевые слова: триметилолоктан, 2-гептил-2-гидроксиметил-1,3-пропандиол, фосфиты, амидофосфиты, фосфолипиды, аналоги фосфолипидов, фосфатидные кислоты.

Данная работа является продолжением ранее начатых исследований по синтезу неглицериновых полиольных фосфолипидов [1–18] и посвящена получению неизвестных ранее аналогов тионфосфатидных кислот на основе 2-гептил-2-гидроксиметил-1,3-пропандиола. Следует отметить, что липиды на основе указанного полиола имеют структурные особенности их молекул, которые позволяют применить их для энзимологических и мембранологических исследований.

Кроме того, остов молекулы полиола содержит гептильный радикал, соизмеримый по размерам с жирнокислотными остатками молекул липидов. Поэтому вызывает интерес исследование влияния этого радикала на некоторые свойства новых липидных структур, например, на способность их к мембранообразованию.

Исходным веществом явился легкодоступный триметилолоктан (I), который вначале переводили в изопропилиденовое производное (II):



Реакцию осуществляли в избытке ацетона, в присутствии каталитических количеств *p*-толуолсульфокислоты, при комнатной температуре, за 24 ч. Продукт (II) выделяли перегонкой в вакууме (1 мм рт. ст.). Состав ацетала (II)

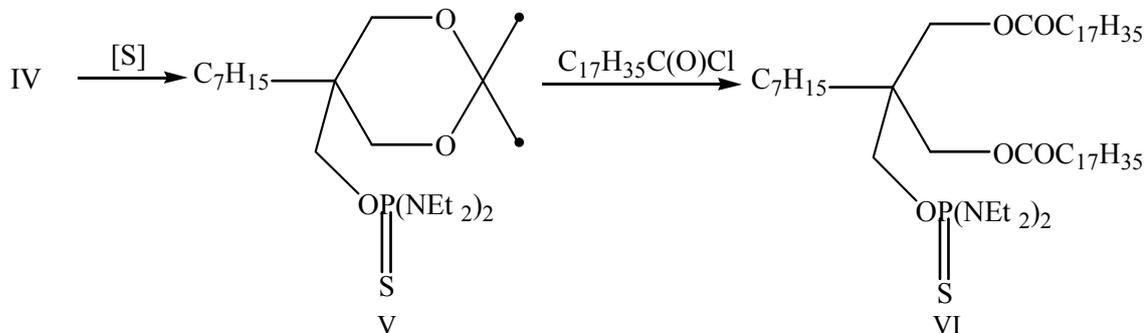
подтверждали данными элементного анализа. Найдено, %: С 68,87; Н 11,69. С₁₄Н₂₈О₃. Вычислено, %: С 68,81; Н 11,55. Важным доказательством строения защищенного полиола (II) является наличие в его ПМР-спектре сигналов

гем-диметильных протонов изопропилиденовой группы.

Далее ацетальное производное триола (II) вводили во взаимодействие с гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты (III) и получали фосфит (IV). Реакцию проводили без раство-

рителя при 90–100 °С с отгонкой в вакууме (380 мм рт. ст.) выделяющегося диэтиламина.

Технический фосфит (IV) без выделения и очистки переводили в тионфосфат (V). Для этого его обрабатывали серой при 20 °С в растворе безводного бензола за 8–12 ч [19]:



Ход реакции контролировали с помощью ЯМР ³¹P-спектроскопии: в спектрах реакционных смесей наблюдали синглет с δ_p 79,0 м. д. Тионфосфат (V) выделяли на колонке с силикагелем, элюент – бензол. Выход продукта (V) достигал 62 %.

Тионфосфат (V): найдено, %: С 58,58; Н 10,55; N 6,19; Р 6,88; C₂₂H₄₇N₂O₃PS, вычислено, %: С 58,63; Н 10,51; N 6,22; Р 6,87.

В ПМР-спектре соединения (V) в отличие от спектра исходного ацетала (II) имелись сигналы N-этильных протонов в области 1,05 и 3,01 м. д.

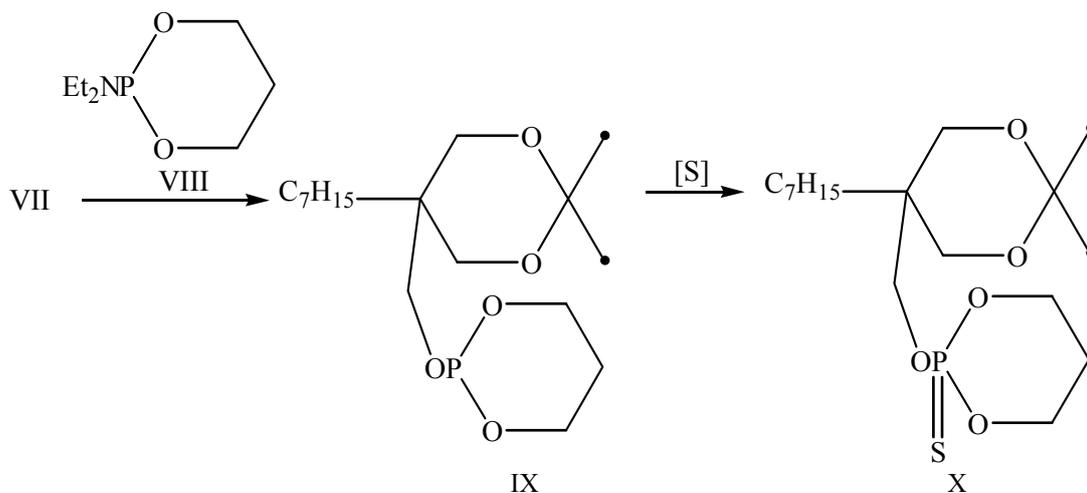
На заключительном этапе фосфоацеталь (V) вводили в реакцию прямого ацилирования стеароилхлоридом по методике [20]. Реакции проводили в сухом хлороформе, при комнатной температуре, в присутствии каталитических количеств безводного хлорида цинка за 6–10 ч.

Соединение (VI) выделяли колоночной хроматографией на силикагеле, элюируя продукт бензолом.

Состав дистеароилтионфосфата (VI) устанавливали с помощью элементного анализа: найдено, %: С 69,95; Н 11,88; N 3,01; Р 3,28; C₅₅H₁₁₁N₂O₅PS, вычислено, %: С 70,01; Н 11,86; N 2,97; Р 3,28.

В ПМР-спектре дистеароилтионфосфата (VI) в отличие от спектра соединения (V) наблюдали резонанс протонов жирнокислотных остатков в области 0,85–2,20 м. д. Доказательством строения соединения (VI) явилось также отсутствие сигналов протонов гем-диметильной группы изопропилиденовой защиты.

Другим направлением работы явилось изучение фосфорилирования изопропилиденового производного (II) пропиленамидофосфитом (VII):



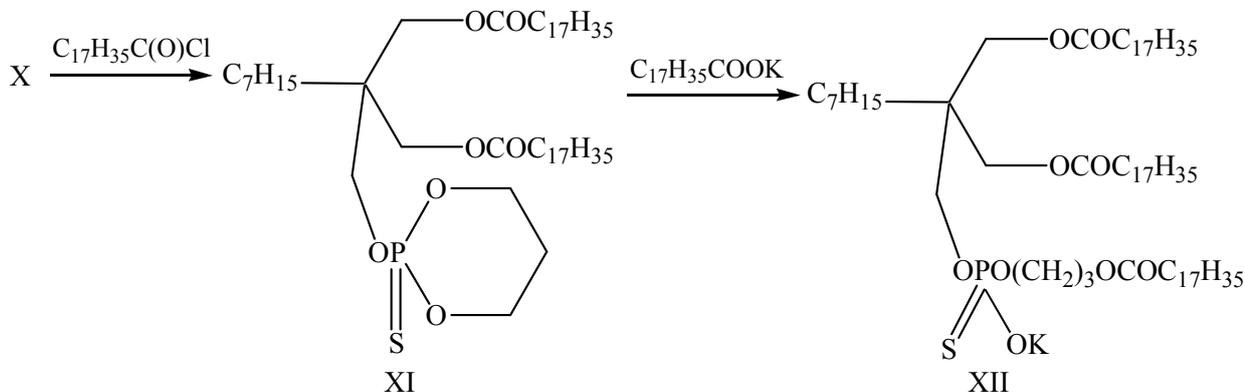
Реакции осуществляли без растворителя, при 90–100 °С, с отгонкой выделяющегося диэтиламина в вакууме (380 мм рт. ст.).

Образовавшийся фосфит (IX) без выделения и очистки реакцией сульфуризации превращали в пропиленатионфосфат (X). Реакцию вели в без-

водном бензоле, при комнатной температуре, за 8 ч. Тионфосфат (X) выделяли методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюент – бензол. Выход продукта (X) достигал 68 %. Пропилтионфосфат (X): найдено, %: C 53,63; H 8,71, P 8,15; C₁₇H₃₃O₅PS, вычисле-

но, %: C 53,66; H 8,74; P 8,14. Строение тионфосфата (X) доказывали с помощью ПМР-спектроскопии.

Далее соединение (X) подвергали прямому ацилированию хлорангидридом стеариновой кислоты:



Ацилирование проводили в сухом хлороформе, при 20 °С, в присутствии каталитических количеств безводного хлорида цинка, за 8–12 ч. Дистеариолпроизводное (XI) очищали на колонке с силикагелем, элюент – бензол. Дистеариолтионфосфат (XI): найдено, %: C 68,57; H 11,22; P 3,43; C₅₀H₉₇O₇PS, вычислено, %: C 68,76; H 11,19; P 3,55.

Далее образовавшийся циклический фосфат (XI) вводили во взаимодействие со стеаратом калия и получали калиевую соль фосфатидной кислоты (XII). Реакцию алкилирования проводили в запаянной ампуле без растворителя при 120 °С, за 12 ч. Образовавшуюся калиевую соль (XII) очищали перекристаллизацией из ацетона (3x10 мл): найдено, %: C 68,11; H 11,16; P 2,54; C₆₈H₁₃₂PO₉KS, вычислено, %: C 68,29; H 11,13; P 2,59. Строение липида (XII) доказывали методом ЯМР-спектроскопии.

Таким образом, изучены реакции фосфорилирования изопропилиденового производного триметиллоктана соединениями трехвалентного фосфора. На основе полученных фосфоацеталей указанного триола синтезированы новые фосфоамидные аналоги липидов. Эти липиды вследствие структурных особенностей их молекул могут быть использованы для исследования каталитической активности липолитических ферментов, а также для изучения строения и функций модельных мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5-октил-5-гидроксиметил-2,2-диметил-1,3-диоксан (II). К 29,73 г (0,15 моль) 1,1,1-трис(гидроксиметил)октана (I) добавляли избыток

ацетона, 0,05 г *n*-толуолсульфокислоты и смесь выдерживали 24 ч при комнатной температуре, затем реакционную смесь нейтрализовывали карбонатом натрия, растворитель отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. Выход 24,18 г (68%); т.кип. 130–132 °С (1 мм рт.ст.); *n*_D²⁰ 1,4650; R_f 0,57 (хлороформ-метанол, 10:1). Спектр ПМР (CDCl₃, δ, м.д.): 0,84 т (3H, CH₃CH₂), 1,21 м (12H, CH₃(CH₂)₆C), 1,25 с, 1,28 с (6H, CH₃CO), 3,4 уш.с (1H, OH), 3,47 с (4H, CH₂OC), 3,70 с (2H, CH₂OH). Найдено, %: C 68,87; H 11,69. C₁₄H₂₈O₃. Вычислено, %: C 68,81; H 11,55.

Бис(диэтиламино)фосфит 5-Октил-5-гидроксиметил-2,2-диметил-1,3-диоксана (IV). К 1,8 г защищенного полиола (II) добавляли 6,6 г гексаэтилтриамида фосфористой кислоты (III) (мольное соотношение 1:3 соответственно) и смесь нагревали 2 ч при 90–100 °С с отгонкой выделяющегося диэтиламина в слабом вакууме водоструйного насоса (380 мм рт.ст.). Затем избыток триамида (III) отгоняли, а продукт (IV) использовали в дальнейшем без предварительной очистки. R_f 0,3 (гексан-диоксан, 10:1). Спектр ЯМР ³¹P (C₆H₆, δ, м.д.): 135,0 с.

Бис(диэтиламино)тионфосфат 5-Октил-5-гидроксиметил-2,2-диметил-1,3-диоксана (V). К 1,7 г технического фосфита (IV) в 20 мл сухого бензола добавляли 1,5 г серы. Смесь оставляли на 24 ч при комнатной температуре, затем избыток серы отфильтровывали, растворитель отгоняли, а тионфосфат (V) выделяли на колонке с силикагелем, элюент – бензол. Выход 1,1 г (62%); *n*_D²⁰ 1,4874; R_f 0,48 (гексан-диоксан, 10:1). Спектр ПМР (CDCl₃, δ, м.д.): 0,84 т (3H,

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}$), 1,05 т (12Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 1,21 м (12Н, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$), 1,25 с, 1,28 с (6Н, CH_3C), 3,01 кв [8Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$, $^3\text{J}(\text{HP})$ 12,1 Гц], 3,47 дд (4Н, CCH_2OC), 3,83 д [2Н, CH_2OP , $^3\text{J}(\text{HP})$ 4,96 Гц]. Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6 , δ , м.д.): 79,0 с. Найдено, %: С 58,58; Н 10,55; N 6,19; P 6,88. $\text{C}_{22}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$. Вычислено, %: С 58,63; Н 10,51; N 6,22; P 6,87.

Бис(диэтиламино)тионфосфат 2,2-ди(стеарилоксиметил)гексанола-1 (VI). В 20 мл сухого хлороформа растворяли 0,5 г тионфосфата (V), 0,67 г стеарилохлорида, добавляли 0,005 г безводного хлорида цинка и выдерживали 8 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь фильтровали, растворитель отгоняли, а диацилтионфосфат (VI) выделяли на колонке с силикагелем, элюируя продукт бензолом. Выход 0,54 г (52%); т. пл. 41–43 °С; R_f 0,4 (бензол-диоксан). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,85 т (9Н, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}$), 1,05 т (12Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 1,20 м [68Н, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}$], 1,53 м (4Н, $\text{OSOCCH}_2\text{CH}_2$), 2,20 т (4Н, $\text{OSOCCH}_2\text{CH}_2$), 3,01 м [8Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$, $^3\text{J}(\text{HP})$ 12,7 Гц], 3,50 д [2Н, CH_2OP , $^3\text{J}(\text{HP})$ 4,95 Гц], 3,85 с (4Н, CCH_2OSO). Спектр ЯМР ^{31}P аналогичен спектру соединения (V). Найдено, %: С 69,95; Н 11,88; N 3,01; P 3,28. $\text{C}_{55}\text{H}_{111}\text{N}_2\text{O}_5\text{PS}$. Вычислено, %: С 70,01; Н 11,86; N 2,97; P 3,28.

2-[5'(5'-Октил-2',2'-диметил-1',3'-диоксан)-ил]-оксиметил-1,3,2-диоксафосфоринан (IX). К 1,3 г ацеталя (II) добавляли 1 мл амидофосфита (VIII) (мольное соотношение 1:1). Смесь нагревали 2 ч при 90–100 °С в слабом вакууме водоструйного насоса. R_f 0,75 (бензол – диоксан, 3:1). Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6 , δ , м.д.): 133,5 с.

2-[5'(5'-Октил-2',2'-диметил-1',3'-диоксан)-ил]-оксиметил-2-тион-1,3,2-диоксафосфоринан (X). К 1 г неочищенного фосфита (XII) в 20 мл абсолютного бензола добавляли 0,09 г серы. Смесь оставляли на 10–12 ч при 18–20 °С. Затем бензол отгоняли, а тионфосфат (X) выделяли на колонке с оксидом алюминия, элюируя продукт бензолом. Выход 0,74 г (68%); n_D^{20} 1,4790; R_f 0,62 (бензол – диоксан, 5:1). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,62 м, 1,38 м (2Н, $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 0,84 т (3Н, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}$), 1,21 м (12Н, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$), 1,25 с, 1,28 с (6Н, CH_3C), 3,47 дд (4Н, CCH_2OC), 3,74 м (4Н, $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,3 д [2Н, CH_2OP , $^3\text{J}(\text{HP})$ 4,86 Гц]. Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6 , δ , м.д.): 63 с. Найдено, %: С 53,63; Н 8,71; P 8,15. $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{PS}$. Вычислено, %: С 53,66; Н 8,74; P 8,14.

2-[2'-Октил-2',2'-бис(стеарилоксиметил)J-оксиметил-2-тион-1,3,2-диокса-фосфолат (XI). В 20 мл сухого хлороформа растворяли 0,74 г тионфосфата (X), 0,59 г стеарилохлорида, добавляли 0,3 г безводного хлорида цинка и выдерживали 8 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь фильтровали, растворитель отгоняли, а диацилпроизводное (XI) выделяли на колонке с силикагелем, элюент – бензол). Выход 0,87 г (51%); т.пл. 34–36 °С; R_f 0,30 (гексан-диоксан, 10:1). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,85 т (9Н, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}$), 1,20 м [68Н, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}$], 1,53 м (4Н, $\text{OSOCCH}_2\text{CH}_2$), 1,78 м, 2,22 м (2Н, $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2,20 т (4Н, $\text{OSOCCH}_2\text{CH}_2$), 3,50 д [2Н, CH_2OP , $^3\text{J}(\text{HP})$ 4,95 Гц], 3,85 с (4Н, CCH_2OSO). 3,74 м (4Н, $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,35 д [2Н, CH_2OP , $^3\text{J}(\text{HP})$ 5,36 Гц]. Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6 , δ , м.д.): 62 с. Найдено, %: С 68,57; Н 11,22; P 3,43. $\text{C}_{50}\text{H}_{97}\text{O}_7\text{PS}$. Вычислено, %: С 68,76; Н 11,19; P 3,55.

Калиевая соль [2-Октил-2,2-бис(стеарилоксиметил)оксиметил-стеарилоксипропилтионфосфатидной кислоты (XII)]. К 0,87 г диацилпроизводного (XI) прибавляли 0,32 г стеарата калия и нагревали в запаянной ампуле 12 ч при 120 °С. Выход 0,54 г (46%); т.пл. 43–45 °С; R_f 0,0 (гексан-диоксан, 10:1). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,85 т (9Н, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}$), 1,20 м [68Н, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}$], 1,53 м (6Н, $\text{OSOCCH}_2\text{CH}_2$), 2,20 т (4Н, $\text{OSOCCH}_2\text{CH}_2$), 3,92 м (4Н, CH_2OP), 4,16 м (6Н, OSOCCH_2C , $\text{OSOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}$). Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6 , δ , м.д.): 56 с. Найдено, %: С 68,11; Н 11,16; P 2,54. $\text{C}_{68}\text{H}_{132}\text{PO}_9\text{KS}$. Вычислено, %: С 68,29; Н 11,13; P 2,59.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Савин, Г. А. Синтез фосфолипидов на основе 2-гидроксиметил-2-пропил-1,3-пропандиола / Г. А. Савин, Е. А. Камнева, Э. Е. Нифантьев // Журнал органической химии. – СПб.: Наука, 2003. – Т. 39. – Вып. 7. – С. 1113–1114.
2. Савин, Г. А. Фосфоацетали триметиллопентана в синтезе липидов / Г. А. Савин, О. М. Куцемако, Э. Е. Нифантьев // Журнал общей химии. – СПб.: Наука, 2003. – Т. 73. – Вып. 12. – С. 2054–2055.
3. Савин, Г. А. Триметиллобутан в синтезе аналогов фосфатидных кислот / Г. А. Савин // Наука и образование – 2004: материалы Междунар. научно-технич. конф., г. Мурманск, 7–15 апреля 2004 г.: В 6 ч. – Мурманск: МГТУ, 2004. – Ч. 4. – С. 154–158.
4. Савин, Г. А. Фосфолипиды на основе триметиллопентанов / Г. А. Савин // Тез. докл. Междунар. конф. «Химия, структура и функция биомолекул», г. Минск, 28–30 июня 2004 г. // Известия НАН Беларуси. Серия химических наук. – Минск, 2004. – № 2. – С. 98.

5. Савин, Г. А. Методы фосфорилирования в синтезе неглицериновых полиольных фосфолипидов / Г. А. Савин // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2004. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 1). – С. 23–34.
6. Савин, Г. А. Триметиллолпентан в синтезе аналогов фосфатидных кислот / Г. А. Савин, О. М. Куцемако // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2004. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 1). – С. 89–92.
7. Савин, Г. А. Синтез аналогов фосфатидных кислот на основе 1,1,1-трис(гидроксиэтил)бутана / Г. А. Савин, Е. А. Камнева // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2004. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 1). – С. 92–94.
8. Савин, Г. А. 4-Алкил-2-гидроксиэтил-1,3-пропандиолы в синтезе фосфолипидов / Г. А. Савин, О. М. Куцемако // Журнал органической химии. – СПб.: Наука, 2004. – Т. 40. – Вып. 8. – С. 1259–1260.
9. Савин, Г. А. Синтез тио- и селеноаналогов фосфолипидов на основе 2-бутил-2-гидроксиэтил-1,3-пропандиола / Г. А. Савин, О. М. Куцемако // Биоорганическая химия. – М.: Наука, 2005. – Т. 31. – № 4. – С. 414–419. (Savin, G. A. The Synthesis of Thio- and Selenoanalogues of Phospholipids on the Basis of 2-Butyl-2-Hydroxyethyl-1,3-Propanediol / G. A. Savin, O. M. Kutsemako // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. – 2005. – Vol. 31. – № 4. – P. 372–377.)
10. Савин, Г. А. 2-Гидроксиэтил-2-пропил-1,3-пропандиол в синтезе фосфолипидов / Г. А. Савин, Е. А. Камнева // Журнал органической химии. – СПб.: Наука, 2005. – Т. 41. – Вып. 7. – С. 983–987.
11. Савин, Г. А. Синтез аналогов фосфатидных кислот на основе триметиллоктана / Г. А. Савин, Е. А. Камнева // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1(10) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 2). – С. 30–31.
12. Савин, Г. А. Триметиллолпентан в синтезе фосфолипидов / Г. А. Савин // Вестник ВолгГАСУ. Серия: Естественные науки. – Волгоград: ВолгГАСУ, 2005. – Вып. 4(14). – С. 69–73.
13. Савин, Г. А. Фосфитная защита в синтезе липидов / Г. А. Савин // Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии: материалы IV Всерос. научной INTERNET-конференции. – Уфа: Государственное издательство научно-технической литературы «Реактив», 2006. – С. 36–37. – Режим доступа: <http://www.conf.rusoil.net/organic.html>.
14. Савин, Г. А. Триметиллолалканы в синтезе аналогов фосфатидных кислот / Г. А. Савин // Материалы Междунар. научно-технич. конф. «Наука и образование – 2006», г. Мурманск, 4–12 апреля 2006 г. – Мурманск: МГТУ, 2006. – С. 480–483.
15. Савин, Г. А. Синтез аналогов фосфолипидов на основе высших триметиллолалканов / Г. А. Савин // Материалы Междунар. научно-технич. конф. «Наука и образование – 2006», г. Мурманск, 4–12 апреля 2006 г. – Мурманск: МГТУ, 2006. – С. 484–486.
16. Савин, Г. А. 2-Алкил-2-гидроксиэтил-1,3-пропандиолы в синтезе фосфолипидов / Г. А. Савин // Междунар. конф. по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности», посвященная 145-летию теории строения органических соединений А. М. Бутлерова и 100-летию памяти о Ф.Ф. Бейльштейне, г. Санкт-Петербург, 26–29 июня 2006 г. – СПб., 2006. – Abstract 2-09. – С. 111–112.
17. Савин, Г. А. Триметиллолалканы в синтезе аналогов фосфолипидов ацетального типа / Г. А. Савин // Материалы IV Междунар. научной конф. «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий». – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – Т. 1. – С. 305.
18. Савин, Г. А. Синтез этирилофосфолипидов ацетального типа / Г. А. Савин // Биоорганическая химия. – 2006. – Т. 32. – № 5. – С. 559–560. (Savin, G. A. Synthesis of Ethirilophospholipids of Acetal Type / G. A. Savin // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. – 2006. – Vol. 32. – № 5. – P. 504–505.)
19. Предводителей, Д. А. Фосфолипиды на основе три- и тетраметиллолалканов. Синтез пентаэритритофосфолипидов / Д. А. Предводителей, Г. А. Савин, Э. Е. Нифантьев // Журн. общ. хим. – 1992. – Т. 62. – Вып. 11. – С. 2445–2455.
20. Нифантьев, Э. Е. Ацилирование ацеталей и родственных геминальных систем. Использование этой реакции в синтезе фосфолипидов / Э. Е. Нифантьев, Д. А. Предводителей // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – Вып. 1. – С. 47–56.

G. A. Savin, E. G. Savina

2-HEPTYL-2-HYDROXYMETHYL-1,3-PROPANEDIOL IN THE SYNTHESIS OF NEW ANALOGES OF PHOSPHATYDIC ACIDS

State Social-Pedagogical University, Volgograd

Abstract. Previously unknown non-glycerol thionphospholipids on the basis of trimethylloctane were obtained. In these synthesis phosphor(III) compounds (hexaethyltrisamidophosphite and propyleneamidophosphite) were used as phosphorylated reagents. New analogs of thionphosphatydic acids have some structural features of molecules and can be valuable synthetic intermediates in various biophysical researches.

Keywords: trimethylloctane, 2-heptyl-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol, phosphites, amidophosphites, phospholipids, phospholipid's analogs, phosphatydic acids.

УДК 541.64:548.736.64

С. В. Кудашев, В. Н. Арисова, Т. И. Даниленко, В. Ф. Желтобрюхов, О. О. Тужиков

**ОРГАНОФИЛИЗАЦИЯ Na^+ -МОНТМОРИЛЛОНИТА
ПОЛИФТОРАЛКИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ***
Волгоградский государственный технический университет

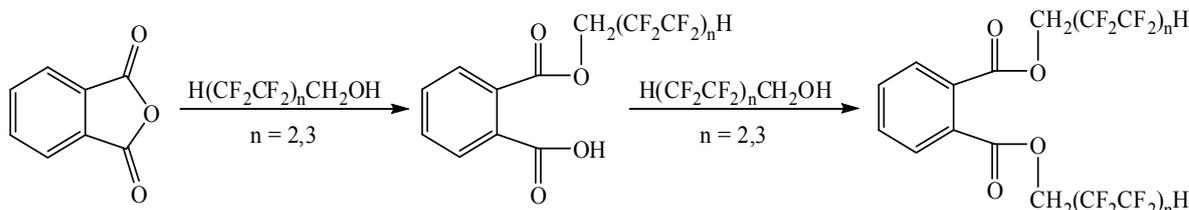
E-mail: kudashev-sv@yandex.ru

Проведена модификация слоистого природного алюмосиликата Na^+ -монтмориллонита моно- и дифторалкиловыми эфирами фталевой кислоты. Методами дериватографии, ИК-спектроскопии и рентгенодифракционного анализа установлена способность полифторсодержащих сложных эфиров интеркалироваться в слоистую структуру глины.

Ключевые слова: монтмориллонит, модификация, полифторированные соединения, интеркаляция.

Из существующих в природе алюмосиликатов перспективным наполнителем полимеров является слоистый натриевый монтмориллонит (Na^+ -ММТ), нанопакеты которого имеют плоскость симметрии и обращены друг к другу одновременно заряженными слоями кислородных атомов, в результате чего кремнекислородные слои удерживаются силами Ван-дер-Ваальса. Указанный минерал способен расслаиваться на отдельные пластины размерами нанометрового порядка, что приводит к большей поверхности взаимодействия наполнителя с полимерной матрицей.

Формирование поли- и перфторированных органофильных слоев (то есть органофилизация Na^+ -ММТ) способствует проникновению макромолекул полимеров в межслоевые наногалереи глины за счет увеличения расстояния между нанослоями [1–8]. При этом полифторалкиловые эфиры фталевой кислоты (ПФАЭ-ПФС), получаемые по реакции фталевых ангидридов с полифторированными спиртами-теломерами [9], представляют интерес как новые модификаторы поверхности Na^+ -ММТ:



В работах [10–22] были показаны прикладные особенности использования Na^+ -ММТ, содержащего полифторалкильные заместители, в качестве модификатора гетероцепных полимеров (полидиуретаны, полииуретаны, полисульфиды и полиамиды) и как компонента для создания твердых антифрикционных смазочных материалов. Полученные полимерные композиты превосходили известные аналоги по ряду динамических, триботехнических, защитных и упруго-прочностных показателей, что объяснялось особенностями взаимодействия полифторалкильной цепочки с протонодонорными группами полимера и интеркаляцией макромолекул в межслоевые пространства глины (интеркаляционные и эксфоляционные структуры).

С целью гидрофобизации поверхности Na^+ -ММТ и повышения ее сродства к полимерным материалам была проведена адсорбция ПФАЭ-ПФС. Задачей работы являлось установление влияния химического строения моно- и диэфиров фталевой кислоты на их способность интеркалироваться в слоистую структуру глины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследован Na^+ -ММТ с емкостью катионного обмена 80,96 мг-экв/100 г и содержанием основного вещества 98 % мас. Модификацию Na^+ -ММТ осуществляли ПФАЭ-ПФС в абсолютном этиловом спирте.

Частицы Na^+ -ММТ в количестве 1 г предварительно диспергировали в ультразвуковом поле в 30 мл этанола в течение 1 ч. Далее к дисперсии частиц Na^+ -ММТ в этаноле добавляли 1 г ПФАЭ-ПФС в 20 мл этанола и продолжали диспергирование частиц еще в течение 5–40 мин при температуре 70 °С. Модифицированный Na^+ -ММТ отделяли от маточного раствора и сушили при 100 °С.

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» Министерства образования и науки Российской Федерации на 2009–2013 гг. (соглашение №14.В37.21.1201).

Таблица 1

Минеральный и элементный анализ глины

Характеристика глины	Содержание, % мас.
<i>Минеральный состав</i>	
ММТ	98
Гипс	1.2
Кварц и модификации кремнезема	0.3
Кальцит	0.2
Фосфаты	0.2
Полевые шпаты	0.1
Прочие посторонние примеси	Ед. зн.
<i>Элементный анализ в пересчете на оксиды</i>	
Na ₂ O	3.80
MgO	2.25
Al ₂ O ₃	16.57
SiO ₂	53.72
P ₂ O ₅	0.13
K ₂ O	1.08
CaO	1.51
TiO ₂	0.69
MnO	0.13
Fe ₂ O ₃	3.03
Прочие посторонние примеси	17.08
Сумма	99.99
SO ₃	0.55

О количестве поглощенного глиной модификатора судили по привесу Na⁺-ММТ, а также по остатку непрореагировавшего модификатора путем отгонки из маточного раствора этанола.

Исследование десорбции ПФАЭ-ПФС с поверхности глины осуществляли путем ультразвукового диспергирования навески модифицированного Na⁺-ММТ в этаноле при 70 °С с последующим взвешиванием образцов отмытого Na⁺-ММТ – ПФАЭ-ПФС.

Суспензию минерала в этаноле гомогенизировали с помощью ультразвуковой ванны «Pro-labo» при частоте 40 кГц. ИК-спектры образцов Na⁺-ММТ и его композитов с ПФАЭ-ПФС снимали на приборах «Nicolet-6700» и «Spectrum-M82», а теплофизические характеристики исследовали на дериватографе «Q-1000» системы Паулик-Паулик-Эрдей (МОМ, Венгрия), анализируя кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГА).

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на дифрактометре «ДРОН-3» (излучение CuK_α, λ = 1,5418 Å, Ni-фильтр). Способность модификаторов интеркалироваться в слоистую структуру глины оценивали по положению малоугловых базальных рефлексов (автоматизированный дифрактометр «ДРОН-3», излучение CuK_α, λ = 1,5418 Å, графитовый монохроматор на вторичном пучке, режим работы генератора – 36 кВ, 20 мА, θ/2θ-сканирование, шаг по углу 0,05°, скорость сканирования 1 °/мин).

Сложные эфиры, полученные реакцией фталевого ангидрида с полифторированными спиртами – 1.1.5-тригидроперфторпентанол-1 (ПФС(n=2)) и 1.1.7-тригидроперфторгептанол-1 (ПФС(n=3)) следует обозначить как ПФАЭ-ПФС(n=2) и ПФАЭ-ПФС(n=3) соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рентгенофазовый анализ исходного Na⁺-ММТ позволил установить его минеральный и элементный состав (табл. 1).

Кривые сорбции Na⁺-ММТ ПФАЭ-ПФС приведены на рис. 1. Как видно, на характер кривой поглощения модификатора влияет прежде всего наличие карбоксильной группы в составе ПФАЭ-ПФС. Подобный вид кривых сорбции Na⁺-ММТ моно-ПФАЭ-ПФС(n=2,3) при τ=5 мин связан с тем, что происходит интенсивное химическое взаимодействие между карбоксильной группой и оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, составляющих минеральную основу глины. Вероятно такой скачок на кривой характерен для поверхностно-

го взаимодействия модификатора со слоистой структурой. Кроме того, важный вклад, по-видимому, вносят и процессы вытеснения поликремниевых кислот из их солей моноэфирами. Дальнейшее увеличение модификатора в Na⁺-ММТ на более поздних временах сорбции связано с заполнением приповерхностных участков глины моно-ПФАЭ-ПФС(n=2,3), а также их миграцией и образованием органо-минеральных комплексов в нанослоевых галереях глины.

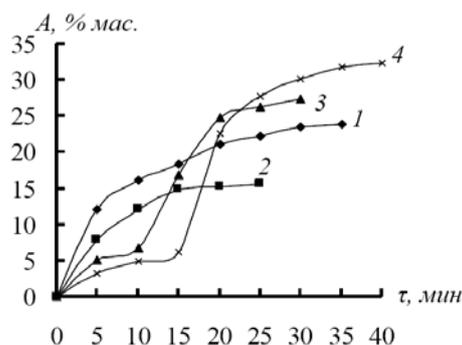


Рис. 1. Кривые сорбции Na⁺-ММТ моно- и ди-ПФАЭ-ПФС. A – содержание модификатора в Na⁺-ММТ, τ – время. 1 – моно-ПФАЭ-ПФС(n = 2), 2 – моно-ПФАЭ-ПФС(n = 3), 3 – ди-ПФАЭ-ПФС(n = 2), 4 – ди-ПФАЭ-ПФС(n = 3)

Несмотря на то, что для моноэфира, образованного спиртом ПФС($n=3$), характерна, вероятно, более высокая кислотность протона карбоксильной группы за счет ярко выраженного отрицательного I -эффекта атомов фтора перфторированной цепочки в *орто*-положении, однако содержание моно-ПФАЭ-ПФС($n=3$) в композите с Na^+ -ММТ меньше фактически в 1,53 раза по сравнению с моноэфиром $n=2$. Такой результат связан с процессами экранирования $-\text{COOH}$ группы полифторированным фрагментом в структуре моноэфира. Вероятно, что для моно-ПФАЭ-ПФС($n=3$) свойственно не только ионное взаимодействие со структурой Na^+ -ММТ, но и Ван-дер-Ваальсово удерживание на поверхности и в нанослоевых промежутках глины, что согласуется с результатами его десорбции с поверхности Na^+ -ММТ. Как видно из табл. 2, указанный моноэфир десорбируется в небольших количествах, что связано с ассоциацией атомов фтора полифторированной цепи с группами $\sim\text{Si-OH}$ и $\sim\text{Al-OH}$, которыми изобилует поверхность и наногалереи слоистого алюмосиликата.

Таблица 2

Ультразвуковая десорбция модификатора с поверхности Na^+ -ММТ

Образец	Содержание модификатора в Na^+ -ММТ А, % мас.	
	до десорбции	после десорбции
Na^+ -ММТ-моно-ПФАЭ-ПФС($n=2$)	23,9	23,9
Na^+ -ММТ-моно-ПФАЭ-ПФС($n=3$)	15,6	15,1
Na^+ -ММТ-ди-ПФАЭ-ПФС($n=2$)	27,4	21,1
Na^+ -ММТ-ди-ПФАЭ-ПФС($n=3$)	32,5	27,7

Для сорбции диэфиров фталевой кислоты свойственны несколько иные особенности заполнения наногалерей Na^+ -ММТ и активных центров на внешних сторонах пластинок глины. Во-первых, кривые сорбции ди-ПФАЭ-ПФС($n=2,3$) имеют ряд характеристических участков. Так, первый участок (до резкого скачка кривой) характеризует преимущественно поверхностное физическое сорбционное взаимодействие диэфиров с минералом. Второй экстремальный участок знаменуется активным поглощением модификатора путем последовательного заполнения им межпакетного про-

странства Na^+ -ММТ и вытеснением воды, сопровождающей обменные ионы натрия. Начало этого экстремума различно для диэфиров – ди-ПФАЭ-ПФС($n=3$) запаздывает по сравнению с диэфиром $n=2$ фактически на 5 мин. Данный факт связан с пространственными затруднениями для внедрения молекул модификатора с наибольшей степенью теломеризации полифторированного фрагмента.

Третий и заключительный участок кривой отвечает дальнейшей сорбции диэфиров, обусловленной формированием новых структур как на внешних поверхностях алюмосиликатных пластин, так возможным образованием полиорганических слоев в нанослоевых промежутках Na^+ -ММТ и выходом кривых сорбции на насыщение.

Об эффективности модификации ди-ПФАЭ-ПФС($n=2,3$) минерала свидетельствует относительно малое количество десорбированного модификатора, что указывает на преимущественное нахождение большинства молекул диэфиров в межслоевых промежутках глины. Таким образом, модификация минералов моно- и диэфирами фталевой кислоты приводит к формированию устойчивой органо-минеральной структуры.

Термограмма Na^+ -ММТ содержит характеристические эндотермические пики, свойственные для минералов монтмориллонитовой группы (рис. 2, а). Из сопоставительного анализа термограмм Na^+ -ММТ и его композитов с моно- и ди-ПФАЭ-ПФС($n=2,3$) видно, что происходит значительное ослабление и температурные смещения эндотермических пиков, связанных с вытеснением воды, сопровождающей минерал, что говорит об интеркаливании в наногалереи слоистой структуры молекул модификаторов и вытеснении воды, сопровождающей кристаллическую структуру глины. Таким образом, используемые модификаторы характеризуются высокой органофилизующей и гидрофобизирующей способностью Na^+ -ММТ, что может значительно расширить сферу возможного использования полученных продуктов, поскольку для многих случаев конструкционного материаловедения препятствием для использования является повышенная гидрофильность бентонитовых глин [19-21].

Фактическое отсутствие эндотермических пиков плавления для молекул модификаторов моно-ПФАЭ-ПФС($n=2,3$) (для сравнения: т. пл. моноэфира $n=2$ составляет 101–103 °С, а т. пл.

моноэфира $n=3$ составляет 87–89 °С [9]) свидетельствует о том, что их подавляющее количество находится в связанном виде, то есть в виде органо-минеральных комплексов, как на поверхности глины, так и в ее нанослоевых промежутках. Сопоставляя данные по ультразвуковой десорбции и ДТА-кривым для композита

Na^+ -ММТ-моно-ПФАЭ-ПФС($n=3$), можно сделать вывод о том, что лишь малое количество свободных и слабо связанных молекул указанного моноэфира находится на поверхности глины, и их ассоциативные взаимодействия с внешними сторонами пластинок Na^+ -ММТ значительны.

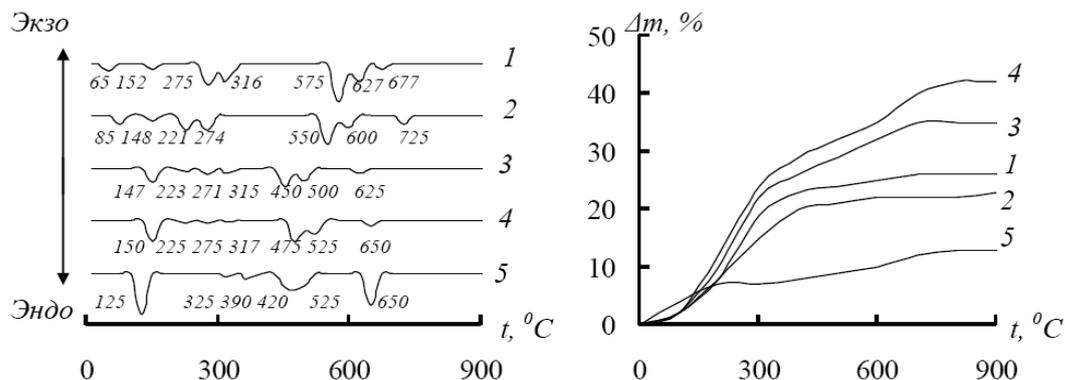


Рис. 2. Кривые ДТА (а) и ТГА (б) Na^+ -ММТ и его модификаций, t – температура:
 1 – Na^+ -ММТ-моно-ПФАЭ-ПФС($n=2$), 2 – Na^+ -ММТ-моно-ПФАЭ-ПФС($n=3$), 3 – Na^+ -ММТ-ди-ПФАЭ-ПФС($n=2$),
 4 – Na^+ -ММТ-ди-ПФАЭ-ПФС($n=3$), 5 – Na^+ -ММТ

Напротив для термограмм Na^+ -ММТ-ди-ПФАЭ-ПФС($n=2,3$) характерно отчетливое наличие пиков плавления свободных молекул модификатора (для сравнения: т. пл. диэфира $n=2$ составляет 84–86 °С, а т. пл. диэфира $n=3$ составляет 64–66 °С [9]), что указывает на нахождение молекул диэфиров не только в нанослоевых галереях, но и на поверхности глины. При этом имеет место ярко выраженное ослабление эндотермического минимума водопотерь при 148–152 °С для композитов, содержащих диэфиры в качестве органофильной основы, по сравнению с термограммами композитов Na^+ -ММТ-моно-эфир, что, вероятно, связано с большей долей интеркаляционных процессов в наногалереи глины.

Отличительной особенностью термограмм органофильных композитов является также наличие дублетного эндотермического минимума при 221–316 °С для минерала, модифицированного диэфирами. По-видимому, его наличие связано с первоначальным плавлением органо-минеральных структур, сформированных на внешних сторонах алюмосиликатных пластинок Na^+ -ММТ, а затем и дегидрофторированием перфторалкильной цепочки с последующей деструкцией поверхностных комплексов. В то же время наличие дублетного минимума в высокотемпературной области для композитов Na^+ -ММТ, модифицированного как моно-, так и диэфирами, свидетельствует о разрушении по-

лифторированных органофильных слоев именно в нанослоевых галереях глины.

Мощный гидрофобизирующий эффект используемых модификаторов также виден по уменьшению потерь массы гигроскопической, адсорбционной и межпакетной воды в интервале температур 40–125 °С (рис. 2, б). При этом характерной закономерностью кривых ТГА органофильных композитов является рост потерь массы с увеличением содержания модификатора в глине.

Данные, полученные при проведении ИК-спектроскопических исследований Na^+ -ММТ и его композитов, хорошо согласуются с минеральным составом глины. Так, в спектре исследуемого Na^+ -ММТ были идентифицированы характерные для данного минерала полосы поглощения: межслоевая адсорбционная вода (ν 3400 cm^{-1} , δ 1684 cm^{-1}), гидроксил группы Si-OH в тетраэдрических позициях (δ 1438 cm^{-1}), группа Si-O-Si (ν 1048 cm^{-1} , δ 478 cm^{-1}) и смешанные полосы поглощения Si-O-Al, Si-O-Fe(III) в октаэдрических позициях (437–976 cm^{-1}) [1, 3].

Формирование полифторированных органофильных слоев как на поверхности, так и в нанослоевых промежутках Na^+ -ММТ приводит к существенному изменению вида ИК-спектра. Полифторированному Na^+ -ММТ присущи полосы поглощения гидроксила карбоксильной группы для моно-ПФАЭ-ПФС($n=3$) (ν 3550–3658 cm^{-1}), в то время как этот гидроксил вооб-

ще отсутствует для композита, содержащего моноэфир $n=2$, что подтверждает факт его превалирующего химического взаимодействия с глиной.

Колебания групп С-Н и С-Ф модифицированных образцов глины наблюдаются в области $2842\text{--}2941\text{ см}^{-1}$ и $1283\text{--}1056\text{ см}^{-1}$ (уширенный дублет) соответственно. О формировании органо-минерального комплекса также свидетельствуют смещения полос поглощения гидроксильной группы $\sim\text{Si-OH}$ в тетраэдрических позициях – в область больших волновых чисел для четной степени теломеризации полифторированного фрагмента в структуре модификатора и меньших волновых чисел – для нечетной степени теломеризации, а также ослабление его интенсивности, что связано с образованием новых структур. Гидрофобизирующая активность моно- и диэфиров фталевой кислоты видна и по уменьшению интенсивности полос межслоевой воды, что связано с проникновением молекул модификатора в наногалерею Na^+ -ММТ. Характерной особенностью ИК-спектров полифторированных органофильных Na^+ -ММТ-компози-

тов является наличие полос поглощения ароматического кольца ($\text{C}_{\text{ар}}\text{--}\text{C}_{\text{ар}}$) в области $1671\text{--}1572\text{ см}^{-1}$, интенсивность которых заметно увеличивается по мере насыщения глины модификатором.

Методом рентгенодифракционного анализа в режиме съемки «на отражение» было изучено влияние типа и количества адсорбированного сложного полифторалкилового эфира на изменение межслоевого расстояния в Na^+ -ММТ. На рис. 3 представлены дифрактограммы исходного и модифицированного Na^+ -ММТ. Результаты рентгеновской дифрактометрии показали, что рефлекс в области углов $2\theta = 7,61^\circ$, характеризующий степень упорядоченности в базальном пространстве между кремнекислородными нанослоями в исходном образце Na^+ -ММТ, после его обработки моно- и ди-ПФАЭ-ПФС ($n=2,3$) сместился в область меньших углов. Причем степень теломеризации полифторированного фрагмента и пространственная доступность карбоксильной группы, определяет главным образом возможность для интеркалирования модификатора в межслоевое пространство.

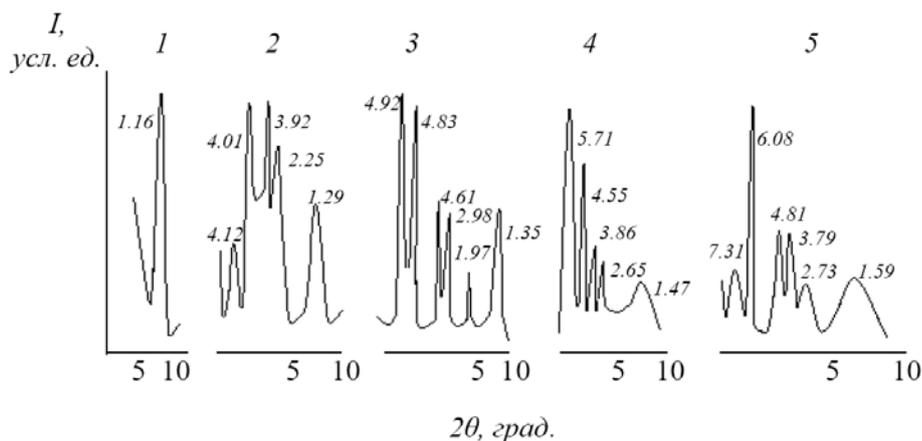


Рис. 3. Дифрактограммы Na^+ -ММТ и его композитов с ПФАЭ-ПФС. I – интенсивность, 2θ – угол рассеяния. Цифры над рефлексами соответствуют межслоевому расстоянию в Na^+ -ММТ (нм): 1 – Na^+ -ММТ, 2 – Na^+ -ММТ-моно-ПФАЭ-ПФС ($n=2$), 3 – Na^+ -ММТ-моно-ПФАЭ-ПФС ($n=3$), 4 – Na^+ -ММТ-ди-ПФАЭ-ПФС ($n=2$), 5 – Na^+ -ММТ-ди-ПФАЭ-ПФС ($n=3$)

Установлено, что с увеличением длины перфторалкильной цепочки интеркаляционная способность моно- и диэфиров снижается в 1,19 и 1,28 раза соответственно, что видно из сравнения максимальных межслоевых расстояний и связано со стерическими затруднениями для миграции модификатора в глубинные слои и дополнительной способностью к органофилизации поверхности Na^+ -ММТ за счет формирующейся сетки водородных связей между атомами фтора полифторированного фрагмента

и атомами водорода групп $\sim\text{Si-OH}$ и $\sim\text{Al-OH}$, сосредоточенными на поверхности слоистого алюмосиликата.

Наличие множественных порядков отражения, а также частичного расщепления рефлексов на дифрактограммах органофильных композитов свидетельствует о формировании смешаннослойной наноструктуры, то есть образовании кристаллитов с различными расстояниями между алюмосиликатными нанопластинами. Некоторое уширение базального рефлекса на дифрак-

тограммах композитов, имеющих в своем составе ди-ПФАЭ-ПФС, говорит о высокой доле интеркалированных кристаллитов Na^+ -ММТ.

Таким образом, модификация Na^+ -ММТ полифторалкиловыми эфирами фталевой кислоты приводит к их частичной интеркаляции во внутрислоевые пространства глины (межслоевой расстояние возрастает до 4,12–4,92 нм (моноэфиры) и 5,31–7,31 нм (диэфиры)), что обуславливает устойчивость образующихся органо-минеральных комплексов. Увеличение степени теломеризации полифторалкильного остатка в составе сложного эфира способствует повышению его содержания в слоистой структуре Na^+ -ММТ за счет специфики взаимодействия (CF_2CF_2) -групп с поверхностью минерала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимова, Н. А. Гидрофобизация бентонита полифторированными спиртами / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7). – С. 49–53.
2. Рахимова, Н. А. Исследование адсорбции диацетата-ди-ε-капролактама меди на бентоните / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7). – С. 53–57.
3. Рахимова, Н. А. Органофилизация Na^+ -монтмориллонита полифторированными спиртами / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, вып. 11. – С. 1905–1910.
4. Рахимова, Н. А. Гидрофобизирующая и органофилизирующая способность полифторалкилолиго-ε-капроамидов как модификаторов Na^+ -монтмориллонита / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81, вып. 2. – С. 269–273.
5. Рахимова, Н. А. Получение органофильного Na^+ -монтмориллонита, модифицированного диацетатом-ди-ε-капролактамом меди / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Химическая технология. – 2010. – Т. 11, № 11. – С. 672–676.
6. Рахимова, Н. А. Сомодификация Na^+ -монтмориллонита полифторированными спиртами и диацетатом-ди-ε-капролактамом меди / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Химическая промышленность сегодня. – 2011. – № 11. – С. 25–30.
7. Кудашев, С. В. Модификация Na^+ -монтмориллонита моно- и диполифторалкиловыми эфирами фталевой кислоты / С. В. Кудашев, В. Ф. Желтобрюхов, О. А. Барковская, В. М. Дронова, К. Р. Шевченко // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, вып. 7. – С. 1078–1083.
8. Пат. 2430883 РФ, МПК С 01 В 33/44. Способ модификации монтмориллонита / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев; ГОУ ВПО ВолгГТУ. – 2011.
9. Рахимова, Н. А. Особенности реакции фталевого ангидрида с полифторированными спиртами / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81, вып. 7. – С. 1181–1186.
10. Новаков, И. А. Влияние полифторированных спиртов и слоистых наполнителей на структуру и свойства полидиенуретанов на основе олигомерных композиций / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 3. – С. 31–44.
11. Новаков, И. А. Влияние температуры отверждения на структурно-морфологические характеристики и свойства эластомеров на основе полидиенуретановых композиций, модифицированных полифторированными спиртами и слоистыми наполнителями / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 7. – С. 28–38.
12. Новаков, И. А. Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных соединениями. Сообщение 1. Влияние полифторированных добавок на процесс отверждения и структуру наполненных вулканизатов полисульфидных олигомеров / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 114–121.
13. Новаков, И. А. Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных соединениями. Сообщение 2. Влияние полифторированных добавок на свойства наполненных вулканизатов полисульфидных олигомеров / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 121–127.
14. Новаков, И. А. Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных соединениями. Сообщение 3. Модификация материалов на основе полисульфидных олигомеров полифтор- и медьсодержащим Na^+ -монтмориллонитом / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 127–133.
15. Новаков, И. А. Трение и износ фторосодержащих нанокompозитов полидиенуретан – органо-монтмориллонит / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, В. Ф. Желтобрюхов, С. В. Кудашев, О. А. Барковская // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 178–182.
16. Новаков, И. А. Рентгеновское фотоэлектронное исследование графита, модифицированного 1,1,3-тригидроперфторпропанолом-1, и его влияние на трибологические характеристики поли-ε-капроамида / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. П. Краснов, А. В. Наумкин, Я. В. Зубавичус, С. В. Кудашев // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 140–145.
17. Новаков, И. А. Синтез, структура, свойства и триботехнические характеристики материалов на основе политиоуретановых композиций, модифицированных полифтор- и медьсодержащим Na^+ -монтмориллонитом в условиях тер-

моокислительного и светового старения / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Трение и износ. – 2011. – Т. 32, № 5. – С. 476–488.

18. *Новаков, И. А.* Структура и трибологические свойства полидиенуретанов на основе олигомерных композиций, модифицированных полифторалкильным органомфильным монтмориллонитом / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Трение и износ. – 2011. – Т. 32, № 4. – С. 344–354.

19. Пат. 2444562 РФ, МПК С 10 М 103/06, С 01 В 33/44. Композиционный антифрикционный твердый смазочный материал / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. П. Краснов, Я. В. Зубавичус, В. Б. Баженова, О. В. Афоничева, С. В. Кудашев; ВолгГТУ. – 2012.

20. *Новаков, И. А.* Особенности использования нанокмозитов Na⁺-монтмориллонит – полифторированный спирт в качестве антифрикционного твердого смазочного материала / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. П. Краснов,

В. Ф. Желтобрюхов, Я. В. Зубавичус, С. В. Кудашев, О. А. Барковская // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 174–178.

21. *Новаков, И. А.* Трибохимические и триботехнические свойства новых фторсодержащих графитовых композиций типа «гость – хозяин» / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. П. Краснов, В. Ф. Желтобрюхов, А. В. Наумкин, С. В. Кудашев // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 183–188.

22. *Кудашев, С. В.* Трибологические характеристики фторсодержащих нанокмозитов поли-ε-капроамид – органо-монтмориллонит / С. В. Кудашев, Я. В. Зубавичус, А. П. Краснов, Н. А. Рахимова, И. А. Новаков // Трение и износ. – 2013. – Т. 34, № 5. – С. 524–529.

S. V. Kudashev, V. N. Arisova, T. I. Danilenko, V. F. Zheltobryuhov, O. O. Tuzhikov

ORGANOFILIZATION OF Na⁺-MONTMORILLONITE POLYFLUOROALKYL PHTHALIC ACID ESTERS

Volgograd State Technical University

Abstract. Modification of natural layered aluminosilicate Na⁺-montmorillonite mono- and dipolyfluoroalkyl phthalic acid esters. Derivatography methods, X-ray and IR spectroscopy polyfluoro esters as their ability to intercalate into the layered structure of clay.

Keywords: montmorillonite, modification, polyfluorinated compounds, intercalation.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64

*Ле Тхи Доан Чанг, Ю. В. Шулевич, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков***МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПОЛИ - N,N-ДИМЕТИЛ-N-ЭТИЛ-N-МЕТАКРИЛОИЛОКСИЭТИЛАММОНИЙ БРОМИДА,
ПОЛУЧЕННОГО МАТРИЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ В МИЦЕЛЛЯРНОМ РАСТВОРЕ
ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ*****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: viskositat@vstu.ru

Методами динамического и статического светорассеяния, дифференциальной рефрактометрии и полиэлектролитного титрования изучены свойства поли- N,N-диметил-N-этил-N-метакрилоилоксиэтиламмоний бромида, полученного матричной полимеризацией в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия. Показано, что синтезированные полиэлектролиты в результате проявления структурного матричного эффекта характеризуются большими значениями инкремента показателя преломления и большим эффективным зарядом макромолекул, что, по-видимому, обусловлено наличием изотактических звеньев в составе макромолекул.

Ключевые слова: ионогенный мономер, поверхностно-активное вещество, мицелла, полиэлектролит, матричная полимеризация.

Полиэлектролиты (ПЭ) являются особым классом полимеров и проявляют специфические свойства, характерные для высокомолекулярных соединений и веществ, способных к электролитической диссоциации. Перспектива практического применения ПЭ связана с их высокой адсорбционной способностью и способностью регулировать устойчивость дисперсных систем. Способность ПЭ к адсорбции, а, следовательно, и эффективность их действия зависит от многих факторов, одним из которых является микроструктура макромолекул. Однако систематических исследований по влиянию микроструктуры ПЭ на их свойства не проводилось, а работы по синтезу стереорегулярных ПЭ носят единичный характер. В связи с этим синтез и исследование свойств стереорегулярных ПЭ (например, способность к комплексообразованию) является актуальным направлением.

Перспективный путь решения задачи заключается в поиске условий проведения полимеризации, которые обеспечат не только образование растворимых высокомолекулярных ПЭ, но позволят при этом контролировать микроструктуру образующихся полимеров.

Как известно, синтетические ПЭ можно получать радикальной полимеризацией их неионогенных аналогов (например, эфиров) с последующей стадией введения ионогенных групп в уже готовый полимер (например, гидролиз, сульфирование или кватернизация). Однако этот способ синтеза имеет ряд недостатков. Как правило, при этом недостижима 100 % степень превращения звеньев. Кроме этого, необходимо отметить многостадийность такого способа синтеза.

Другим возможным способом синтеза ПЭ является радикальная полимеризация ионогенных мономеров в водных растворах, которая позволяет получать высокомолекулярные полимеры с количественным выходом. Учитывая, что ПЭ часто находят применение в виде водных растворов, а также стадию выделения полимера. Однако при радикальной полимеризации не возможен стереохимический контроль макромолекулы.

Следует отметить, что использование ионно-координационной полимеризации, которая обычно используется для получения стереорегулярных полимеров в неполярных и малополярных растворителях, для полимеризации ионогенных мономеров в водных растворах невозможно.

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (13-03-00822)

Возможным способом синтеза стереорегулярных ПЭ может оказаться матричная полимеризация ионогенных мономеров, поскольку известно, что для матричного синтеза характерен контроль стереоизомерии растущей полимерной цепи [1, 2].

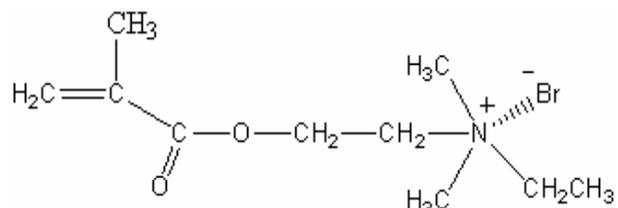
При этом целесообразным представляется проведение матричной полимеризации ионогенных мономеров в мицеллярном растворе противоположно заряженного поверхностно-активного вещества (ПАВ) [3, 4].

Целью данной работы являлось изучение молекулярно-массовых характеристик поли-N,N-диметил-N-этил-N-метакрилоилоксиэтиламмоний бромида, полученного матричной полимеризацией в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ионогенного мономера использовали четвертичную соль – N,N-диметил-N-этил-N-метакрилоилоксиэтиламмоний бромид (М). Мономер получали путем алкилирования диметиламиноэтилметакрилата («Aldrich») этилбромидом («Aldrich») в ацетоне. Перед синтезом мономера диметиламиноэтилметакрилат и этилбромид перегоняли под вакуумом. Полученный мономер перекристаллизовывали из ацетона с последующей вакуумной сушкой (рост = 1,5–2,0 мм. рт. ст., $t = 20 \pm 0,5$ °C) до постоянной массы. В качестве ПАВ использовали додецилсульфат натрия (ДДС), который широко изучен в процессе комплексообразования с полиэлектролитами. ДДС производства фирмы «Merck» использовали без дополнительной очистки.

Структурная формула синтезированного мономера представлена ниже.



Матричную полимеризацию мономера в мицеллярном растворе ДДС проводили в водной среде в присутствии инициатора третбутилпероксипропанола-2. Концентрация инициатора составляла 10^{-3} моль/л. В процессе полимеризации варьировали концентрацию ДДС (0,1–0,4 моль/л и мольное соотношение $[M]/[ДДС]$).

Выделение ПЭ из растворимых продуктов полимеризации (нестехиометричных комплексов полиэлектролит – ПАВ) осуществляли разрушением комплексов в высококонцентрированном водно-солевом растворе (NaBr 3,5 М). После чего отфильтровывали выделившийся ДДС, раствор полимера диализовали и сушили лиофильно. Высушенные полимеры хранили в эксикаторе над P_2O_5 .

Для выделения ПЭ из гетерофазных продуктов полимеризации, осадок отделяли от супернатанта, тщательно промывали в дистиллированной воде, растворяли в высококонцентрированном водно-солевом растворе (NaBr 3,5 М). Диспергировавшийся при этом ДДС осаждали насыщенным раствором хлорида бария и отфильтровывали. Раствор полимера диализовали и лиофильно сушили. Высушенные полимеры хранили в эксикаторе над P_2O_5 .

ПЭ, выделенные из комплексов исследовали методом элементного анализа на приборе «Карло Эрба 1106» (Италия) в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН (г. Москва). Ошибка определения содержания азота и серы (в масс. %) не превышала 0,1 % от изменяемой величины.

По данным элементного анализа, полученные после очистки образцы полимеров не содержат серы. Это означает, что они не содержат ПАВ.

Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров определяли методом статического лазерного рассеяния света с помощью широкоугольного фотометра рассеянного лазерного света «PhotoCor FC» («PhotoCor», США) с He-Ne - лазером мощностью 10 мВт и длиной волны 630 нм в качестве источника света. Растворы перед измерениями тщательно обеспыливали путем фильтрования через мембранные фильтры «Millipore» с размером пор 0,2–0,45 мкм. Инкремент показателя преломления растворов dn/dc определяли с помощью дифференциального рефрактометра «Optilab T-gEX» фирмы «Wyatt Technologies» (США) с He-Ne – лазером мощностью 2 мВт и длиной волны 630 нм. При измерениях dn/dc в качестве раствора сравнения использовали растворитель, приведенный в диализное равновесие с раствором. ММ находили методом двойной экстраполяции Зимма. Ошибка в определении ММ не превышала 15 %.

Для определения коэффициентов диффузии макромолекул использовали метод динамического светорассеяния. Автокорреляционные функции измеряли для серии концентраций ка-

ждого образца под несколькими углами рассеяния в интервале 40–140°. Из полученных зависимостей методом регуляризации или кумулянтов определяли время релаксации макромолекулы (τ) и строили зависимость $1/\tau$ от q^2 , где q – волновой вектор рассеяния. Тангенс угла наклона полученных зависимостей соответствует эффективному значению коэффициента диффузии (D_z) макромолекул при определенной концентрации.

Коэффициент диффузии макромолекул (D_z)₀ определяли, экстраполируя концентрационную зависимость D_z на нулевую концентрацию. Гидродинамические радиусы клубков определяли по уравнению Стокса.

Эффективный заряд макромолекул оценивали методом полиэлектролитного титрования с использованием прибора «PCD 02» (Mütek, Германия). В качестве титранта использовали стандартный раствор противоположно заряженного полиэлектролита – натриевую соль полиэтиленсульфоната ($M_w = 19100$ g/mol, Mütek).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Идея матричной полимеризации была впервые выдвинута М. Szwarc в 1956 г. [5] В процессе матричной полимеризации растущая цепь макромолекулы (дочернего полимера) растет вдоль (следовательно, под контролем) цепи матрицы благодаря взаимодействию этих цепей посредством кооперативных нековалентных связей. В зависимости от энергии связей, адсорбция мономера может быть сильной, обра-

тимой либо пренебрежимо слабой. Образование устойчивых кооперативных связей между матрицей и дочерней макромолекулой является общим свойством и признаком матричной полимеризации.

В результате матричной полимеризации образуются поликомплексы, называемые также интерполимерными или полимер-полимерными комплексами. Такие поликомплексы, как правило, нерастворимы в известных органических растворителях и находят разнообразное техническое применение, например, в качестве селективных сорбентов. Поликомплексы достаточно устойчивы, и разделить их на полимерные компоненты (то есть выделить дочерний полимер, обладающий уникальной структурой) является трудоемкой задачей. Решить ее можно, только создав условия, при которых кооперативные системы межмолекулярных связей разрушаются.

Авторами было сделано предположение, что в качестве матрицы могут быть использованы мицеллы ПАВ. Продуктом полимеризации в этом случае будут являться комплексы полиэлектролит – ПАВ, которые находят широкое применение в различных областях техники [6–8]. Разрушить комплексы на составляющие компоненты можно, создав условия, в которых взаимодействие ПЭ – ПАВ будет невозможно, например, повысив значение ионной силы раствора до некоторого предельного значения, выше которого ПАВ становится нерастворимым и высаливается из раствора.

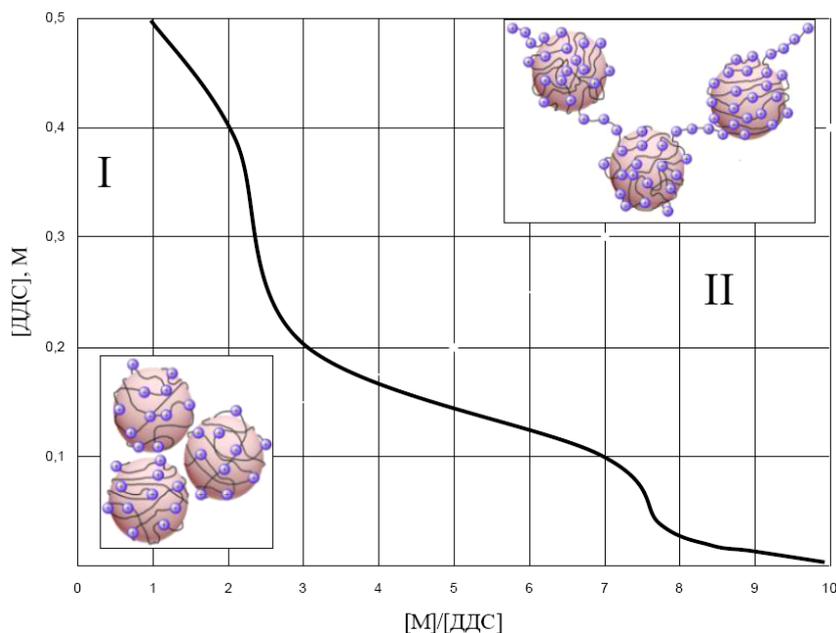


Рис. 1. Область образования нерастворимых комплексов и водорастворимых комплексов в зависимости от условий синтеза (концентраций ДДС и соотношений $[M]/[ДДС]$)

Полимеризация N,N-диметил-N-этил-N-метакрилоилоксиэтиламмоний бромида в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия, в зависимости от соотношения мономер – ПАВ в реакционной среде, сопровождается формированием как растворимых, так и нерастворимых в воде и в водно-солевых растворах умеренной концентрации продуктов полимеризации (рис. 1). Так, например, в результате полимеризации в растворе ДДС с концентрацией 0,1 моль/л и соотношениях мономер – ДДС от 1:1 до 5:1 формируется стехиометричный комплекс ПЭ - ПАВ. В случае эквимольного соотношения реагентов ($[M]/[ДДС] = 0,1/0,1 = 1$) весь мономер, введенный в реакционную систему, оказывается связанным в комплекс. В условиях избытка мономера, то есть при соотношениях мономер – ДДС от 2:1 до 5:1, из избыточной части мономера формируется свободный ПЭ, то есть ПЭ, который не связан с ПАВ, а продукт полимеризации представляет собой гетерофазную систему – осадок-надосадочная фаза (супернатант). При этом супернатант представляет собой свободный ПЭ.

Увеличение соотношения мономер – ДДС приводит к формированию гомогенных водорастворимых продуктов полимеризации (соот-

ношение мономер – ДДС 7:1 и выше). С увеличением концентрации ПАВ, область составов, при которых, наблюдается формирование стехиометричного комплекса в процессе полимеризации сужается. Так, при концентрации ДДС, равной 0,4 моль/л, формирование комплекса наблюдается только при эквимольном соотношении мономер – ДДС и двукратном избытке мономера. Поскольку повышение концентрации ПАВ неизбежно влечет за собой повышение концентрации мономера, то формирование комплекса по-видимому, затруднено в силу диффузионных ограничений. Формирующийся в этих условиях комплекс может представлять своеобразный блок-сополимер, в котором фрагменты, выросшие под контролем мицелл, чередуются с фрагментами, образовавшимися в растворе.

Ранее в работе [9] были продемонстрированы аналогичные результаты для другого катионного мономера – N,N,N,N-триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата, что свидетельствует о том, что формирование растворимых и нерастворимых продуктов полимеризации является особенностью матричной полимеризации ионогенных мономеров в мицеллярном растворе противоположно заряженного ПАВ.

Молекулярно- массовые характеристики полимеров, полученных в процессе полимеризации ДМАЭМА-БЭ в мицеллярном растворе ДДС

№	Условия синтеза полимеров		Исследование полимеров, полученных в присутствии ДДС, методом светорассеяния*				
	[M], М	[ПАВ], М	M_w , г/моль	R_g , нм	A_2 , $см^3 \cdot моль/г^2$	$(D_z)_0$, $см^2/с$	R_h , нм
1	2,00	0,4	$2,4 \cdot 10^6$	123	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$5,12 \cdot 10^{-8}$	48
2	1,60		$2,2 \cdot 10^6$	107	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$5,36 \cdot 10^{-8}$	46
3	1,20		$1,8 \cdot 10^6$	99	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$5,59 \cdot 10^{-8}$	44
4	1,20	0,3	$1,8 \cdot 10^6$	91	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$5,67 \cdot 10^{-8}$	43
5	0,90		$1,2 \cdot 10^6$	66	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-7}$	24
6	0,80	0,2	$5,9 \cdot 10^6$	49	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$6,91 \cdot 10^{-8}$	35

В таблице представлены среднемассовая молекулярная масса (M_w), среднеквадратичный радиус инерции (R_g), второй вириальный коэффициент (A_2), коэффициент диффузии ($(D_z)_0$) и гидродинамический радиус (R_h) полимеров, полученных при различных соотношениях $[M]/[ПАВ]$ и концентрациях компонентов.

Как видно из приведенных данных, образцы, полученные в присутствии ПАВ, характеризуются достаточно большими M_w , причем увеличение концентрации мономера способствует росту M_w .

Особенностью матричной полимеризации является наличие структурного матричного эффекта, который проявляется во влиянии матрицы на химическое строение, изомерию мономерных звеньев дочерней цепи, ее состав и последовательность звеньев (структурный контроль). Действительно, как было показано в работе [10], при растворении мономера в мицеллярном растворе ПАВ из-за электростатических взаимодействий мономер локализуется на поверхности мицелл. Следовательно, мицелла ПАВ концентрирует мономер на своей поверх-

ности, ориентирует его таким образом, что двойные связи оказываются расположены в одной плоскости и их положение стерически зафиксировано. В этом случае фрагменты полимерной цепи, сформированные на мицеллах ПАВ, должны обладать упорядоченным строением, то есть иметь изотактическое строение. Наличие таких фрагментов в составе полимерной цепочки должно приводить к ее дополнительному разворачиванию и уменьшению гибкости вследствие высокой степени ионизации изотактических фрагментов.

В работе [11] было показано, что полиэлектролиты, полученные в результате матричной полимеризации N,N-диметил-N-этил-N-метакрилоилоксиэтиламмоний бромида в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия характеризуются более высокими значениями характеристической вязкости. Поскольку характеристическая вязкость растворов ПЭ в первую очередь зависит от размеров макромолекул в растворе, то авторами было сделано предположение, что наблюдаемое увеличение вязкости обусловлено проявлением структурного матричного эффекта.

Оценить изменение структуры макромолекул можно по значениям инкремента показателя преломления, поскольку последний сильно зависит от степени ионизации и гибкости макромолекул. Как правило, чем выше степень ионизации и чем меньше параметр гибкости макромолекул, тем выше инкремент показателя преломления. На рис. 2 представлены зависимости инкремента показателя преломления синтезированных ПЭ в зависимости от соотно-

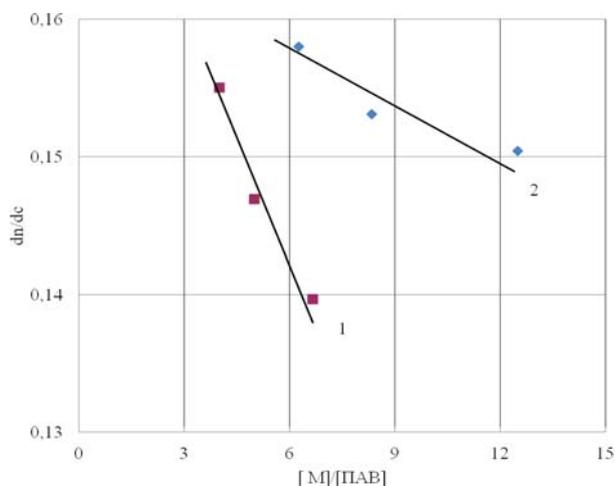


Рис. 2. Зависимость инкремента показателя преломления полиэлектролитов, полученных матричной полимеризацией в мицеллярном растворе ДДС, от соотношения [M]/[ДДС]: 1 – [M] – 2 моль/л; 2 – [M] – 2,5 моль/л

шения [M]/[ПАВ]. Видно, что независимо от концентрации ПАВ в реакционной среде, инкремент показателя преломления уменьшается с увеличением соотношения [M]/[ПАВ]. Полученные результаты показывают, что с увеличением доли мономера, который не взаимодействует с мицеллами ПАВ и, вероятнее всего, полимеризуется в растворе по свободнорадикальному механизму, макромолекулы ПЭ становятся более гибкими, что и проявляется в уменьшении инкремента показателя преломления.

Изотактические фрагменты в составе макромолекул должны характеризоваться более высокой степенью ионизации, увеличивая эффективный заряд макромолекул. Оценить эффективный заряд макромолекул можно, используя метод полиэлектролитного титрования (рис. 3). Видно, что, независимо от концентрации ПАВ в реакционной среде, зависимости имеют экстремальный характер, то есть существует некоторое оптимальное значение соотношения [M]/[ПАВ], до которого эффективный заряд макромолекул увеличивается. Дальнейшее уменьшение эффективного заряда макромолекул, по-видимому, объясняется превалирующим вкладом фрагментов макромолекул, сформировавшихся в растворе по свободнорадикальному механизму и имеющих меньший эффективный заряд.

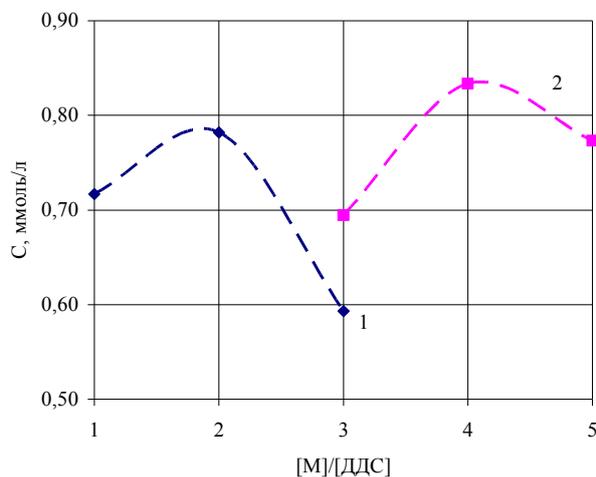


Рис. 3. Зависимость концентрации ионогенных звеньев в макромолекулах ПЭ от соотношения [M]/[ДДС]: 1 – [ДДС] – 0,3 моль/л; 2 – [M] – 0,4 моль/л

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют предположить, что полиэлектролиты, полученные в результате матричной полимеризации N,N-диметил-N-этил-N-метакрилоилоксиэтиламмоний бромида в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия,

в результате проявления структурного матричного эффекта, характеризуются большими значениями инкремента показателя преломления и большим эффективным зарядом макромолекул, что, по-видимому, обусловлено наличием изотактических звеньев в составе макромолекул.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Паписов, И. М. Матричная полимеризация и другие матричные и псевдоматричные процессы как путь получения композиционных материалов / И. М. Паписов // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 1997. – Т. 39, № 3. – С. 562–574.
2. Polowinski, S. Template polymerization and copolymerization / S. Polowinski // Prog. Polym. Sci. – 2002. – V. 27. – P. 537–577.
3. Шулевич, Ю. В. Синтез полимер-коллоидных комплексов полимеризацией ионогенных мономеров в растворе поверхностно-активного вещества / Ю. В. Шулевич [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, вып. 7. – С. 1206–1210.
4. Шулевич, Ю. В. Особенности полимеризации N,N,N,N-триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата в растворе додецилсульфата натрия и свойства образующихся комплексов / Ю. В. Шулевич [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2007. – Т. 49, № 12. – С. 2085–2091.
5. Szwark, M. Living polymers / M. Szwark // Nature. 1956. – V. 178. – P. 1168–1169.
6. Новаков, И. А. Комплексы полиэлектролитов с электростатически комплементарными поверхностно-активными веществами / И. А. Новаков [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 10 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 1). – С. 5–16.
7. Шулевич, Ю. В. Применение комплексов полиэлектролит – ПАВ для очистки жиросодержащих сточных вод / Ю. В. Шулевич, [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 177–182.
8. Радченко, С. С. О возможности образования поликомплексов полиэтиленimina с полигидроксохлоридом алюминия и изучение их флокулирующих свойств / С. С. Радченко [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 2). – С. 86–89.
9. Шулевич, Ю. В. Свойства полимеров, полученных матричной полимеризацией N,N,N,N-триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия / Ю. В. Шулевич, Х. Т. Нгуен, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 183–188.
10. Мотякин, М. В. Взаимодействие катионного мономера с додецилсульфатом натрия в разбавленных водных растворах: исследование методом ЭПР / М. В. Мотякин, Ю. В. Шулевич, Ю. А. Захарова, А. М. Вассерман, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71, № 5. – С. 657–661.
11. Ле Тхи Доан Чанг. Матричная полимеризация N,N-диметил-N-этил-N-метакрилоилоксиэтиламмоний бромида в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия и свойства полученных полиэлектролитов / Ле Тхи Доан Чанг [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 154–159.

Le Thi Doan Trang, Yu.V. Shulevich, A.V. Navrotskii, I.A. Novakov

MOLECULAR – MASS CHARACTERISTICS OF POLY- N,N-DIMETHYL-N-ETHYL-N- (METHACRYLOYLOXYETHYL)AMMONIUM BROMIDE SYNTHESIZED BY TEMPLATE POLYMERIZATION IN A MICELLAR SOLUTION OF SODIUM DODECYLSULPHATE

Volgograd State Technical University

Abstract. Molecular-mass characteristics of poly- N,N-dimethyl-N-ethyl-N- (methacryloyloxyethyl)ammonium bromide synthesized by template polymerization in micellar solution of sodium dodecylsulphate were studied using static and dynamic light scattering, differential refractometry and polyelectrolyte titration. It was shown that the synthesized polyelectrolytes are characterized higher values of refractive index increments and effective charge of macromolecules due to the presence of isotactic units in macromolecules.

Keywords: ionic monomer, surfactant, micelle, polyelectrolyte, template polymerization, flocculation.

УДК 678-419

*Е. Г. Кришталь, С. Г. Кришталь, С. С. Дрябина, А. В. Навроцкий***МОДИФИКАЦИЯ НАТРИЕВОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА
БЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: navrotskiy@vstu.ru

Получены органоглины путем катионного обмена ионов натрия натриевого монтмориллонита на ионы блок-сополимеров, содержащих поликатионные блоки с четвертичным атомом азота. Исследована седиментационная устойчивость системы и кристаллическая структура полученных образцов методом рентгеноструктурного анализа. Термогравиметрический метод показал, что полученные органоглины обладают повышенной термической стабильностью, и органоглины, модифицированные блок-сополимерами, содержащими блок полиN,N,N,N-триметилоксиэтилметакрилоиламмония метилсульфата и блок поли-N-винилпирролидона, имеют лучшую термическую стабильность, чем образцы, содержащие блок поли N,N,N,N-триметилоксиэтил-метакрилоиламмония метилсульфата и блок поли-N,N-диметил-акриламида.

Ключевые слова: органоглины, блок-сополимер, N,N,N,N-триметил-оксиэтилметакрилоиламмония метилсульфат, органосиликаты, монтмориллонит.

Повышенный интерес к модификации поверхности глинистых минералов связан с возможностью придания специфических свойств полимерным материалам при введении в них глинистых частиц. Наноконпозиты на основе слоистых силикатов (монтмориллонит, каолинит и др.) обладают специфическими свойствами по отношению к стандартным полимерным матрицам без наполнителей. Введение в полимерную матрицу слоистых силикатов позволяет улучшить такие характеристики, как модуль упругости, термическая стабильность, огнестойкость, а также сильно снизить коэффициент диффузии различных газов через полимерные пленки [1]. Полимерные наноконпозиты находят широкое применение в различных отраслях промышленности: при создании чувствительных фильтров и мембран, биосенсоров, катализаторов; используются для повышения биосовместимости инородных тел как антимикробные гидроколлоидные композиции.

Для использования силикатов в качестве наноконпозита необходима модификация поверхности частиц. В качестве модификаторов широко применяются катионные ПАВ, аминокислоты, силаны, которые в свою очередь обладают небольшой термической стабильностью, что ограничивает их использование в температурном диапазоне до 120 °С.

Модификация поверхности глины позволяет, во-первых, разрушить агрегаты, образованные в результате слипания отдельных кристаллитов слоевого силиката. Во-вторых, сформировать органофильные слои в результате обмена ионов натрия в межслоевом пространстве глины на поликатионные блоки, снижающие поверхностную энергию на границе раздела фаз

и увеличивающие термодинамическую совместимость органоглины с полимерной матрицей. В-третьих, позволяет достичь интеркалированного и эксфолированного состояния глинистых слоев, что приводит к изотропии физико-механических характеристик материала по всему объему. В-четвертых, достичь такого уровня адгезионного взаимодействия на поверхности наполнителя, который необходим для создания высоких физико-механических характеристик конечного материала.

В работе в качестве модификаторов глинистых частиц монтмориллонита использовались блок-сополимеры, в составе которых, один блок является поликатионным, а другой обладает термодинамической совместимостью к определенным полимерным матрицам, таким как полиимиды и полиамиды. Можно предположить, что полимерные аналоги, используемые как модификаторы, будут обладать более высокой термической стабильностью, что обеспечит более широкое использование органоимодифицированных глин в процессе переработки пластмасс (экструдирование, литье под давлением пр.). Кроме того, использование в качестве модификаторов глинистых частиц монтмориллонита блок-сополимеров обеспечит наилучшую термодинамическую совместимость между неорганической и органической составляющими наноконпозита за счет ионного обмена одного из блоков блокчонного сополимера и ионов межслоевого пространства, а также высоким сродством полимерной матрицы и второго блока сополимера.

Целью настоящей работы является исследование особенностей модификации глинистых частиц монтмориллонита блок-сополимерами, содержащими катионные блоки.

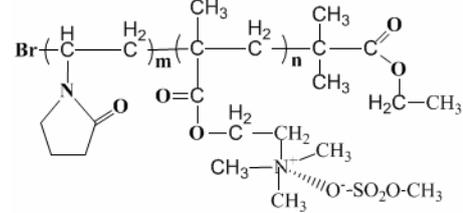
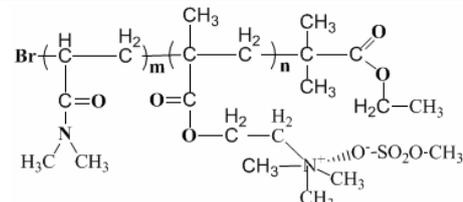
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве глинистого минерала использовали слоистый силикат класса смектитов – природная глина натриевый монтмориллонит с ем-

костью катионного обмена 60 мг-экв/100 г глины. Модификаторами глины являлись блок-сополимеры, содержащие поликатионный блок. Блок-сополимеры представлены в табл. 1.

Таблица 1

Структура блок-сополимеров, применяемых для модификации ММТ

Условное обозначение	Структура блок-сополимера	Название блок-сополимера
I		полиN,N,N,N-триметилоксиэтил-метакрилоиламмония метилсульфат-б-поли-N-винилпирролидон
II		полиN,N,N,N-триметилоксиэтил-метакрилоиламмония метилсульфат-б-поли-N,N-диметилакриламид

Суспензию монтмориллонита(ММТ) готовили диспергированием Na-ММТ 2,5 г в 250 мл дистиллированной воды при комнатной температуре и интенсивном перемешивании в течение 24 ч. Сорбцию блок-сополимера I на ММТ проводили следующим образом. Раствор I готовили с концентрацией 2г/дм³. Затем раствор модификатора 3,25 мл добавляли в стаканс 250 мл водной суспензии глины с емкостью катионного обмена 60 мг-экв/г для достижения отношения концентрации полимера к катионно-обменной емкости (КОЕ) ММТ 0,5, в другой стакан добавляли по 7,5 мл раствора блок-сополимера I для достижения отношения концентрации полимера к ММТ (1 КОЕ) и при перемешивании в течение суток при температуре 20–25 °С.

Аналогично раствор блок-сополимера II готовили в воде с концентрацией 2 г/дм³ при постоянном перемешивании. Затем раствор модификатора в течение одной минуты добавляли порциями по 3,25 мл и 7,5 мл для достижения отношения концентраций 0,5 КОЕ и 1 КОЕ, соответственно. После перемешивания в течение суток суспензии модифицированной глины переливали в цилиндр и отстаивали 30 минут. Далее по объему осадка и исходному объему суспензии рассчитывали степень разделения суспензии.

После измерения степени разделения суспензию вновь перемешивали и модифициро-

ванную глину фильтровали через бумажный фильтр на воронке Бюхнера при промывании 500 мл дистиллированной воды.

Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре фирмы «ThermoScientific». При проведении анализа был выбран следующий режим съемки для всех образцов. Интервал съемки от 2 до 30°; шаг – 0,02°; скорость съемки 2° в минуту.

Термогравиметрические исследования проводились в термической печи. Образцы были предварительно высушены до постоянной массы при температуре 110 °С. Каждый образец выдерживался в течение 5 часов при 230 °С и 245 °С и гравиметрически определялась потеря масс образцов модифицированной глины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие монтмориллонита с блок-сополимерами, содержащими в себе блок катионного полиэлектролита, приводит к снижению устойчивости водной суспензии ММТ. Данные по степени разделения представлены на рис. 1. Степенью расслоения является отношение объема осадка к общему объему суспензии по истечении 30 минут после добавления модификатора. Через 30 минут отстаивания, в суспензии наступает равновесие, и высота осадка не изменяется. Из полученных данных видно, что значительные изменения в уплотнении осадка

происходят при концентрации полимера 0,2–0,6 КОЕ, а при превышении этих концентраций степень разделения меняется незначительно. Исходя из этого, можно предположить, что при концентрации полимеров выше 0,6 КОЕ флокуляция происходит не по мостиковому механизму, а по механизму с адсорбцией макромолекул на поверхности частиц.

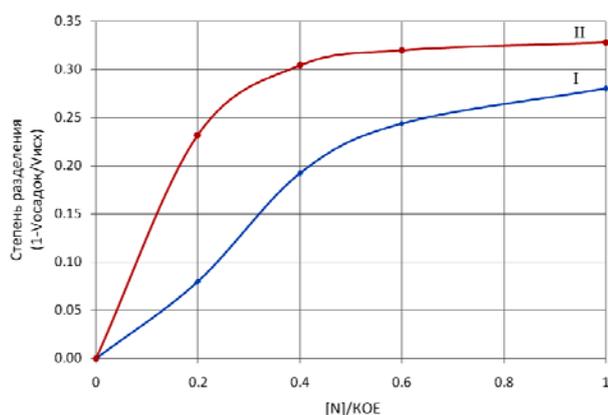


Рис. 1. Зависимость степени разделения от количества модификатора [N] по отношению к КОЕ глины

При помощи рентгеноструктурного метода анализа в данной работе определялось базальное расстояние между силикатными пластинами исходного монтмориллонита и модифицированного.

Для исходного бентонита, не содержащего сорбированной влаги, наблюдается слабовыра-

женный пик в области $2\theta=8,89^\circ$, что соответствует Брегговскому периоду расположения гетерогенных областей 0,99 нм, формально соответствующий толщине межслоевого пространства [4]. Брегговский период для чистого монтмориллонита соответствует литературным данным для монтмориллонита Na-формы.

Для влажного монтмориллонита межслоевое пространство увеличивается до 1,25 нм, на этот факт указывает появившийся пик в области $2\theta=7,09^\circ$.

Замена межслоевых обменных катионов на поликатионные блоки в составе блок-сополимеров в концентрациях 0,5 КОЕ / 1 КОЕ ММТ приводит к увеличению межслоевого пространства до 2,14 нм и 2,48 нм, соответственно при использовании в качестве модификатора блок-сополимер II. Об этом свидетельствуют появившиеся пики на дифрактограммах (рис. 2) в области $2\theta=4,12$ и $2\theta=3,56$ градусов. Для модификатора II на дифрактограмме образца, модифицированного в количестве 0,5 КОЕ, появился слабо заметный пик в области $2\theta=4,32$ градуса, что соответствует межслоевому расстоянию в 2,04 нм; а на дифрактограмме образца, модифицированного в количестве 1 КОЕ, вовсе отсутствуют заметные пики, что, возможно, свидетельствует об эксфолированном состоянии органоглины.

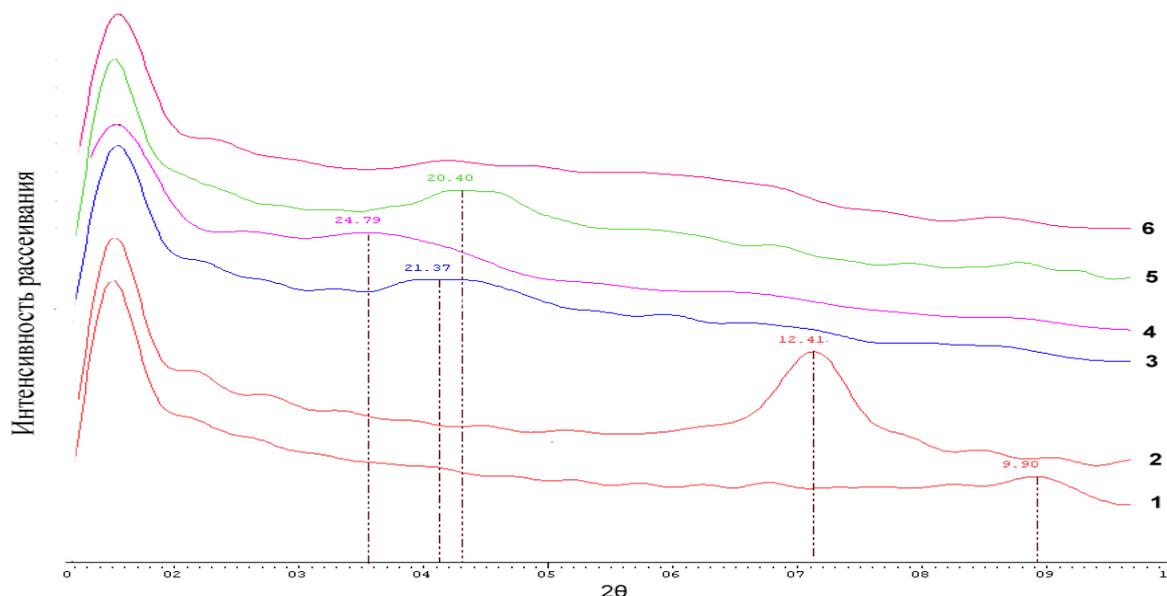


Рис. 2. Дифрактограммы исходного и модифицированного монтмориллонита: 1 – сухой монтмориллонит; 2 – влажный монтмориллонит (8,6 %); 3 – 0,5 КОЕ (модификатор II); 4 – 1 КОЕ (модификатор II); 5 – 0,5 КОЕ (модификатор I); 6 – 1 КОЕ (модификатор I)

Данные, полученные при помощи рентгеноструктурного анализа, представлены в табл. 2.

Согласно этим данным, в образцах, обработанных гомополимером поли-N,N,N,N-триметил-

сиэтил-метакрилоиламмония метилсульфатом (ТМОМAMC) в концентрациях 0,6 КОЕ и 1 КОЕ, наблюдается увеличение межплоскостного расстояния до 1,95 нм. Кроме того, при использовании в качестве модификатора гомополимер диаллилдиметиламмония хлорид (ДАДМАХ) происходит увеличение межплоскостного расстояния до 2,03 нм при концентрации полимера 1 КОЕ. Таким образом, опираясь на результаты РСА, можно сказать, что наилучшими модификаторами для достижения интеркалированного и/или эксфолированного состояния являются блок-сополимеры в составе которых, присутствует поликатионный блок.

Таблица 2

Результаты рентгеноструктурного анализа

Образцы	Результаты РСА	
	2 θ	d, нм
ММТ (сухой)	8,89	0,99
ММТ (влажный 8,6%)	7,09	1,25
0,5 КОЕ модификатор I	4,32	2,04
1 КОЕ модификатор I	–	–
0,5 КОЕ модификатор II	4,12	2,14
1 КОЕ модификатор II	3,56	2,48
0,6 КОЕ ДАДМАХ	4,69	1,88
1 КОЕ ДАДМАХ	4,31	2,03
0,6 КОЕ ТМОМAMC	4,53	1,95
1 КОЕ ТМОМAMC	4,51	1,95

В данной работе с помощью термогравиметрического метода исследовались образцы, обработанные катионными полиэлектролитами I, II с 0,5:1 КОЕ по отношению к глине, которые предварительно были отмыты водой и высушены до постоянной массы при температуре 110 °С. Каждый образец выдерживался в течении 5 часов при 230 °С и 245 °С. По данным эксперимента можно судить о том, что образцы глины, модифицированные блок-сополимером I, являются более термостабильными по отношению к образцам глины, модифицированным II, а также к образцам органоглин, где в качестве модификаторов использовались катионный ПАВ и гомополимер ДАДМАХ[7]. Возможно, данный эффект повышенной термической стабильности обусловлен наличием в одном из блоков сополимера насыщенного гетероцикла (табл. 3).

Образцы силикатов, модифицированные блок-сополимерами I и II, показали термическую устойчивость более чем при 220 °С, что

Таблица 3

Данные термогравиметрического анализа образцов глины, обработанных модификаторами I и II, ЦТАБ и ПолиДАДМАХ

Модификатор	Количество модификатора, КОЕ	Потеря массы, %	
		при 230 °С	при 245 °С
I	0,5	0	3,05
	1	0	3,01
II	0,5	0,74	1,69
	1	3,56	5,69
ЦТАБ (Цетилтриметиламмония бромид)	0,6	7,46	-
	1	9,22	-
ПолиДАДМАХ (Диаллилдиметиламмония бромид)	0,6	2,66	-
	1	3,43	-

делает возможным использование полученных модифицированных глинистых частиц в широком спектре полимерных матриц. Целесообразнее использовать для модификации блок-сополимер I, так как для достижения состояния эксфолиации пластин глинистого минерала достаточно ввести в суспензию раствор блок-сополимера в отношении 1КОЕ, чего нельзя сказать про модификатор II.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы особенности модификации глинистых частиц монтмориллонита различными блок-сополимерами, содержащими катионные блоки. По результатам рентгеноструктурного анализа можно предположить, что слои полученной органоглины находятся в интеркалированном и эксфолированном состоянии. При использовании в качестве модификатора блок-сополимер I эксфолированное состояние глинистых частиц достигается при отношении концентрации полимера к КОЕ глины 1:1.

2. Термогравиметрический метод показал, что органоглины, модифицированные блок-сополимерами, содержащими блок поли N,N,N,N-триметилоксиэтилметакрилоиламмония метилсульфата и блок поли-N-винилпирролидона имеют лучшую термическую стабильность, чем образцы, модифицированные блок-сополимером N,N,N,N-триметил-оксиэтилметакрилоиламмония метилсульфатом и поли-N,N-диметил-акриламидом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Zhao, H. Preparation of Poly(styrene-block-butylacrylate) Block Copolymer-Silicate Nanocomposites / H. Zhao, D. A. Shipp // Chem. Mater. – 2003. – № 15. – P. 2693–2695.

2. Помогайло, А. Д. Синтез и интеркаляционная химия гибридных органо-неорганических нанокмозитов / А. Д. Помогайло // Высокомолекулярные соединения. Сер. С. – 2006. – Т. 48, № 7. – С. 1318–1351.

3. Di Nardo, N. J. Nanoscale Characterization of Surfaces and Interfaces / N. J. Di Nardo // VCH. – Weinheim, 1994. – P. 344–349.

4. Бурмистр, М. В. Синтез, структура и коллоидно-химические свойства органо-неорганических нанокмозитов на основе слоистых силикатов и полимерных четвертичных аммониевых солей / М. В. Бурмистр, К. М. Су-

хой, Ю. П. Гомза // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2006. – Т. 4, № 2. – С. 287–300.

5. Alix, S. Effect of Highly Exfoliated and Oriented Organoclays on the Barrier Properties of Polyamide 6 Based Nanocomposites / S. Alix, N. Follain, N. Tenn, B. Alexandre // J. Phys. Chem. – 2012. – № 116. – P. 4937–4947.

6. Wang, K. H. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites / K. H. Wang, M. H. Choi, C. M. Koo, Y. S. Choi, I. J. Chung // Polymer. – 2001. – V. 42. – P. 9819–9826.

7. Навроцкий, А. В. Модификация натриевого монтмориллонита поликатионными модификаторами / А. В. Навроцкий, С. Г. Кришталь, Е. Г. Кришталь // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 109–113.

E. G. Krishtal, S. G. Krishtal, S. S. Dryabina, A. V. Navrotsky

MODIFICATION OF Na⁺-MONTMORILLONITE BY A BLOCK COPOLYMER WITH CATIONIC BLOCK

Volgograd State Technical University

Abstract: Organoclays were obtained by the cationic exchange of sodium ions for cationic block of block copolymer in an aqueous solution with Na-montmorillonite (Na-MMT). Sedimentation stability of suspensions were investigated during modification. Crystal structure were investigated by XRD. TGA showed that the organoclays prepared with poly-N,N,N-trimethylolxyethylmetacrylammonium metilsulphate-b-polyvinylpyrrolidone has better thermal stability than those prepared with poly-N,N,N-trimethylolxyethylmetacrylammonium metilsulphate-b-dimethylacrylamide.

Keywords: Organoclays, block copolymer, poly-N,N,N-trimethylolxyethylmetacrylammonium metilsulphate, organosilicates, montmorillonite.

УДК 678.026

*V. V. Klimov, E. V. Bryuzgin, O. V. Dvorceckaya, E. I. Bolozova,
A. V. Navrotsky, I. A. Novakov*

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОГИДРОФОБНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: vicklimov@gmail.com

Рассмотрены различные способы гидрофобизации поверхности алюминия с применением поверхностно-инициированной радикальной полимеризации фторакрилатов и закреплением жирных карбоновых кислот.

Ключевые слова: алюминий, высокогидрофобность, полимерные покрытия, жирные карбоновые кислоты.

В последние годы интенсивно развиваются исследования гидрофобных поверхностей в силу их важности в области фундаментальных исследований, а также в практическом применении. В настоящее время без использования функциональных покрытий не обходится производство компьютерных чипов, жестких дисков, биосенсоров, а также биомедицинская и авиационная промышленность [1]. Пристальное внимание привлекают высокогидрофобные

материалы и покрытия с краевыми углами смачивания более 120° благодаря уникальному комплексу свойств. Дальнейшее увеличение гидрофобных свойств приводит к супергидрофобному состоянию (>150°), которое характеризуется наличием малого угла скатывания капли с поверхности [2; 3].

Существуют физические и химические способы гидрофобизации поверхности. К последним относятся получение макромолекулярного полимерного слоя на поверхности субстрата или использование низкомолекулярных модификаторов. Достижение супергидрофобного состояния на поверхности возможно при вы-

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.В37.21.0798)

полнении следующих условий: создание многогранной шероховатости и химической структуры верхнего слоя покрытия [3].

Практический интерес представляют покрытия на основе фторированных полимеров в связи с их высокой термической стабильностью, химической стойкостью, нефте- и водоотталкивающими свойствами. Кроме того, данные полимеры обладают низкой поверхностной энергией, низким коэффициентом трения и низкой проницаемостью для большинства газов [4, 5]. Альтернативой фторированным полимерам могут служить низкомолекулярные модификаторы с гидрофобными группами, в частности, жирные карбоновые кислоты с длинными углеводородными радикалами. Помимо вышесказанного необходимо подчеркнуть их доступность с экономической точки зрения и перспективность использования в качестве биосовместимых материалов.

Перспективным способом модификации поверхностных свойств субстрата является поверхностно-иницированная полимеризация, позволяющая получить функциональные и высокотехнологичные покрытия со специфическим набором физических и химических свойств [6]. Путем подбора инициирующей системы, температуры, мономера и концентрации можно синтезировать полимерные покрытия, обладающие различной морфологией, толщиной и составом [7, 8].

В предыдущих работах по модификации поверхности алюминия привитыми полимерами по методу «привитие от» авторами показана возможность регулирования поверхностных свойств путем варьирования химического строения полимерных цепей, изменения температуры или показателя pH [9; 10; 11]. Однако остается актуальной проблема получения гидрофобных покрытий на металлических поверхностях. Для решения данной проблемы предложено модифицировать поверхность алюминия фторсодержащими акрилатами с различной длиной фторалкильного заместителя методом поверхностно-иницируемой радикальной полимеризации с переносом атома или жирными карбоновыми кислотами. Целью работы является получение устойчивых высокогидрофобных покрытий на поверхности алюминия путем закрепления полимерных слоев и низкомолекулярных гидрофобизирующих агентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались следующие реактивы: додекановая кислота, 98 % фирмы «Acros»; глицидол, 98 %; 2-бром-2-метилпропионил бро-

мид (БМБ), 98 %; бромид меди (I) (CuBr), 98 %; 2,2-бипиридил (БП), 99 %; лаурил метакрилат (ЛМА), 96 %; 2,2,2-трифторэтил метакрилат (3F), 98 %; 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропил метакрилат (6F), 98 %; 3,3,4,4,5,5,6,6,-7,7,8,8,9,9,10,10,10-гептадекафтордецил метакрилат (17F), 99 %; стеариновая кислота, 97 %; пальмитиновая кислота, 99%; N,N-дициклогексилкарбодиимид (ДЦКД), 99 %; триэтиламин (ТЕА), 98 % фирмы «Aldrich»; диметиламинопиридин (ДМАП), 99 % фирмы «TCI» (Japan). В исследовании использовался алюминий марки А5 ($\omega(\text{Al})=99,5\%$) в виде пластинок прямоугольной формы 10 x 10 мм.

а) Модификация полимерами с использованием методики поверхностно-иницированной радикальной полимеризации с переносом атома.

Закрепление инициатора на поверхности алюминия. Активирование поверхности алюминия в щелочи проводили по методике, описанной ранее [9, 10]. Закрепление глицидола проводили путем нанесения пленок методом термического инициирования, для чего наносили на поверхность 200 мкл чистого глицидола и помещали образцы в термошкаф на 30 минут при 110 °С. Затем пластинки отмывали в этаноле и сушили.

Закрепление БМБ (49 мкл, 0,38 ммоль) по гидроксильным группам осуществляли в трихлорметане (3 мл) в присутствии ТЕА (60 мкл, 0,43 ммоль) и ДМАП (6 мг, 0,048 ммоль) в течение первого часа при 0 °С и 24 ч при комнатной температуре. Далее пластинки тщательно отмывали в хлороформе и сушили. Реакция закрепления представлена на схеме 1.

Синтез полимеров методом «привитие от». Синтез проводили методом живой радикальной поверхностно-иницированной полимеризации с переносом атома (ATRP). Для полимеризации использовали мономеры с различной длиной фтор-алкильного радикала: 3F, 6F, 17F и лаурилметакрилат. В качестве растворителя использовали циклогексанон, концентрация мономера 1 моль/л. Исходное соотношение компонентов мономер (M), катализатор (Cat), лиганд (Lig) $[\text{M}]:[\text{Cat}]:[\text{Lig}]=100:1:2$. Например, готовили раствор каталитического комплекса (0,0015 г, 0,01 ммоль CuBr и 0,0032 г, 0,02 ммоль БП) и мономера 17 F (0,5322 г, 1 ммоль) в 1 мл циклогексанона, продували аргоном в течение 15–20 мин. Затем погружали пластинку с закрепленным инициатором и снова продували аргоном, после чего растворы помещали в шейкер при 80 °С на 24 часа. По ис-

течении времени процесс полимеризации останавливали добавлением 1 мл тетрагидрофурана. Пластинки трехкратно отмывали в метилэ-

тилкетоне и циклогексаноне, сушили при пониженном давлении. Описанный процесс иллюстрирует схема 1.

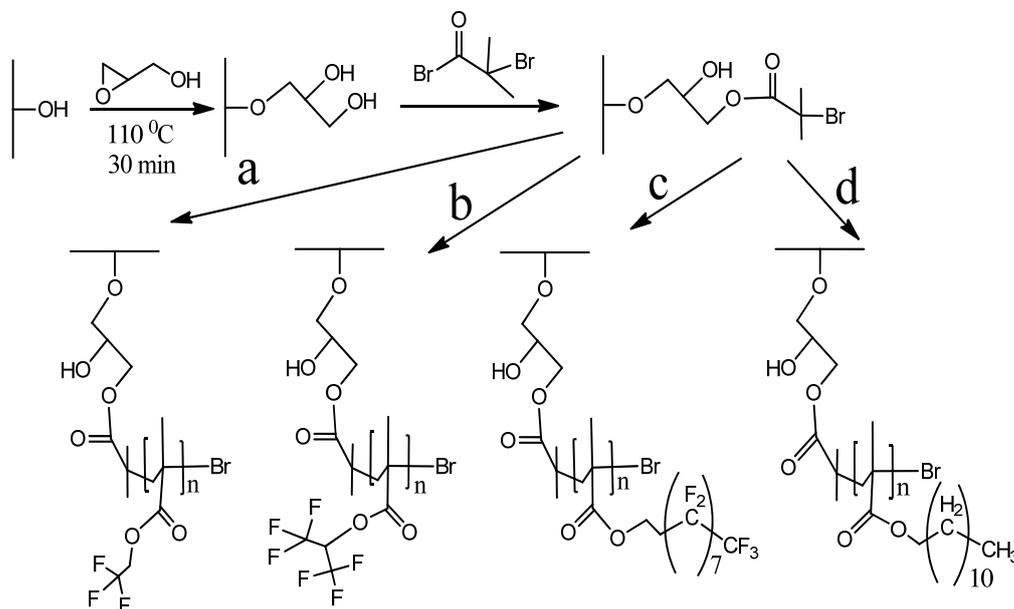


Схема 1. Закрепление инициатора на поверхности алюминия и проведение поверхностно-инициированной полимеризации: a – ATRP 3F (133:1:2); b – ATRP 6F (100:1:2); c – ATRP 17F (100:1:2); d – ATRP ЛМА (100:1:2)

б) Модификация жирными карбоновыми кислотами.

Также в качестве гидрофобных модификаторов использовали жирные карбоновые кислоты: стеариновую, пальмитиновую и додекановую. Модификацию проводили на предварительно активированной поверхности алюминия с использованием таких катализаторов, как N,N-дициклогексилкарбодиимид и 4-диметиламинопиридин. Готовили растворы кислот с раз-

личной концентрацией от 1 ммоль/л до 15 ммоль/л с мольным соотношением кислоты : катализатор=1:1. Например, в 5 мл гексана растворяли стеариновую кислоту (0,0073 г, 5 ммоль) и ДЦКД (0,0052 г, 5 ммоль). Затем в приготовленный раствор погружали образец алюминия и оставляли на 24 часа при комнатной температуре при перемешивании. Образцы отмывали в гексане и сушили при комнатной температуре. Данный процесс иллюстрирует схема 2.

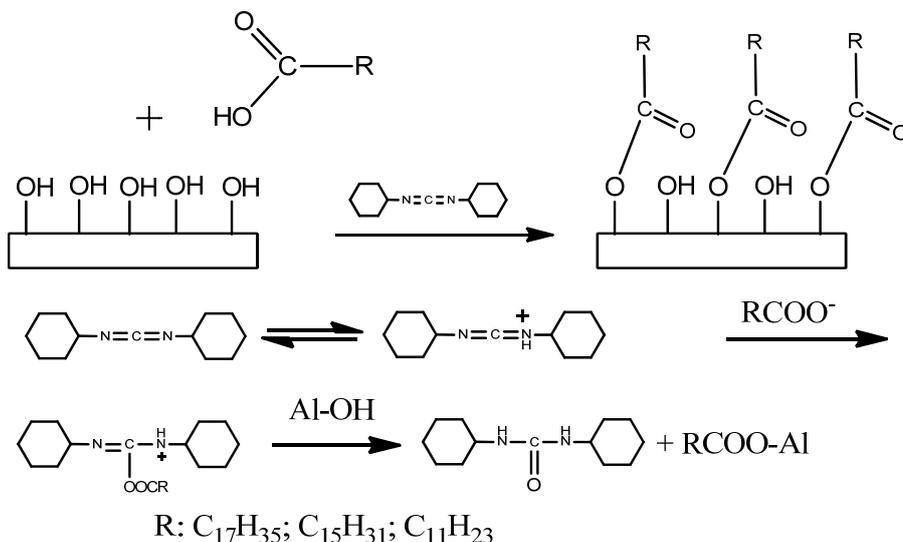


Схема 2. Закрепление на поверхности алюминия жирных карбоновых кислот в присутствии N,N-дициклокарбодиимида

Для определения контактного угла смачивания модифицированных поверхностей использовали прибор фирмы «DataPhysics». Измерения проводили путем нанесения капель дистиллированной воды объемом 5–7 мкл на поверхность подложки и вычисляли контактный угол лежащей капли по методу Юнга-Лапласа.

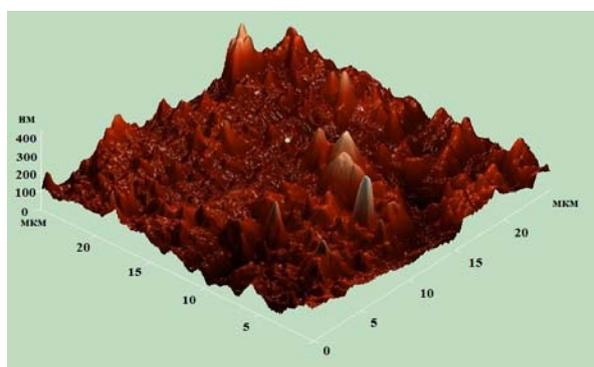
Морфологию поверхности исследовали методом атомно-силовой микроскопии на приборе фирмы «НТ-МТД» марки «Solver P47». Эксперимент проводили в полуконтактном режиме, ось кантилевера наклонена на 20° к плоскости образца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

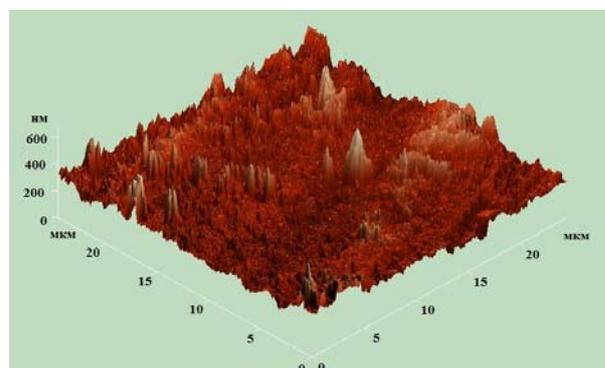
Одним из известных способов гидрофобизации поверхности является применение жирных

карбоновых кислот [1]. Закрепление жирных карбоновых кислот на поверхности алюминия осуществлялось в присутствии катализатора – N,N-дициклогексилкарбодимида [12], который выполняет роль интермедиата в реакции между жирными кислотами и гидроксильными группами на поверхности (схема 2). Эффект можно наблюдать при очень маленьких концентрациях кислот и даже в присутствии влаги.

Морфологию модифицированных поверхностей исследовали методами атомно-силовой микроскопии (рис. 1). Данные АСМ показывают увеличение исходной шероховатости на наноуровне с 400 до 600 нм для исходного и модифицированного алюминия соответственно. Микрорельеф модифицированной поверхности похож на исходную, но является более развитым.



1



2

Рис. 1. АСМ-изображения образцов алюминия: 1 – чистый алюминий (шероховатость 400 нм); 2 – образец, модифицированный стеариновой кислотой, (шероховатость 0–600 нм). Площадь сканирования – 25 мкм^2

Таблица 1

Влияние концентрации раствора кислоты на краевые углы смачивания поверхности алюминия

Жирные карбоновые кислоты	Концентрация раствора кислоты, ммоль/л				
	1	2	5	10	15
Угол смачивания, θ°					
Додекановая кислота	118	128	128	119	116
Пальмитиновая кислота	120	129	129	120	118
Стеариновая кислота	124	129	134	125	123

Гидрофобность полученных образцов оценивали по значениям краевых углов смачивания. В работе исследовали влияние исходной концентрации раствора кислоты и длины углеводородного радикала на поверхностные свойства. Как видно из табл. 1, с увеличением длины углеводородного радикала от С 12 (додекановая кислота) до С 17 (стеариновая кислота)

наблюдается увеличение краевого угла смачивания от 128° до 134° для концентрации 5 ммоль/л. С уменьшением исходной концентрации кислот от 15 до 5 ммоль/л наблюдается усиление гидрофобных свойств, к примеру, для пальмитиновой кислоты краевой угол смачивания изменяется в пределах $118\text{--}129^\circ$. Дальнейшее уменьшение не приводит к положительному эффекту, наблюдается снижение контактного угла до 120° . Вероятно, это связано с тем, что при малых концентрациях кислот происходит недостаточное заполнение поверхности, а при увеличении содержания до 5 ммоль/л наблюдается увеличение краевого угла смачивания, что свидетельствует о более плотной упаковке молекул кислоты на субстрате. При дальнейшем росте концентраций (рис. 2), вероятно, происходит процесс адсорбции кислот на уже полученный монослой с ориентацией гидрофильной (полярной) головы наружу, что сопровождается

увеличением контактного угла. В результате, установлена оптимальная концентрация растворов кислот 5 ммоль/л, при которой получен-

ные покрытия показывают наибольшие углы смачивания для додекановой (128°), пальмитиновой (129°) и стеариновой (134°) кислот.

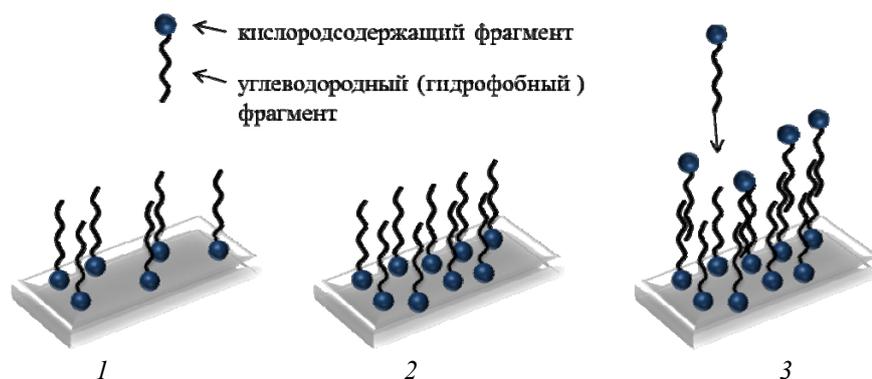


Рис. 2. Схематичное представление закрепления жирных карбоновых кислот на поверхности алюминия: 1 – недостаточная; 2 – оптимальная; 3 – избыточная концентрация кислоты

Для закрепления полимерных слоев на поверхности субстрата используют следующие способы: «привитие к» и «привитие от». Первый заключается в прививке посредством реакции функциональных групп полимера с комплементарными группами на поверхности [13]. Метод «привитие от» заключается в закреплении на поверхности субстрата инициатора полимеризации с дальнейшим синтезом привитого полимерного слоя. В работе использовали второй метод, поскольку он позволяет достичь высокую плотность прививки полимера и стабильность привитых слоев.

Среди различных методов контролируемого синтеза радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP) наиболее широко используется для получения полимерных щеток. Метод ATRP надежен, универсален, применим для широкого круга мономеров, а также позволяет контролировать свойства и молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров [14].

Для гидрофобизации поверхности алюминия использовали полимеры с углеводородными и фторалкильными радикалами различной длины (схема 1).

Для эффективного закрепления инициатора на поверхности алюминия необходимо наличие стабильных гидроксильных групп. При гидроксировании поверхности алюминия в растворе гидроксида натрия образуется недостаточное количество слабоактивных гидроксогрупп, что не привело к качественному закреплению инициатора БМБ и проведению поверхностно-иницированной полимеризации. Вероятно, для реакции ацилирования бром-ангидрида необхо-

димо наличие спиртовых гидроксильных групп. Поэтому в качестве якорного слоя предложено использовать глицидол (схема 1). При нагревании происходит раскрытие оксиранового цикла и ковалентное закрепление на поверхности алюминия, и впоследствии инициатор взаимодействует со спиртовыми группами якорного слоя.

Таблица 2

Краевые углы смачивания поверхности алюминия, модифицированной различными полимерами

Образец	Угол смачивания, θ°
Алюминий после активации	10÷20
Алюминий с глицидолом и инициатором	50
«Привитие от»	
Поли-ГФЭМА*	114
Поли-ГФИМ	120
Поли-ГДФДМ	135
Поли-ЛМА	115

Примечание. *Поли-ГФЭМА – поли-2,2,2-трифторэтил-метакрилат, Поли-ГФИМ – поли-1,1,1,3,3,3-гексафторизопропил метакрилат, Поли-ГДФДМ – поли-3,3,4,4,5,5,6,6,-7,7,8,8,9,9,10,10,10-гептадекафтордецил метакрилат

Проведение поверхностно-иницированной радикальной полимеризации мономеров с тремя и шестью атомами фтора в элементарных звеньях позволило получить гидрофобные покрытия с краевыми углами смачивания 114÷120° (табл. 2), что согласуется с литературными данными для этих мономеров на гладкой поверхности. Увеличение количества фтора до семнадцати атомов привело к увеличению

значения краевого угла смачивания до 135° , но из-за сложной структуры мономера снижается его растворимость и усиливается стерический фактор при росте полимерных цепей, что негативно сказывается на плотности прививки и молекулярной массе. В случае с лаурилметакрилатом также удалось достичь высокогидрофобного состояния с краевым углом смачивания, равным 115° .

Полученные полимерные покрытия обладают химической стойкостью, стабильностью во времени и проявляют высокогидрофобные свойства. Однако для достижения супергидрофобного состояния этого недостаточно, поскольку сохранилась адгезия капель воды к поверхности. Вероятно, это связано с гидратацией гидроксильных и кислородсодержащих фрагментов гидрофобизатора и якорного блока, что снижает контактный угол.

Согласно литературным данным, проведение поверхностно-инициированной полимеризации на гладких кремниевых субстратах 2,2,2-трифторэтилметакрилата и блок-сополимеров на его основе позволяют получить покрытия с краевыми углами смачивания 94° и 90° соответственно [5, 15]. Авторами получено полимерное покрытие на гладкой алюминиевой подложке на основе данного мономера с улучшенными гидрофобными свойствами с краевым углом в 114° , что может быть связано с увеличением плотности прививки благодаря использованию глицидола в качестве якорного блока.

Достижение эффекта супергидрофобности зависит от нескольких параметров: химической структуры наносимого гидрофобизирующего агента и микрорельефа поверхности. Именно развитая морфология поверхности способствует переходу к супергидрофобному состоянию. Такие методы, как фотолитография, электроосаждение, темплатные методы позволяют получать заданную структуру поверхности. В работе использовался гладкий алюминий с неупорядоченной структурой поверхности, увеличение шероховатости возможно за счет прививаемого полимерного слоя, что позволило достичь перехода от гидрофильности до высокогидрофобного состояния с краевым углом смачивания в 135° . Очевидно, необходимо улучшать гидрофобные свойства покрытий до достижения контактных углов более 150° и малым гистерезисом смачивания.

Таким образом, установлена оптимальная концентрация жирных карбоновых кислот для гид-

рофобизации поверхности алюминия 5 ммоль/л, позволяющая достигать контактные углы до 134° . Модификация алюминия поверхностно-инициированной полимеризацией фторакриловых мономеров с различной длиной фторалкильного радикала и лаурилметакрилата позволило получить стабильные высокогидрофобные покрытия с краевым углом смачивания от 114 до 135° .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г. В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.
2. *Shirtcliffe N., McHale G., Atherton Sh., Newton M.* An introduction to superhydrophobicity. *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol. 161, Is. 1–2, 2010, pp. 124–138
3. *Бойнович, Л. Б.* Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 77(7). – С. 619–638.
4. *Xue, Z., Liu, M. and Jiang, L.* Recent developments in polymeric superoleophobic surfaces. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys*. Vol. 50, 2012, pp. 1209–1224.
5. *Hansen, N. M. L., Jankova Atanasova, K., & Hvilsted, S.* Fluoropolymer materials and architectures prepared by controlled radical polymerizations. *European Polymer Journal*. Vol. 43, 2007, pp. 255–293.
6. *Whiting, G. L., Farhan, T. and Huck, W. T. S.* Polymer Brushes: Towards Applications, in *Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications* (eds R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster and J. Rühe), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2005.
7. *Xueyuan Wang, R. A. Weiss.* A facile method for preparing sticky, hydrophobic polymer surfaces. *Langmuir*, 2012, 28 (6), pp 3298–3305
8. *Новаков, И. А.* Исследование комплексообразования натриевой соли поли-4-винилбензолсульфокислоты с полигидроксохлоридом алюминия / И. А. Новаков [и др.] // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 6). – С. 97–99.
9. *Брюзгин, Е. В.* Модифицирование поверхности алюминия гидрофильными полимерами / Е. В. Брюзгин, А. С. Лапшина, А. В. Навроцкий // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2009. – (Сери «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 6). – С. 100–104.
10. *Королев, К. А.* Модифицирование поверхности алюминия поли-N-изопропилакриламидом для управления лиофильными свойствами / К. А. Королев, К. Такахаши, Е. В. Брюзгин, В. А. Навроцкий, А. В. Навроцкий // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 151–155.
11. *Брюзгин, Е. В.* Привитые полимерные покрытия на поверхности алюминия с комбинированными рН- и термочувствительными свойствами / Е. В. Брюзгин, Т. Н. Ермоцанова, В. М. Рыбецкая, А. В. Навроцкий // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 130–134.

12. *W.W. Christie*, Preparation of ester derivatives of fatty acids for chromatographic analysis. *Advances in Lipid Methodology*. Vol. 2, 1993, pp. 69–111.

13. *Zdyrko, B.* and *Luzinov, I.* Polymer Brushes by the «Grafting to» Method. *Macromol. Rapid Commun.* Vol. 32, 2011, pp. 859–869.

14. *Pintauer, T.* and *Matyjaszewski, K.* Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) and Addition (ATRA) and

Applications. *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*. 2012.

15. *Chen, R.,* *Feng, W.,* *Zhu, S.,* *Botton, G.,* *Ong, B.* and *Wu, Y.* (2006), Surface-initiated atom transfer radical polymerization grafting of poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) from flat silicon wafer surfaces. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* Vol. 44, 2006, pp. 1252–1262.

*V. V. Klimov, E. V. Bryuzgin, O. V. Dvoretzkaya, E. I. Bologova,
A. V. Navrotsky, I. A. Novakov*

SYNTHESIS OF HIGHLY HYDROPHOBIC POLYMER COATINGS ON THE ALUMINUM SURFACE

Volgograd State Technical University

Abstract. Different ways to hydrophobization of the aluminum surface with using of surface-initiated radical polymerization of fluoroacrylates and attaching of fatty carboxylic acids were demonstrated.

Keywords: aluminum, hydrophobicity, polymer coatings, fatty carboxylic acid.

УДК 678.684.82.04

B. B. Чапуркин, В. П. Медведев, А. В. Мурзин

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ОТВЕРЖДЕНИЯ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО ОЛИГОМЕРНОГО КАУЧУКА NISSO PB G-3000

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

Изучена возможность отверждения олигобутадиеنديола марки M155OPB по двойным связям и гидроксильным группам. Исследовано влияние компонентов олигомерной смеси, количества инициатора и модифицирующего агента на механические свойства, степень сшивания, структуру вулканизационной сетки олигоуретанов.

Ключевые слова: олигодисндиолы, олигодиенуретаны, покрытия эластомерные, отверждение олигомеров.

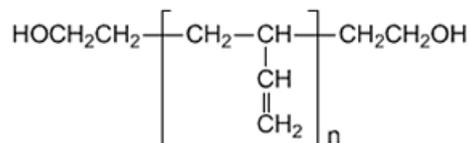
В настоящее время олигомерные каучуки нашли широкое применение в качестве основы для вулканизуемых литевых композиции. В качестве связующих для таких композиций служат каучуки ПДИ-1К [1], производимый в России, а также каучуки KrasolLBH и PolyVBV зарубежного производства [2]. Однако применяемый каучук ПДИ-1К характеризуется низкой функциональностью при высокой доле не- и монофункциональных молекул, а значит характеризуется несовершенным распределением по типу функциональности, что определяет высокий уровень дефектности вулканизационной сетки эластомеров, получаемых при отверждении олигомеров, что в свою очередь приводит к снижению уровня технических свойств эластомеров. Олигомерные каучуки зарубежного производства обладают более высокой функциональностью и совершенной молекулярной структурой [3]. Однако они менее доступны из-за высокой стоимости. Следует отметить, что

представленные каучуки отверждаются по механизму уретанообразования, что в свою очередь сказывается на свойствах получаемых продуктов. При этом получаемые эластомеры на их основе не всегда имеют необходимый комплекс эксплуатационных свойств [4].

В связи с этим актуальной задачей является поиск новых полимерных связующих, исследование способов их отверждения, а так же поиск способов модификации уже существующих олигомерных каучуков с целью достижения необходимого комплекса технических свойств получаемых на их основе эластомеров.

Представленные олигомерные каучуки характеризуются наличием в цепи макромолекулы двойных связей, что говорит о возможности их отверждения не только по механизму уретанообразования, но и с участием двойных связей. В качестве связующего полимерных композиций используется олигомерный каучук марки NISSO PB [5], характеризующийся вы-

сокой функциональностью, незначительной долей моно- или бесфункциональных молекул, а также высоким содержанием двойных связей (до 90 %). Ниже представлена структура исследуемого олигобутадиендиола:



Такая микроструктура обуславливает достаточно высокую вязкость, что, в свою очередь, обеспечивает более высокую маслоемкость и степень наполнения. Это позволяет снизить стоимость композиции. Средняя молекулярная масса каучука 3000, содержание OH-групп – 0,9 % (каучук NISSOPBG-3000).

При этом немаловажным остается поиск модифицирующих агентов, в качестве которых могут выступить реакционноспособные соединения, такие как метилметакрилат (ММА), который может сшиваться с каучуком по двойным связям. Для осуществления процесса отверждения каучука применялся метод окислительно-восстановительного инициирования, где инициатором выступает пероксид бензоила. Так как образцы отверждались при комнатной температуре, то для снижения температуры распада пероксида бензоила использовался N,N – диметил-п-толуидин.

Исследование влияния компонентов олигомерной смеси на свойства получаемых эластомеров

Наименование ингредиента	1	2	3	4
NISSO PB G-3000	100	100	100	100
ММА		40	40	40
ПИЦ	12	12		12
Пероксид бензоила (% от акрилата)			1	1
N,N – Диметил-п-толуидин			1к*	1к
Твердость	30	40	5	70
Относительное удлинение, %	320	180	30	140
Прочность, МПа	0,8	1,1	0,1	5,1

Примечание. * – одна капля

На основе представленного каучука было исследовано влияние различных компонентов олигомерных композиций на свойства полу-

чаемых эластомеров. Как видно из таблицы, образец № 1 отверждался, в отсутствие пероксида бензоила, по механизму уретанообразования. При этом введение акрилатсодержащего вещества незначительно повлияло на прочностные свойства получаемых эластомеров (образец № 2). В отсутствие же полиизоцианата (ПИЦ), необходимого для реакции уретанообразования, композиция частично отверждается с участием пероксида бензоила, что говорит о соответствующем структурировании каучука по двойным связям, а также его сшивке с ММА (образец № 3). В присутствии же ММА, полиизоцианата и пероксида бензоила (образец № 4) получаемые эластомеры характеризуются повышенной прочностью, а также удовлетворительными твердостью и относительным удлинением.

Таким образом, предварительное исследование говорит о возможности отверждения олигомерного каучука как по двойным связям, так и по концевым гидроксильным группам. В связи с этим представляет интерес исследование влияния количества вводимого инициатора и акрилатсодержащего вещества (ММА) на свойства получаемых эластомеров.

При увеличении количества пероксида (рис. 1) для эластомеров с 10 масс.ч. ММА наблюдается рост прочностных показателей вплоть до концентрации пероксида в 1 % от количества ММА, дальнейшее же увеличение концентрации пероксида не приводит к повышению данных показателей. Аналогично и для эластомеров с 40 и 70 масс.ч. ММА при этом наиболее оптимальное количество пероксида для композиции с ММА 40 масс.ч. составляет от 1 до 2 %, а для эластомеров с ММА 70 масс.ч. – от 1 до 1,5 %. Так же следует обратить внимание, что эластомеры с содержанием ММА 40 и 70 масс.ч. характеризуются повышенной прочностью, но при этом относительное удлинение для эластомеров с содержанием 70 масс.ч. ММА в 1,5 раза ниже, чем для эластомеров с содержанием ММА 40 масс.ч., что делает наиболее приемлемыми композиции с содержанием ММА 40 масс. ч.

При исследовании зависимости физико-механических показателей от содержания ММА (рис. 2) установлено, что наиболее оптимальное количество ММА составляет 40 масс.ч., что характеризуется высокой прочностью и хорошим удлинением.

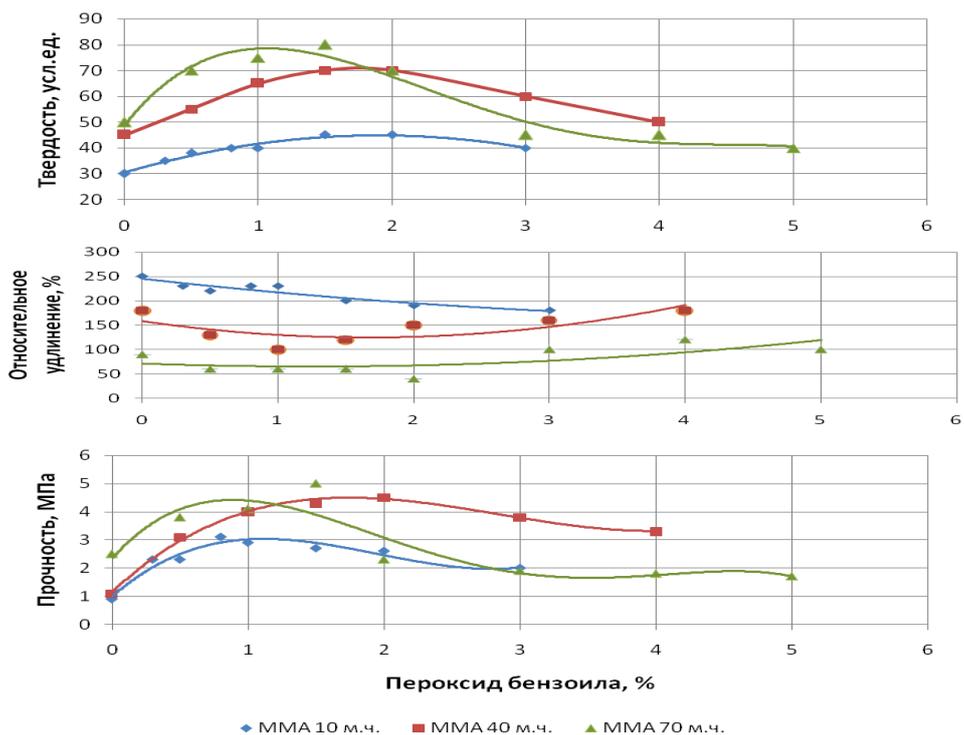


Рис. 1. Влияние концентрации пероксида бензоила на физико-механические показатели получаемых эластомеров на основе олигодиендиола NISSO PB G-3000 при различном содержании метилметакрилата

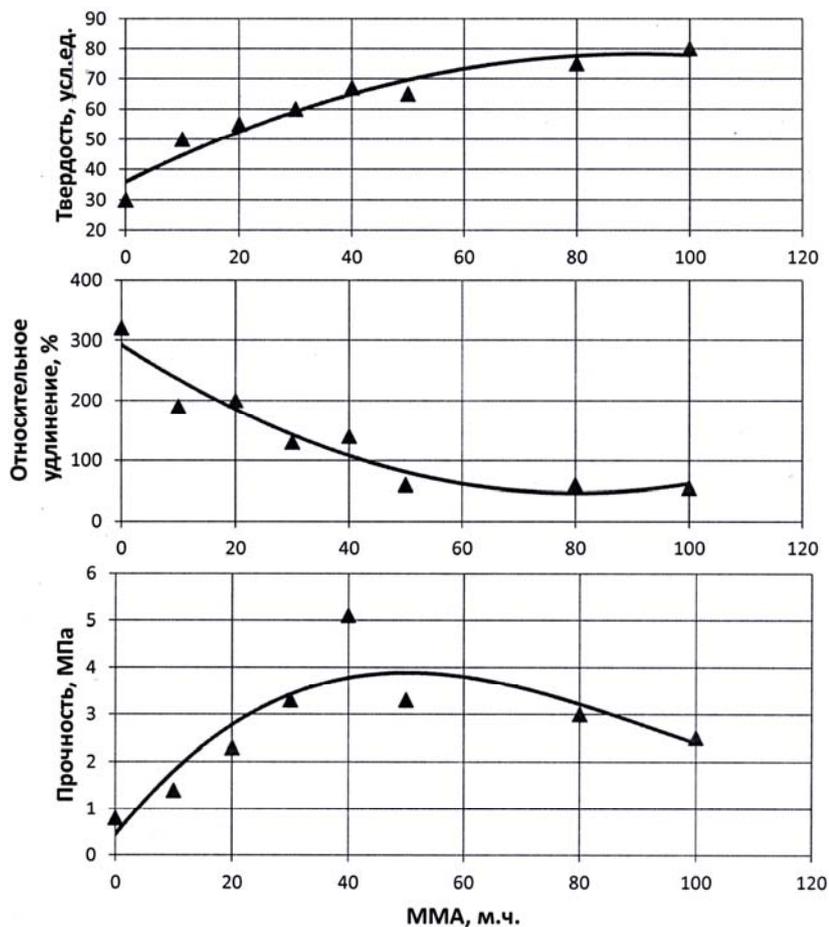


Рис. 2. Влияние количества метилметакрилата на физико-механические показатели получаемых эластомеров на основе NISSO PB G-3000 при постоянном содержании пероксида бензоила 1 %

Для оценки процессов структурирования, протекающих в процессе отверждения каучука, был проведен анализ параметров вулканизационной сетки. Параметры пространственной сетки определялись по набуханию в толуоле по методу Флори, методом золь-гель анализа, по величине равновесного модуля сжатия.

Показатель сшивания γ рассчитывали по уравнению для вулканизационной сетки, образованной из полимера со случайным молекулярно-массовым распределением [6]:

$$\gamma = (S + \sqrt{S})^{-1}, \quad (1)$$

$$N_c = A \cdot \frac{\rho}{M_c}, \quad (2)$$

где S – относительное содержание золь-фракции; N_c – число узлов сетки; ρ – плотность полимера; A – число Авогадро; M_c – молекулярная масса отрезка цепи между двумя соседними узлами.

Анализ параметров пространственной сетки эластомеров показывает корреляцию их с зависимостью прочностных свойств исследуемых рецептурных факторов. Выявленные тенденции в изменении прочности, твердости, деформационных свойств от концентрации пероксида подтверждаются соответствующим изменением степени равновесного набухания, степени сшивания и числа активных узлов пространственной сетки вулканизатов (рис. 3).

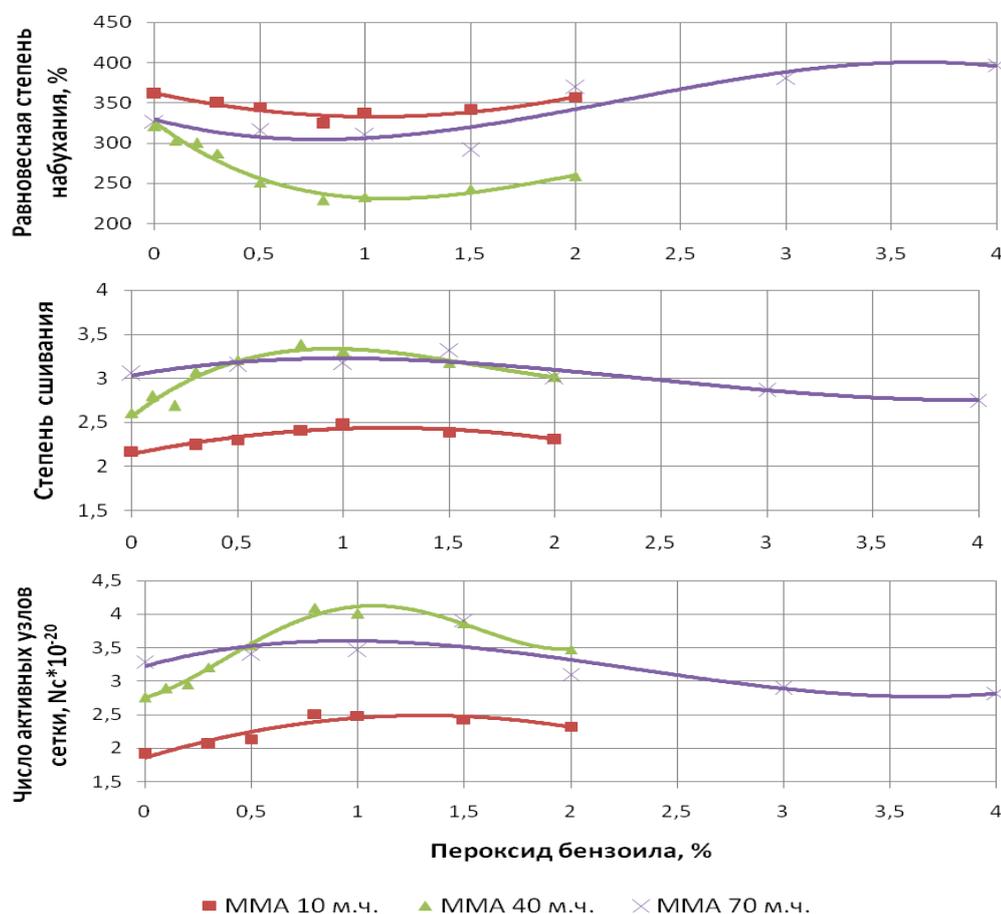


Рис. 3. Зависимость параметров вулканизационной сетки получаемых эластомеров от концентрации пероксида бензоила при содержании метилметакрилата 40 масс.ч.

Полученные результаты говорят о возможности отверждения гидроксилсодержащего олигомерного каучука как по механизму уретанообразования, так и по двойным связям, что в свою очередь позволяет повысить физико-механические показатели получаемых эластомеров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. 2268279 РФ, С 09 D 175/14. Каучуковое покрытие / В. П. Медведев. – Заявл. 27.11.2004: опубл. 20.01.2006, Бюл. № 2.
2. Пат. 2285026 РФ, С 09 D 175/14. Композиция для покрытий / В. П. Медведев. – Заявл. 27.11.2004: опубл. 10.10.2006, Бюл. № 28.

3. Пат. 2405800 РФ, С 09 D 175/04. Композиция для покрытий / В. П. Медведев. – Заявл. 10.08.2010: опубл. 10.12.2010, Бюл. № 34.

4. Рахимов, А. И. Композиции на основе арилированного гидроксилсодержащего бутадиен-изопренового олигомера ПДИ-1К со стиролом / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5(92) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ;

вып. 9). – С. 114–117.

5. <http://www.nippon-soda.co.jp>.

6. Украинская, С. И. Разработка рецептур и исследование композиций на основе нового гидроксилсодержащего олигомерного каучука / С. И. Украинская, В. П. Медведев, В. В. Чапуркин // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7). – С. 154–159.

V. V. Chapurkin, V. P. Medvedev, A. V. Murzin

INVESTIGATION OF FEATURES OF CURING OF HYDROXYL OLIGOMERIC RUBBER NISSO PB G-3000

Volgograd State Technical University, Volgograd

Abstract. Possibility of curing of oligobutadienediol mark NISSO PB by double bonds and hydroxyl groups is studied. The influence of components of oligomeric mixture, the amount of initiator and modifying agent on the mechanical properties, the degree of cross-linking, the vulcanizing grid structure of oligourethanes is investigated.

Keywords: oligodiols, oligourethanes, elastomeric coatings, oligomers curing.

УДК 677.027.625

С. В. Кудашев, В. Н. Арисова, Т. И. Даниленко, В. Ф. Желтобрюхов, О. О. Тужиков

МОДИФИКАЦИЯ ЛАВСАНОВЫХ НИТЕЙ 1,1,5-ТРИГИДРОПЕРФТОРПЕНТАНОЛОМ-1*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: kudashev-sv@yandex.ru

Проведена модификация вторичного полиэтилентерефталата 1,1,5-тригидроперфторпентанолом-1. Показано, что введение модификатора способствует возрастанию размеров кристаллитов и уменьшению дефектности поверхности нити, что обуславливает более высокий уровень прочностных свойств полученных материалов.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, полифторированный спирт, структура, свойства, поверхностная модификация.

Доля индивидуальных полимеров, используемых для изготовления практически ценных материалов, постоянно уменьшается. Для изделий, эксплуатируемых в конкретных условиях, необходимы материалы с заданным комплексом свойств [1–3]. Проблему их разработки решают посредством направленной модификации уже имеющихся крупнотоннажных полимеров, к числу которых следует отнести полиэтилентерефталат (ПЭТФ).

Особое место среди модификаторов ПЭТФ (лавсановых) нитей занимают фторсодержащие низкомолекулярные соединения, олигомеры и полимеры – фториды металлов, перфтороктановая кислота, фторалкилакрилаты, фторурета-

ны, теломеры тетрафторэтилена и ультрадисперсный политетрафторэтилен, применение которых позволяет придавать конечному продукту водо-, масло- и пылеотталкивающие свойства, а также термо-, огнестойкость и химическую индифферентность по отношению к сопряженным средам [4, 5]. Указанные модификаторы, как правило, применяются для поверхностного модифицирования лавсана. В то же время сложности для равномерного распределения фторсодержащей добавки на поверхности нити и использование дорогостоящих растворителей (сверхкритический диоксид углерода) указывают на необходимость поиска новых модификаторов ПЭТФ-материалов.

Цель работы – изучение влияния 1,1,5-тригидроперфторпентанола-1 на структурно-морфологические характеристики и свойства полиэтилентерефталатных нитей.

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» Министерства образования и науки Российской Федерации на 2009–2013 гг. (соглашение №14.В37.21.1201).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследований использовали вторичный полиэфир (ТУ 6-13-53578992-87-2007) в виде отходов вытянутой нити производства ЗАО «Газпромхимволокно» (г. Волжский). Для модификации ПЭТФ применяли 1,1,5-тригидроперфторпентанол-1 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ПФС) производства ОАО «ГалоПолимер» (ТУ 2412-001-23184793-99).

Поверхностную модификацию нитей 5 % масс. ПФС осуществляли раствором методом с использованием *n*-гексана при 40 °С в течение 1 ч. Далее модифицированный лавсан сушили при 40 °С под вакуумом.

Структурно-морфологические особенности модифицированной нити изучали методами спектроскопии комбинационного рассеяния (спектрометр «Nicolet NXR FT-Raman 9610»), рентгеновской дифрактометрии в геометрии Брэгга-Брентано «на отражение» (автоматизированный дифрактометр «ДРОН-3», излучение CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), Ni-фильтр), растровой электронной микроскопии в сочетании с микрорентгеноспектральным анализом (РЭМ, микроскопы «Quanta 3D FEG» и «Versa 3D Dual-Beam») и атомно-силовой сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ, микроскоп «Solver PRO» с кремниевыми зондами жесткостью 40 Н/м и радиусом кривизны иглы 10 нм).

Обработка экспериментальных дифрактограмм проводилась с помощью программы Fit2D. Определение размеров кристаллитов осуществлялось с применением метода Шеррера. Физико-механические испытания образцов проводили на машинах Н5К-S фирмы «Tinius Olsen» и РМ-3-1 по гостированным методикам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Способность ПЭТФ к кристаллизации в ходе технологических операций во многом определяют его свойства и условия применения. Так, например, поверхностное модифицирование сложных полиэфиров 0,92–2 % масс. оксиароматическими соединениями, алкил- и ариламинами способствует формированию устойчивых молекулярных комплексов, приводящее к необратимости связывания низкомолекулярных соединений полимером [5]. В то же время при выборе соответствующего способа проведения поверхностной модификации необходимо руководствоваться тем, что, например, ацетон и нитрометан вызывают кристаллизацию ПЭТФ уже при комнатной температуре, затрудняя диффузию модификатора в полимер [4; 5]. Выбор *n*-гексана в качестве растворителя продиктован тем, что он не оказывает влияние на кристаллизацию ПЭТФ в интервале температур 20–80 °С и способствует существенному снижению доли полиассоциатов, возникающих за счет меж- и внутримолекулярных взаимодействий в молекулах фторспиртов, облегчая их диффузию в полимер [6; 7].

Методом рентгенодифракционного анализа проанализировано изменение дифрактограмм нитей под влиянием вводимого ПФС. Дифрактограммы исследованных образцов однотипны: в них доминируют дифракционные пики с индексами 010, 110 и 100, наложенные на аморфное гало (рис. 1). Еще ряд пиков существенно меньшей интенсивности наблюдаются на широких углах рассеяния 30–50°. В соответствии с результатами рентгеноструктурного исследования, проведенного рядом авторов [2], все ребра элементарной

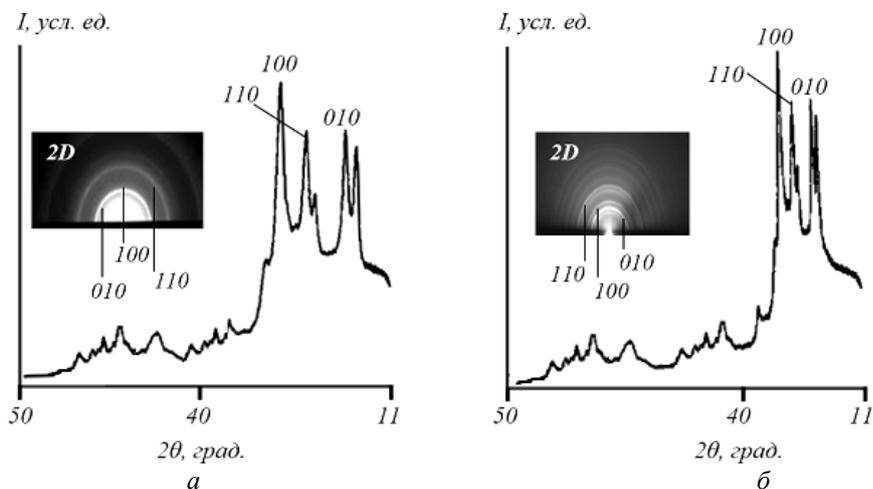


Рис. 1. Дифрактограммы исходной (а) и модифицированной (б) ПЭТФ-нитей:
I – интенсивность, 2θ – угол рассеяния

ячейки ПЭТФ имеют различную длину, и ни один из углов не является прямым. Таким образом, пространственная решетка лавсана является триклинной ($a = 0,456$ нм, $b = 0,595$ нм, $c = 1,075$ нм; $\alpha = 98,5^\circ$, $\beta = 118^\circ$, $\gamma = 112^\circ$).

Поверхностное модифицирование нитей ПФС приводит к реорганизации структуры полиэфира, что выражается в перераспределении дифракционных линий относительно аморфного гало. Изменение углового положения (смещение составляет $1,3-2,5^\circ$), формы (происходит сужение дифракционных линий) и интенсивности (возрастает до 12 %) рефлексов 010, 110 и 100 указывает на рост относительной плотности кристаллов (областей когерентного рассеяния), т. е. происходит увеличение поперечных

и продольных размеров кристаллитов (табл. 1). Указанные изменения в пользу увеличения доли кристаллической фазы в полимере отчетливо прослеживаются и при анализе поперечных срезов нитей (рис. 2).

Таблица 1

Данные рентгеновской дифракции лавсановых нитей

Образец	Степень кристалличности, %	Размеры кристаллита, Å	
		рассчитанные по одному порядку: рефлекс 100 ($2\theta = 25,4^\circ$)	рассчитанные по одному порядку: рефлекс 010 ($2\theta = 17,0^\circ$)
ПЭТФ	58	52	86
ПЭТФ-ПФС	66	70	100

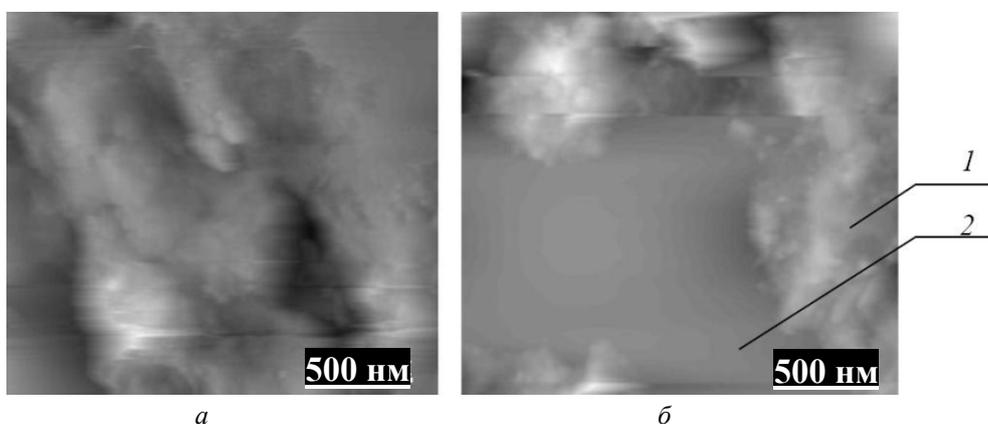


Рис. 2. СЭМ-микротографии поперечных срезов исходной (а) и модифицированной (б) ПЭТФ-нитей: 1 – аморфная фаза; 2 – кристаллическая фаза

Изучение рентгеновского рассеяния от аморфных областей лавсана позволило установить, что введение модификатора приводит к снижению высоты аморфного гало и смещению его центра тяжести с $\sim 19,8^\circ$ (исходная

нить) в область $\sim 22,1^\circ$ для ПЭТФ-ПФС, способствуя повышению степени совершенства надмолекулярной структуры и уменьшению дефектности поверхности нити (рис. 3).

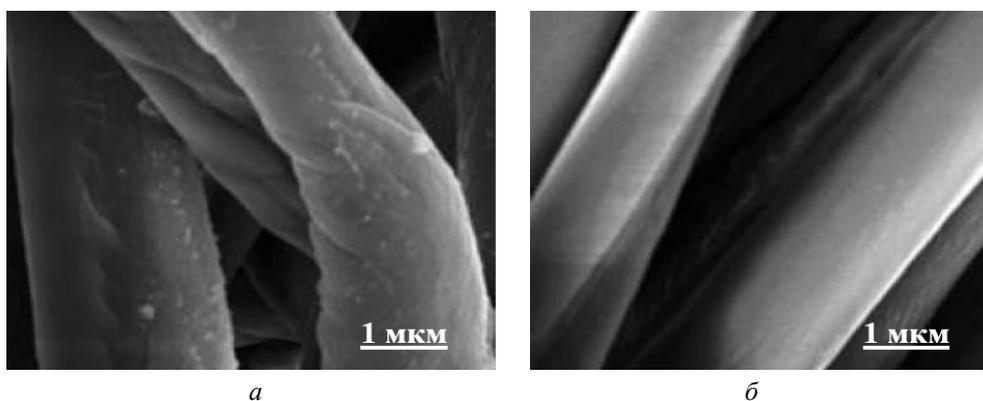


Рис. 3. РЭМ-микротографии поверхности исходной (а) и модифицированной (б) ПЭТФ-нитей

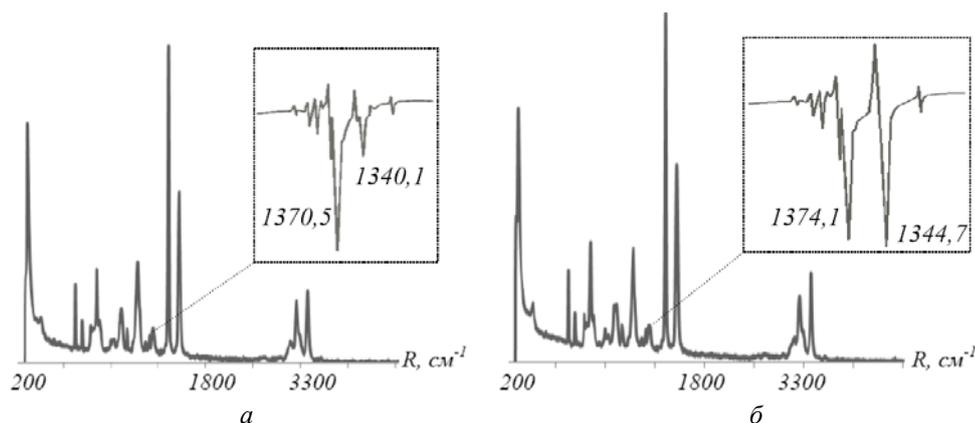
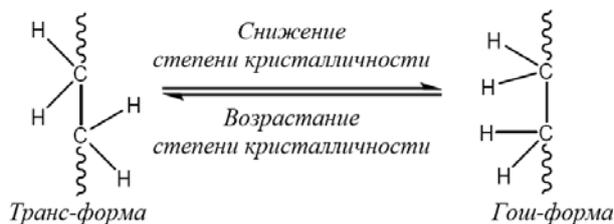


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния исходной (а) и модифицированной (б) ПЭТФ-нитей. R – рамановский сдвиг. Раман разрешение 4 см^{-1} .

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия) проанализированы конформационные переходы в исходных и модифицированных образцах ПЭТФ-нити (рис. 4). Несмотря на общую схожесть спектров, обусловленную высокой степенью кристалличности полимера, удается выделить ряд характеристических полос различных типов конформеров гликольного остатка:



Так, сопоставление интенсивности различных полос образцов ПЭТФ и ПЭТФ-ПФС убеждает в снижении доли гош-конформеров (моды: $1370,5$ и $1374,1 \text{ см}^{-1}$), составляющих преимущественно аморфную фазу и, наоборот, повышении содержания транс-конформеров (моды: $1340,1$ и $1344,7 \text{ см}^{-1}$), присутствующих в кристаллической фазе. Такой результат хорошо согласуется с возрастанием степени кристалличности лавсановой нити на 8% при введении ПФС, как было показано выше рентгенодифракционным методом.

Проведенный микрорентгеноспектральный анализ позволил установить, что в поверхностном слое глубиной $\sim 0,5 \text{ мкм}$ содержится порядка $2,1\text{-}2,5 \%$ масс. модификатора (рис. 5).

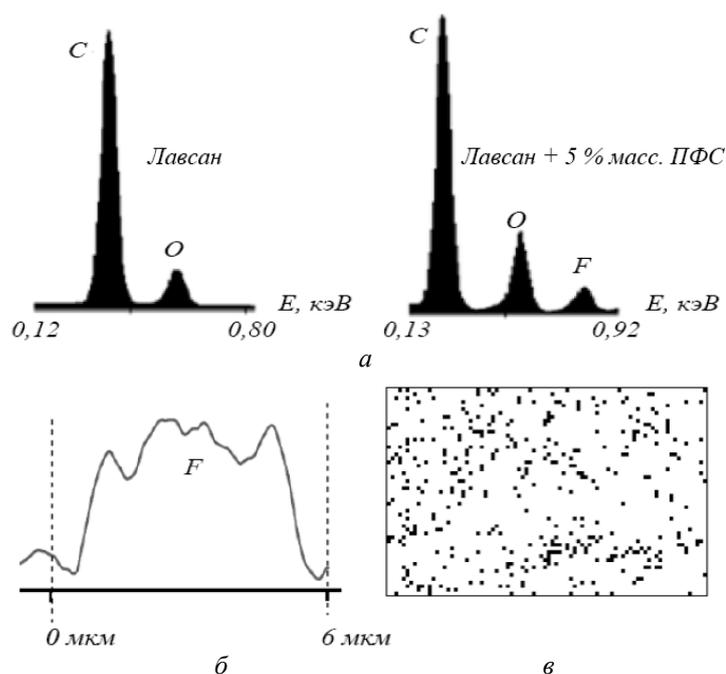


Рис. 5. Микрорентгеноспектральный анализ образцов лавсана: а – энергодисперсионный спектр; б – профиль распределения фтора по линии; в – карта распределения фтора по площади ($2 \times 2 \text{ мкм}$)

Такой результат свидетельствует о хорошей проникающей способности ПФС в сложный полиэфир. Учитывая частично-кристаллический характер ПЭТФ, следует ожидать, что модифицированию будут подвергаться преимущественно менее упорядоченные и дефектные участки, характеризующиеся структурной неоднородностью аморфной фазы и различной плотностью упаковок.

Возрастание степени структурного совершенства (повышение плотности упаковки субмолекулярных образований) происходит за счет «залечивания» микродефектов надмолекулярной структуры ПЭТФ под влиянием вводимого ПФС, что оказывает существенное влияние на прочностные свойства нитей (табл. 2). Сопоставительный анализ механических свойств исходной и модифицированной ПЭТФ-нитей позволил установить, что введение ПФС приводит к увеличению прочности при разрыве в 1,14 раза и повышению термической и гидролитической устойчивости в 1,10 раза.

Таблица 2

Влияние ПФС на физико-механические свойства лавсановых нитей и их термо- и гидролитическую устойчивость

Содержание ПФС, % масс.	Линейная плотность, текс	Прочность при разрыве, Н	Относительное удлинение при разрыве, %	Остаточная прочность нити*, %
0	170	98	16,1	74 / 66
5	172	112	15,4	86 / 80

Примечание. * после 2 ч термостатирования в воздушной среде при 200 °С (числитель); после 1 ч кипячения в 1 % водном растворе гидроксида натрия (знаменатель).

Таким образом, поверхностная модификация вторичных лавсановых нитей 1,1,5-тригидроперфторпентанол-1 приводит к уменьшению их дефектности поверхности, возрастанию степени кристалличности и размеров кристаллитов, а также преимущественной ориента-

ции гликольных остатков в транс-положение, что обуславливает более высокий уровень прочностных свойств полученных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Новаков, И. А.* Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных полифторированными соединениями. Сообщение 1. Влияние полифторированных добавок на процесс отверждения и структуру наполненных вулканизатов полисульфидных олигомеров / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 114–121.
2. *Новаков, И. А.* Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных полифторированными соединениями. Сообщение 2. Влияние полифторированных добавок на свойства наполненных вулканизатов полисульфидных олигомеров / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; Вып. 8). – С. 121–127.
3. *Новаков, И. А.* Трение и износ фторсодержащих нанокмозитов полидиенуретан – органомонтмориллонит / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, В. Ф. Желтобрюхов, С. В. Кудашев, О. А. Барковская // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 5 / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 178–182.
4. *Кудашев, С. В.* Поверхностная модификация гранул полиэтилентерефталата фторсодержащими уретанами / С. В. Кудашев, У. Р. Урманцев, Г. В. Селезнева, Н. А. Рахимова, В. Ф. Желтобрюхов // *Журнал прикладной химии.* – 2012. – Т. 85, вып. 11. – С. 1860–1866.
5. *Петухов, Б. В.* Полиэфирные волокна // Б. В. Петухов. – М.: Химия, 1976. – 272 с.
6. *Рахимова, Н. А.* Особенности реакции полиизоцианата с полифторированными спиртами / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 133–140.
7. *Барковская, О. А.* Разработка функциональных наноматериалов на основе отходов производства полифторированных спиртов / О. А. Барковская, С. В. Кудашев // *Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: сб. матер. III Всерос. молодежной конф. с элементами науч. школы, г. Москва, 28 мая – 1 июня 2012 г. / ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д. И. Менделеева.* – М., 2012. – С. 49–50.

S. V. Kudashhev, V. N. Arisova, T. I. Danilenko, V. F. Zheltobryuhov, O. O. Tuzhikov

MODIFICATION MYLAR THREADS 1,1,5-TRIHYDROPERFLUOROPENTANOL-1

Volgograd State Technical University

Abstract. Modification of recycled polyethylene terephthalate 1,1,5-trihydroperfluoropentanol-1. It is shown that the introduction of the modifier helps increase the crystallite size and reduce surface defects thread that causes a higher level of strength properties of the obtained materials.

Keywords: polyethylene terephthalate, polyfluorinated alcohol, structure, properties, surface modification.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований и интерпретации результатов сотрудникам ОАО «Полиэф» (Республика Башкортостан, г. Благовещенск) – заместителю генерального директора по производству и развитию канд. техн. наук У. Р. Урманцеву, начальнику цеха по производству полиэтилентерефталата Б. В. Табаеву и начальнику центральной заводской лаборатории Г. В. Селезневой.

УДК 678.684.82.04

С. В. Кудашев*, У. Р. Урманцев**, Б. В. Табаев**, В. Н. Арисова*,
Т. И. Даниленко*, В. Ф. Желтобрюхов*

ВЛИЯНИЕ 1,1,3-ТРИГИДРОПЕРФТОРПРОПАНОЛА-1 НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА*

*Волгоградский государственный технический университет
** ОАО «ПОЛИЭФ», Республика Башкортостан, г. Благовещенск
E-mail: kudashev-sv@yandex.ru

Проведена модификация пленок полиэтилентерефталата 1,1,3-тригидроперфторпропанолом-1. Установлено, что введение модификатора способствует повышению степени кристалличности и ориентации гликольных остатков в транс-положение, приводя к улучшению эксплуатационных характеристик полиэфира.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, полифторированные спирты, структура, модификация, свойства.

Применение пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) для производства материалов широкого профиля использования (упаковка, электротехника и электроника, газоразделительные и трековые мембраны) требует универсальных способов его стабилизации, что не достигается в настоящее время существующими поверхностными или объемными методами модификации органическими и минеральными структурами [1; 2]. Поли- и перфторированные соединения для этих целей представляют несомненный интерес, поскольку позволяют добиваться существенного улучшения ряда свойств (термо-, свето-, износостойкость, гидролитическая устойчивость) гетероцепных полимеров уже при малом их содержании ($10^{-3} \div 5$ % масс.) [3–15]. В то же время использование фторированных диолов в синтезе модифицированного ПЭТФ приводит к тому, что они плохо этерифицируются кислотами, что затрудняет целенаправленное промышленное получение полиэфира, обладающего улучшенным комплексом свойств [16–18].

Цель работы – выяснение роли 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 (ПФС) в формировании структуры модифицированного ПЭТФ и влияния этого спирта на комплекс свойств полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сложного полиэфира использовали пленки ПЭТФ производства ООО «Благовещенский пластик» толщиной 280 мкм (ТУ 2246-011-41249757-2011). Для модификации ПЭТФ применяли 1,1,3-тригидроперфторпропанол-1 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ПФС) производства ОАО «ГалоПолимер» (ТУ 2412-001-23184793-99). Поверхностную модификацию пленок в интер-

вале концентраций ПФС 0,1–10 % масс. осуществляли раствором методом с использованием этанола при 40 °С в течение 2 ч. Далее модифицированную пленку сушили при 40 °С под вакуумом.

Физико-механические испытания пленочных образцов проводили на машинах Н5К-S фирмы «Tinius Olsen» и РМ-250 по гостированным методикам. Влагопроницаемость полимера определяли в соответствии с ASTM D570-63 при 40 °С и 90 % относительной влажности. Определение краевого угла смачивания проводили на поверхностях образцов с помощью микроскопа «МИН-2М». Определение электрической прочности образцов проводили на установке УПУ-1 (частота переменного тока 50 Гц, сила тока 40 мА).

Структурно-морфологические особенности модифицированной ПЭТФ-пленки изучали методами рентгеновской дифрактометрии «на отражение» в больших углах (автоматизированный дифрактометр «ДРОН-3», излучение CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), Ni-фильтр), ИК Фурье-спектроскопии с многократно нарушенным полным внутренним отражением (МНПВО, спектрофотометр «Perkin-Elmer») и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, калориметр «Mettler Toledo STARe SW 9.01»).

Навеска образцов для снятия кривых ДСК составляла 16–20 мг при скорости подъема температуры $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. Обработка экспериментальных дифрактограмм проводилась с помощью программы Fit2D. Измерение характеристической вязкости осуществляли при 25 °С с использованием стеклянного капиллярного вискозиметра Уббелюде (тип 1С по ИСО 3105) путем растворения навески полимера в *o*-хлорфеноле (0,5 % масс. раствор).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характерным свойством ПЭТФ является его способность к кристаллизации, то есть к форми-

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» Министерства образования и науки Российской Федерации на 2009–2013 гг. (соглашение №14.В37.21.1201).

рованию областей с высокой степенью геометрической упорядоченности [1; 2]. Так, при введении 5 % масс. ПФС происходит возрастание степени кристалличности полиэфира в 2,3 раза и идентифицируются известные структуры триклинной сингонии, тогда как для исходного ПЭТФ характерно только аморфное гало (табл. 1).

Таблица 1

Результаты рентгенодифракционных исследований ПЭТФ-образцов

Образец	Степень кристалличности, %	Индекс (положения 2θ, °)
ПЭТФ	19	-
ПЭТФ + 5 % ПФС	43	010 (17,0) 110 (23,2) 100 (25,4)

Особенностью дифрактограмм ПЭТФ с содержанием ПФС 1–10 % масс. является наличие рефлекса $2\theta = 29,7^\circ$, который отсутствует в образцах полиэфира с меньшей долей модификатора (0,1–0,5 % масс.). Такой результат может быть связан с преимущественным увеличением областей когерентного рассеяния, то есть

поперечных и продольных размеров кристаллитов, что свидетельствует о совершенствовании стереохимической регулярности метастабильных ламелей в частично кристаллических областях полиэфира.

Поворот вокруг связи $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ гликольного остатка обуславливает существование двух конформеров: гош- и транс-изомеров. В работах [1; 2] отмечается, что переход молекулярного звена в транс-конформацию является одним из условий для кристаллизации ПЭТФ. Так, в аморфном состоянии молекулы находятся преимущественно в гош-форме, однако при кристаллизации они принимают транс-форму. Методом ИК Фурье-спектроскопии МНПВО (глубина анализируемого слоя составляла $\approx 0,5$ мкм) были качественно проанализированы характеристические полосы поглощения функциональных групп полиэфира в гош- и транс-конформациях (табл. 2). Анализ данных ИК Фурье спектроскопии показывает, что наблюдается тенденция к увеличению интенсивности колебаний транс-конформаций в модифицированных пленках ПЭТФ, что согласуется с повышением степени кристалличности, найденном методом рентгенодифракционного анализа.

Таблица 2

Характеристические полосы поглощения в ИК Фурье-спектрах МНПВО ПЭТФ

Характер колебаний	Конформация	Волновое число ν , cm^{-1}		Увеличение интенсивности колебаний транс-конформации ΔT , %
		ПЭТФ	ПЭТФ + 5 % ПФС	
Маятниковые колебания группы $-\text{CH}_2-$	Транс	841,7	848,4	5
	Гош	898,6	900,4	
Валентные колебания связи С–О	Транс	973,5	973,6	8
	Гош	1041,8	1042,3	
Веерные колебания группы $-\text{CH}_2-$	Транс	1339,8	1341,9	9
	Гош	1371,0	1371,0	
Ножничные колебания группы $-\text{CH}_2-$	Транс	1471,0	1471,0	4
	Гош	1448,4	1452,7	

Как показали проведенные ДСК-исследования ПЭТФ-пленок введение даже небольших количеств (0,1 % масс.) ПФС приводит к заметному возрастанию степени кристалличности (табл. 3). Несмотря на то, что существенного изменения температур фазовых переходов (точнее их максимумов) при введении 0,1–5,0 % масс. в полиэфир не наблюдается, однако анализ интервалов плавления и стекло-

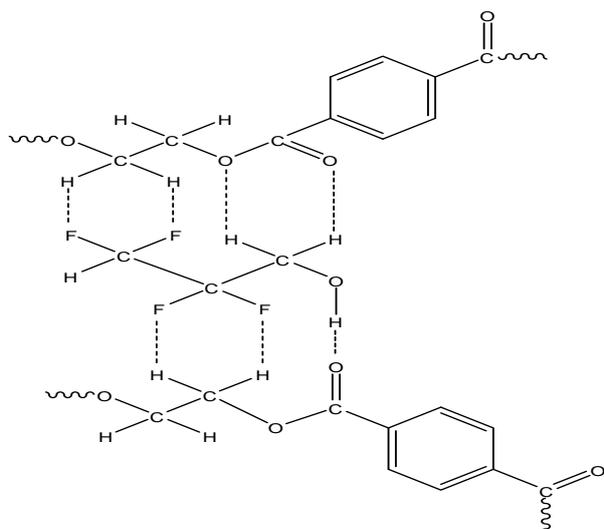
вания ПЭТФ указывает на их сдвиг в область более низких температур. Такой результат обусловлен совокупным влиянием ПФС на надмолекулярную структуру полиэфира, заключающимся в изменении сегментальной гибкости и подвижности кинетических элементов, степени кристалличности и ориентации структурных элементов (гликольных и ароматических) в пространстве.

Таблица 3

Результаты ДСК-исследований ПЭТФ-пленок

Образец	Степень кристалличности, %	Температура стеклования, °С		Температура плавления, °С	
		Интервал стеклования	Максимум	Интервал плавления	Максимум
ПЭТФ	16	71,4-96,8	81	207,2-290,0	248
ПЭТФ + 0,1 % ПФС	21	74,9-95,1	80	206,7-290,5	246
ПЭТФ + 5 % ПФС	43	53,8-95,6	81	197,4-270,0	247
ПЭТФ + 10 % ПФС	31	62,2-88,7	75	195,6-273,4	239

В общем случае проницаемость полимеров (барьерные свойства) для газов и паров жидкостей определяет их пригодность для упаковочной промышленности [1, 19, 20]. Так, влагопроницаемость исходной ПЭТФ-пленки составляет $1,32 \text{ г}\cdot\text{мм}/\text{м}^2\cdot 24\text{ч}^{-1}$, в то время как полиэфира, содержащего 5 % масс. ПФС, в 1,63 раза меньше, то есть $0,81 \text{ г}\cdot\text{мм}/\text{м}^2\cdot 24\text{ч}^{-1}$. Такой результат может быть связан с рядом причин: во-первых, введение фторсодержащего модификатора приводит к гидрофобизации ПЭТФ, что выражается в возрастании краевого угла смачивания с 77 ± 3 до $85\pm 2^\circ$, во-вторых, с повышением степени кристалличности полиэфира, как было показано выше методами ДСК и рентгенодифракционного анализа, и образованием более жесткой структуры по причине взаимодействия протонов CH_2 с ближайшими и удаленными атомами фтора CF_2 -групп, а также возможностями для ассоциации максимального числа разнополярных атомов в каждом элементарном звене:



Формированию таких водородно-связанных слоев также способствует переход звеньев

в транс-конформацию, что обеспечивает оптимальное для максимального числа ассоциативных взаимодействий взаимное расположение метиленовых и карбонильных групп.

Влияние ПФС на физико-механические свойства ПЭТФ-пленок показано в табл. 4. Как видно, пленочные образцы, содержащие 5 % масс. модификатора, характеризуются большей в 1,11 раза прочностью при разрыве, что обусловлено реорганизацией надмолекулярной структуры ПЭТФ под влиянием вводимого ПФС.

Таблица 4

Влияние содержания ПФС на физико-механические свойства ПЭТФ

Содержание, % масс.	Прочность при разрыве, Н	Относительное удлинение при разрыве, %
0	670	11
0,1	660	11
0,5	670	10
1	700	9
5	730	8
7	710	5
10	680	5

Из сопоставления свойств модифицированной ПЭТФ-пленки и известных аналогов близких по толщине 250–280 мкм видно, что разработанные фторсодержащие полиэфирные пленки характеризуются близким уровнем прочностных и барьерных свойств, однако превосходят аналог в 1,1 раза по электрическим характеристикам и обладают меньшей в два раза усадкой (табл. 5). Пленка, содержащая ПФС, визуалью является более твердой по сравнению с исходным ПЭТФ, что, с одной стороны, будет определять ее высокую износостойкость, а с другой – обретение хрупкости со временем.

Таблица 5

Сравнительная характеристика ПЭТФ-пленок

Свойства	Mylar	ПЭТФ + 5 % ПФС
Характеристическая вязкость $[\eta]$, дл/г	0,76–0,78	0,71–0,75
Усадка в кипящей воде, % (30 мин)	1,3	0,7
Стойкость к многократному изгибу при нагрузке 1 кгс, циклы	130 000	100 000
Прочность на раздир, Н/мм	310	315
Электрическая прочность, кВ/мм	250	270
Влагопроницаемость, г·мм/м ² ·24ч ⁻¹	0,80	0,81

Таким образом, изучены особенности модификации полиэтилентерефталатных пленок 1,1,3-тригидроперфторпропанолом-1 и показано, что введение модификатора приводит к его комплексному воздействию на надмолекулярную структуру полимера, приводя к преимущественной ориентации гликольных остатков в транс-положение и повышению степени кристалличности, что благоприятно сказывается на возрастании структурного совершенства макромолекулярной системы, снижению дефектности поверхности и получении материалов с улучшенным комплексом механических, электрических, барьерных и влагостойких свойств.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Брукс, Д. Производство упаковки из ПЭТ / Д. Брукс, Дж. Джайлз; пер. с англ. под ред. О. Ю. Сабса. – СПб.: Профессия, 2006. – 368 с.
2. Кудашев, С. В. Поверхностная модификация гранул полиэтилентерефталата фторсодержащими уретанами / С. В. Кудашев, У. Р. Урманцев, Г. В. Селезнева, Н. А. Рахимова, В. Ф. Желтобрюхов // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, вып. 11. – С. 1860–1866.
3. Кудашев, С. В. Влияние 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 на свойства пленок полиэтилентерефталата / С. В. Кудашев, У. Р. Урманцев, Б. В. Табаев, В. Н. Арисова, Т. И. Даниленко, В. Ф. Желтобрюхов, В. М. Дронова, К. Р. Шевченко, О. А. Барковская // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, вып. 6. – С. 972–978.
4. Новаков, И. А. Особенности использования нанокompозитов Na⁺-монтмориллонит – полифторированный спирт в качестве антифрикционного твердого смазочного материала / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. П. Краснов, В. Ф. Желтобрюхов, Я. В. Зубавичус, С. В. Кудашев, О. А. Барковская // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 174–178.
5. Новаков, И. А. Влияние полифторированных органических калцитов на свойства полиуретанов на основе олигомерных композитов / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина //

Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, вып. 6. – С. 995–1003.

6. Новаков, И. А. Трибохимические и триботехнические свойства новых фторсодержащих графитовых композитов типа «гость – хозяин» / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. П. Краснов, В. Ф. Желтобрюхов, А. В. Наумкин, С. В. Кудашев // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 183–188.

7. Новаков, И. А. Исследование структуры и свойств поверхности поли-ε-капроамида, модифицированного полифторированными спиртами в процессе трения / А. П. Краснов, Н. А. Рахимова, Я. В. Зубавичус, А. В. Наумкин, В. Б. Баженова, О. В. Афоничева, С. В. Кудашев, И. А. Новаков // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2011. – № 2. – С. 29–35.

8. Новаков, И. А. Рентгеновское фотоэлектронное исследование графита, модифицированного 1,1,3-тригидроперфторпропанолом-1, и его влияние на трибологические характеристики поли-ε-капроамида / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. П. Краснов, А. В. Наумкин, Я. В. Зубавичус, С. В. Кудашев // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 140–145.

9. Новаков, И. А. Синтез, структура, свойства и триботехнические характеристики материалов на основе полиуретановых композиций, модифицированных полифтор- и медьсодержащим Na⁺-монтмориллонитом в условиях термоокислительного и светового старения / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Трение и износ. – 2011. – Т. 32, № 5. – С. 476–488.

10. Новаков, И. А. Трение и износ фторсодержащих нанокompозитов полидиенуретан – органо-монтмориллонит / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, В. Ф. Желтобрюхов, С. В. Кудашев, О. А. Барковская // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 178–182.

11. Новаков, И. А. Структура и трибологические свойства полидиенуретанов на основе олигомерных композиций, модифицированных полифторалкильным органическим монтмориллонитом / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Трение и износ. – 2011. – Т. 32, № 4. – С. 344–354.

12. Новаков, И. А. Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных полифторированными соединениями. Сообщение 1. Влияние полифторированных добавок на процесс отверждения и структуру наполненных вулканизатов полисульфидных олигомеров / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 114–121.

13. Рахимова, Н. А. Конструирование, свойства и применение фторсодержащих слоистых наносистем на основе гетероцепных полимеров [Электронный ресурс] / Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев // Инжиниринг дефектов в полупроводниках и наноматериалах: электрон. журнал. – 2012. – № 1. – С. 22–24. – Режим доступа: <http://>

www.aspu.ru/images/File/Izdatelstvo/IDPN/IDPN%201%282%29%202012.pdf.

14. *Новаков, И. А.* Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных полифторированными соединениями. Сообщение 2. Влияние полифторированных добавок на свойства наполненных вулканизатов полисульфидных олигомеров / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // *Известия ВолГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолГТУ.* – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 121–127.

15. *Новаков, И. А.* Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных полифторированными соединениями. Сообщение 3. Модификация материалов на основе полисульфидных олигомеров полифтор- и медьсодержащим Na^+ -монтмориллонитом / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // *Известия ВолГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолГТУ.* – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 127–133.

16. *Рахимова, Н. А.* Особенности реакции фталевого ангидрида с полифторированными спиртами / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // *Журнал общей химии.* – 2011. – Т. 81, вып. 7. – С. 1181–1186.

17. *Рахимова, Н. А.* Синтез N-полифторалкильных производных моно-ε-аминокапроата глицерина – новых полифункциональных модификаторов полимеров / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // *Известия ВолГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолГТУ.* – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 145–150.

18. *Рахимова, Н. А.* Особенности реакции полиизоцианата с полифторированными спиртами / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // *Известия ВолГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолГТУ.* – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 133–140.

19. *Рахимова, Н. А.* Гидрофобизация бентонита полифторированными спиртами / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // *Известия ВолГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолГТУ.* – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 49–53.

20. *Рахимова, Н. А.* Исследование адсорбции диацетата-ди-ε-капролактама меди на бентоните / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // *Известия ВолГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолГТУ.* – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 53–57.

S. V. Kudashev, U. R. Urmantsev**, B. V. Tabaev**,
V. N. Arisova*, T. I. Danilenko*, V. F. Zheltobryuhov**

EFFECT OF 1,1,3-TRIHIDROPERFLUOROPROPANOL-1 ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYETHYLENE TEREPHTALATE

*Volgograd State Technical University

**JSC «POLYEF», Republic of Bashkortostan, Blagoveshchensk

Abstract. Modification of polyethylene terephthalate films 1,1,3-trihidroperfluoropropanol-1. The administration of the modifier improves the crystallinity and orientation of the glycol residues in the trans-position, resulting in improved performance polyester.

Keywords: polyethylene terephthalate, polyfluorinated alcohols, structure, modification, properties.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований и интерпретации результатов сотрудникам ОАО «Полиэф» (Республика Башкортостан, г. Благовещенск) – заместителю генерального директора по производству и развитию канд. техн. наук У. Р. Урманцеву, начальнику цеха по производству полиэтилентерефталата Б. В. Табаеву и начальнику центральной заводской лаборатории Г. В. Селезневой.

УДК 66.081.6

В. М. Седелкин, Л. Н. Потехина, О. А. Чиркова, А. Н. Суркова, Д. А. Машкова

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОРМОВОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ ИЗ ДИАЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАРАМИ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ

Энгельсский технологический институт (филиал)

Саратовского государственного технического университета имени Ю. А. Гагарина

E-mail: chir-olga@yandex.ru

В работе рассматриваются результаты исследования реологических и оптических свойств полимерных растворов диацетат целлюлозы (ДАЦ), прошедших предварительное модифицирование парами смеси воды и диметилсульфоксида (ДМСО).

Ключевые слова: диацетаты целлюлозы, реологические и оптические свойства полимерных растворов, микрогелевые частицы, полупроницаемые мембраны.

Полимерные полупроницаемые мембраны широко используются для разделения и фракционирования многокомпонентных жидких смесей. Изготовление мембран осуществляется чаще всего фазоинверсионным методом из полимерных растворов.

Для регулирования структуры и свойств полимерных разделительных мембран используют, как правило, изменение рецептуры формовочных растворов и различные механизмы фазоинверсного процесса (сухое формование, сухо-мокрое или мокрое формование и т. д.). Практически не исследовано влияние на структуру формовочных растворов и свойства полу-

чаемых мембран различных способов модифицирования исходного полимерного сырья.

В данной работе рассматриваются реологические и оптические свойства формовочных полимерных растворов, приготовленных из диацетата целлюлозы (ДАЦ), подвергнутого модифицированию парами водно-органической смеси.

Для приготовления растворов использовалось порошкообразное диацетатцеллюлозное сырье, основные параметры которого приведены в таблице.

Степень этерификации использованного сырья составляла $\gamma=240-260$, а степень замещения $m=2,4-2,6$.

Физико-химические характеристики исходного полимерного сырья

Происхождение сырья	Физико-химические характеристики						
	Степень ацетилирования, %	Средневязкостная молекулярная масса $M\eta$, г/моль	Предельное число вязкости $[\eta]^{25}$, см ³ /г	Насыпная плотность ρ_n , г×см ⁻³	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	Объем пор V_p , см ³ /г	Диапазон радиусов пор Δr_p , нм
Хлопковое	55,4	$7,8 \times 10^4$	1,65	1,32	11,5	0,05	1,5- 45

Степень ацетилирования образцов определяли согласно [1]. Средневязкостную молекулярную массу определяли вискозиметрически (в качестве растворителя использовали ацетон квалификации ч.д.а.) при 25 °С и рассчитывали по уравнению Марка-Куна-Хаувинка [2]:

$$[\eta] = K \times \overline{M_n^a}, \quad (1)$$

где $[\eta]$ – предельное число вязкости, см³/г; K и a – константы, которые определялись в соответствии с методикой [2] и были равны $K=1,6 \times 10^{-4}$, $a=0,82$.

Насыпная плотность порошка ДАЦ была определена весовым методом.

В качестве водно-органической смеси была использована бинарная смесь дистиллированной воды и растворителя (диметилсульфоксида – ДМСО). Указанный растворитель выбран для проведения опытов потому, что он является безопасным для человека суперрастворителем, способным не только хорошо сорбироваться в порах и на поверхности, но и легко проникать в пространство между макромолекулами и оказывать влияние на морфологическое строение полимера, меняя его последующее поведение в золях и гелях. Тем самым открываются широкие возможности для получения на основе модифицированных полимеров мембранных материалов различного функционального назначения.

Следует также отметить, что по данным [3] влияние паров жидких смесей на структуру ацетатов целлюлозы, по сравнению с эквивалентами этих же жидкостей в раствор полимера, значительно эффективнее и направленнее.

Ранее проведенными исследованиями [3] было установлено, что наиболее оптимальным соотношением для модифицирующих смесей является смесь вода : растворитель в пропорции 90 % об. воды : 10 % об. растворителя. Поэтому авторами выбрано для проведения опытов соотношение вода: растворитель в бинарной смеси равным 90:10 (по объему жидкости).

В опытах применяли ДМСО квалификации ч.д.а. со следующими характеристиками: плотность $\rho=1,1\text{г/см}^3$, молекулярная масса $M=78,13\text{ г/моль}$; температура кипения $T_{кип}=189,0\text{ }^\circ\text{C}$, температура плавления $T_{пл}=18,5\text{ }^\circ\text{C}$, дипольный момент $\mu=3,96\text{D}$ (в дебаях) и электрическая постоянная $\epsilon=48,9\text{ Ф/м}$.

Модификацию ДАЦ осуществляли при температуре $25 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ в герметически закрытом сосуде, частично заполненном смесью воды и растворителя. На расстоянии 5 см от поверхности жидкости помещали в ситах с диаметром пор 0,5 мм порошкообразный ДАЦ и проводили обработку полимера парами смеси. Количество поглощенных паров определяли весовым методом по разности масс навески после и до паровой обработки. Взвешивание проводилось на электронных весах (точность измерений $\pm 0,0001\text{ г}$).

В процессе модифицирования определяли степень набухания α порошкообразного ДАЦ в парах сорбата:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \%, \quad (2)$$

где m_0 и m – масса исходного и набухшего образца соответственно, г.

Степень набухания изменялась от 0 до 10 масс. %.

Для определения реологических параметров растворов ДАЦ (эффективной вязкости $\eta_{\text{эф}}$) использовался ротационный вискозиметр «Rheotest RN 4.1». Относительная погрешность измерения $\eta_{\text{эф}}$ не превышала 4 %.

Для исследования оптических свойств растворов использовался метод спектра мутности [4], позволяющий определять число и размеры микрогелевых частиц (МГЧ), представляющих из себя ассоциаты с большими размерами, чем макромолекулы полимера. Относительная погрешность определения оптических параметров не превышала 6 %.

На рис. 1 приведены зависимости эффективной вязкости $\eta_{\text{эф}}$ от напряжения сдвига σ для растворов, приготовленных из немодифицированного и модифицированного ДАЦ с различным количеством поглощенных паров смеси ($\alpha=0,1-5$ масс %).

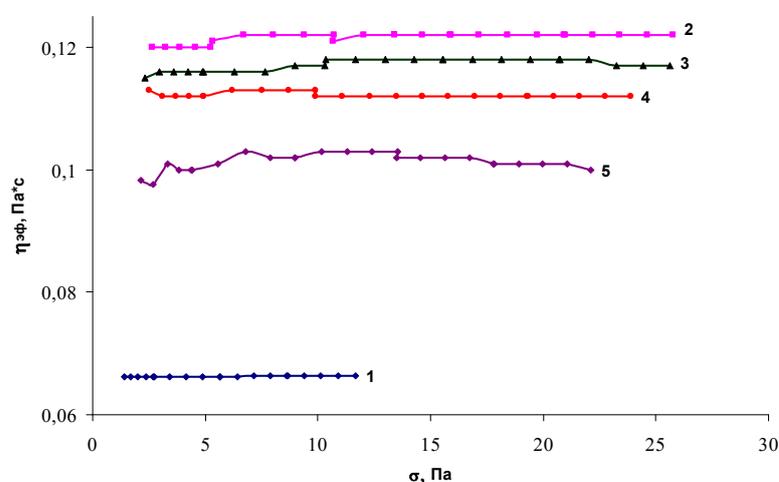


Рис. 1. Зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига для ацетоновых растворов на основе 7 % ДАЦ, модифицированного парами водно-органической смеси (вода-ДМСО): 1 – без обработки; 2 – 0,1 %; 3 – 0,5 %; 4 – 1,0 %; 5 – 5,0 %

Результаты исследования показывают, что вязкость растворов, изготовленных из модифицированного ДАЦ, больше вязкости сравнительного базового раствора без паровой обработки. Особенно сильно вязкость возрастает для растворов, содержащих 0,1 % смеси воды с ДМСО. За-

тем ее значение начинает уменьшаться, не достигая, однако, значения $\eta_{\text{эф}}$ для базового раствора из немодифицированного полимера.

Зафиксированный в опытах характер зависимости вязкости от степени набухания наглядно продемонстрирован на рис. 2.

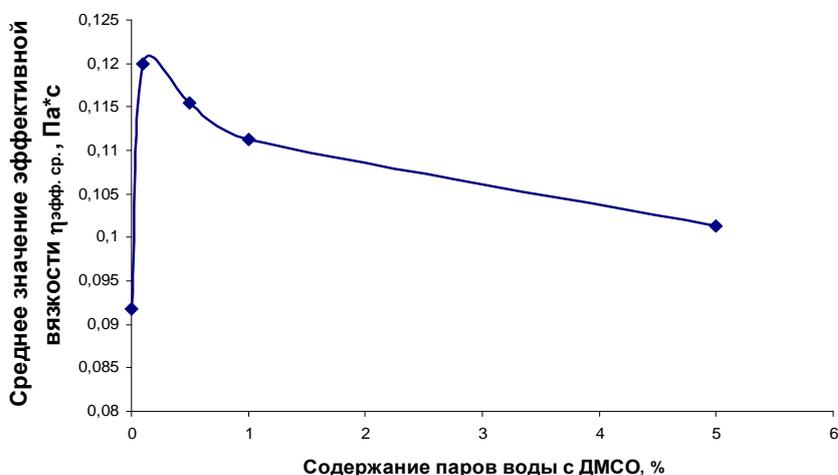


Рис. 2. Зависимость среднего значения эффективной вязкости от содержания в полимере паров смеси вода-ДМСО

Отмеченный выше характер влияния обработки порошкообразного ДАЦ парами водно-органических смесей на вязкость растворов можно объяснить следующим образом. Начальные малые дозы паров адсорбируются на поверхности открытых пор порошка. Как показали специальные адсорбционно-структурные исследования, диапазон радиусов пор порошкообразного ДАЦ равен 1,5–45 нм, а удельная поверхность адсорбции $S_{уд} = 11,5 \text{ м}^2/\text{г}$ (см. таблицу). Поэтому на первом этапе набухания, который связан в основном с процессами адсорбции паров смеси на поверхности пор, наблюдается самая высокая скорость набухания. Сконденсировавшийся на поверхности пор сорбат заполняет за счет диффузии все надмолекулярные неплотности упаковки полимера («свободные объемы» между кристаллическими и аморфными областями, неплотности упаковки пачек макро- и микрофибрил, состоящих из совокупности параллельно уложенных макромолекул диаметром порядка 1–2 Å), что приводит в конечном счете к росту сил адгезии между сорбатом и пачками макромолекул и проявляется в росте трения при вязком течении раствора из модифицированного полимера.

По мере поступления больших доз сорбата (0,5; 1,0; 5,0 %) и предельного насыщения им макромолекул он все больше проникает за счет диффузии в пространство между макромолекулами, раздвигая их, снижая межмолекулярные водородные связи, что приводит затем к снижению доли сил межмолекулярного взаимодействия в общем вязкостном трении и к уменьшению вязкости полимерного раствора с ростом концентрации паров модифицирующей смеси (кривые 3, 4, 5 на рис. 1).

Однако влияние воздействия обработки полимера парами специфических жидкостей на межмакромолекулярные контакты продолжает проявляться при всех исследованных дозах поглощения сорбата, о чем свидетельствует сравнение кривых 1–5 на рис. 1.

Поскольку диметилсульфоксид обладает высокой электрической проницаемостью, то он, видимо, оказывает достаточно существенное и глубинное влияние на конформационные преобразования макромолекул.

Об этом также свидетельствуют результаты исследования рассматриваемых растворов, полученные авторами методом спектра мутности, основанным на измерении зависимости мутности системы τ от длины волны падающего света λ в определенном интервале длин волн $\Delta\lambda$ [4]. Метод спектра мутности позволяет определить

размеры и число микрогелевых частиц, представляющих из себя ассоциаты с большими размерами, чем макромолекулы полимера, и дает возможность получить дополнительную информацию о структуре и свойствах полимерных растворов и тем самым прогнозировать функциональные характеристики формируемых мембран.

На рис. 3 показано изменение оптических параметров, характеризующих структуру полимерных растворов, от степени набухания порошка ДАЦ. Видно, что повышение степени набухания от нуля до предельно-равновесной величины сопровождается непрерывным монотонным ростом числа микрогелевых частиц и уменьшением их размеров, то есть имеет место дробление макромолекулярных ассоциатов и повышение степени изотропности раствора. Характер зависимостей $N = f_1(\alpha)$ и $r_{\text{МГЧ}} = f_2(\alpha)$ показывает, что наиболее интенсивная дезагрегация МГЧ наблюдается в растворах, приготовленных из порошка ДАЦ с малыми дозами поглощения сорбата.

Растворы, приготовленные из полимера со степенью набухания $> 2\text{--}3\%$, мало отличаются по своей структуре. Это свидетельствует о том, что основные конформационные изменения полимер претерпевает при его модифицировании парами водно-органических смесей, содержащих малые дозы специфических растворителей, активно взаимодействующих с функциональными группами эфиров целлюлозы.

На рис. 4 приведены зависимости абсолютной и относительной (отношения абсолютной массовой концентрации МГЧ к концентрации ДАЦ в растворе) массовых концентраций МГЧ от степени набухания полимера. Первый из этих параметров дает значение общей массы ассоциатов макромолекул, представляющих в структурно-сложном коллоидном полимерном растворе дисперсную фазу, а второй параметр показывает соотношение концентраций МГЧ и полимера в растворе. Как видно, эти зависимости носят более сложный характер, что обусловлено цепным строением макромолекул полимера, наличием в остове его матрицы кристаллических включений, флуктуационным характером конформационных макромолекулярных равновесий. Массовая концентрация МГЧ в модифицированных растворах находится в диапазоне $8 \div 10 \times 10^{-3} \text{ г/дл}$, а их количество от концентрации полимера в растворе не превышает 0,17 %.

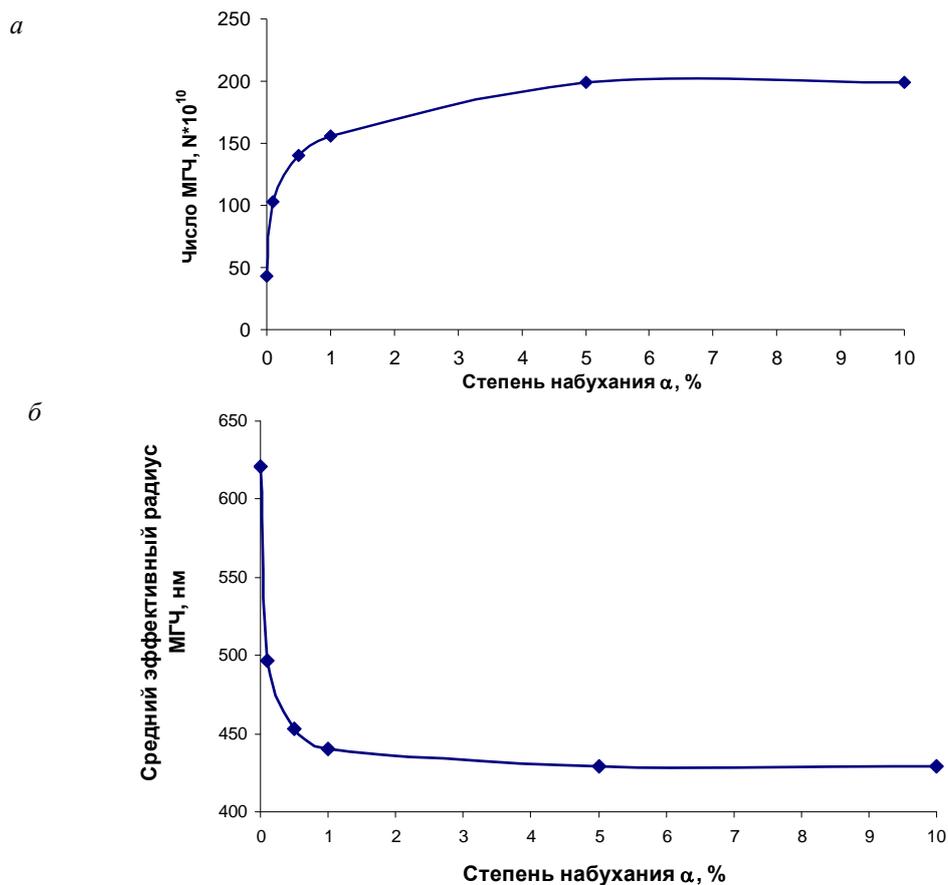


Рис. 3. Зависимости числа МГЧ (*a*) и среднего эффективного радиуса МГЧ (*б*) от степени набухания

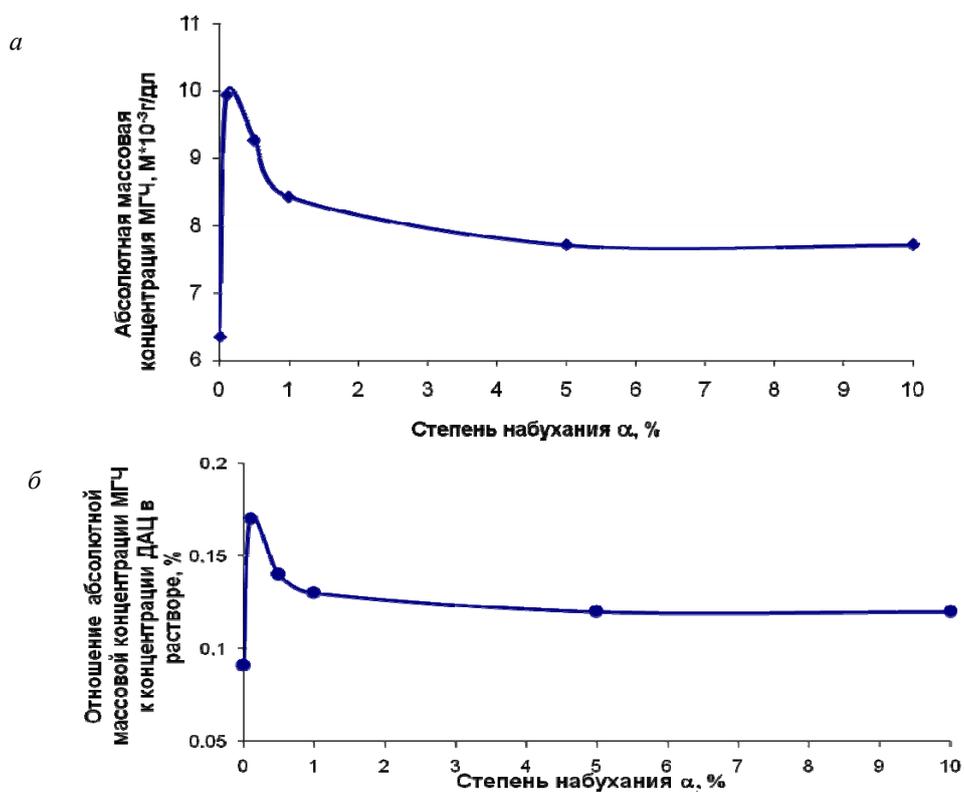


Рис. 4. Зависимости абсолютной массовой концентрации МГЧ (*a*) и отношения абсолютной массовой концентрации МГЧ к концентрации ДАЦ в растворе (*б*) от степени набухания

Таким образом, полимерные растворы, изготовленные из модифицированного ДАЦ, наибольшие изменения реологических и оптических параметров претерпевают при содержании в полимере малых концентраций паров модификатора.

Приведенные выше результаты показывают, что для регулирования структуры и свойств полимерных формовочных растворов и получаемых из них фильтрационных мембран необходимо шире использовать различные физико-химические методы модифицирования исходного полимерного сырья.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Геллер, Б. Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров: учебное пособие для вузов / Б. Э. Геллер. – 2-е изд. – М.: Химия, 1996. – 432 с.
2. Рафиков, С. Р. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений / С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова. – М.: Изд. АН СССР. – 1963. – 334 с.
3. Шиповская, А. Б. Изменение структуры и оптической активности ацетатов целлюлозы под влиянием паров некоторых растворителей / А. Б. Шиповская, Г. Н. Тимофеева // Высокомолекулярные соединения. – 2001. – Т. 43, А № 7. – С. 1237–1244.
4. Кленин, В. И. Высокомолекулярные соединения: учебник для студентов хим. фак. / В. И. Кленин, И. В. Федусенко. – Саратов: Изд. Саратовского гос. ун.-та, 2008. – 440 с.

V. M. Sedelkin, L. N. Potekhina, O. A. Chirkova, A. N. Surkova, D. A. Mashkova

RHEOLOGICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF MOLDING OF POLYMER SOLUTION MADE FROM CELLULOSE DIACETATE, MODIFIED PAIR WATER-ORGANIC MIXTURES

Engels Technological Institute (branch)
of the Saratov State Technical University named after Yuri Gagarin

Abstract. This paper deals with a study of the rheological and optical properties of polymer solutions of cellulose diacetate (DAC) of the pre-modification pairs a mixture of water and dimethyl sulfoxide (DMSO).

Keywords: cellulose diacetate, rheological and optical properties of polymer solutions, microgel particles, semi-permeable membranes.

УДК 675.92.06-036-7:675.92.014

М. В. Рылкова, Г. М. Коваленко, Е. С. Бокова

ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ

Московский государственный университет дизайна и технологии

E-mail: rylkovamarina@yandex.ru

Работа посвящена исследованию свойств волокнисто-пористых материалов на основе нетканых полотен, модифицированных интерполимерными комплексами. Доказано преимущество использования в качестве модифицирующих добавок поликомплексов, полученных в среде глицерин-вода. Нетканые материалы, обработанные поликомплексами вышеуказанного состава, используются в качестве внутренних деталей обуви, одежды и материалов медицинского назначения.

Ключевые слова: композиционные волокнисто-пористые материалы, интерполимерные комплексы

Введение

На протяжении последних лет одним из актуальных направлений науки и техники является получение материалов с заданным комплексом свойств. Таким условиям могут соответствовать только композиционные материалы, свойства которых зависят от свойств элементарных слоев, входящих в композит. Отрасль переработки полимеров не является исключением, так как позволяет создавать широкий спектр материалов, применяемых в различных областях человеческой жизни.

Одними из перспективных полимерных композиционных материалов являются нетканые волокнистые полотна. Области их применения довольно широки. Это разнообразные материалы технического назначения, обивочные материалы, геотекстиль, а также огромный перечень материалов медицинского и санитарно-гигиенического назначения. Такое многообразие областей применения нетканых полотен обусловлено наличием у них уникальной структуры и комплекса свойств. В их состав могут входить волокна на основе различных по

своему химическому составу полимеров, при этом сами волокна могут иметь разное строение, форму, извитость и т. д. [1].

Нетканые материалы медицинского и санитарно-гигиенического назначения применяются в условиях циклической влажностной, температурной и механической нагрузки. Поэтому чрезвычайно важными для них являются высокие гигиенические, а также физико-механические свойства. Достичь требуемого комплекса свойств волокнисто-пористых нетканых материалов можно за счет изменения состава их смесок, температурной обработки, а также направленной модификации. К числу современных модифицирующих добавок относятся интерполимерные комплексы (ИПК) на основе поликарбоновых кислот и неионогенных полимеров.

Интерполимерные комплексы представляют собой уникальные соединения, обладающие сверхвысокой транспортной активностью по отношению к парам воды. Это является следствием химической природы основных комплексообразующих полимеров, а также структуры самих поликомплексов, в которой имеет место чередование комплементарно сочлененных и разобщенных звеньев в виде «петель» и «хвостов». Меняя соотношение упорядоченных и дефектных участков, можно регулировать свойства интерполимерных соединений [2].

Поликомплексы получают путем простого смешения водных растворов комплексообразующих полимеров с последующим изменением рН среды. Однако в последнее время наметилась тенденция и интерес к процессам комплексообразования в смешанных растворителях. В качестве таких примеров можно привести использование смеси воды с диметилформамидом (ДМФА), диметилсульфоксидом (ДМСО), низшими и высшими алифатическими спиртами. Интерполимерные комплексы, полученные в водно-органической среде, обладают лучшей сорбционной активностью по отношению к парам воды по сравнению с комплексами, полученными в воде, а также удовлетворительными эластомерными свойствами, что позволяет использовать их в качестве модифицирующих добавок при создании полимерных композиционных материалов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве основных объектов исследования в работе использованы иглопробивные нетканые композиционные материалы на основе полиэфирных (ПЭ) (ТУ 6-13-0204077-95-91,

Могилевского комбината «Химволокно», Беларусь) и бикомпонентных волокон (БКВ) структуры «ядро» (полиэфир) – «оболочка» (полипропилен) (фирмы «Samsung», Республика Корея) в соотношении 80:20 и 50:50. В качестве модифицирующих добавок – композиции на основе интерполимерных комплексов полиакриловой кислоты (ПАК), поливинилового спирта (ПВС) и полиэтиленгликоля (ПЭГ), полученные в водной среде и в смеси воды с глицерином и бутанолом в соотношении 20:80.

Определение разрывной нагрузки и удлинения при разрыве нетканых композиционных материалов проводили по стандартной методике согласно ГОСТ 15902.3-79 «Полотна текстильные нетканые». Предел прочности при растяжении пленок интерполимерных комплексов в МПа определяли на динамометре «Поляни» с автоматической записью результатов. Определение сорбционных свойств композиционных материалов на основе нетканых полотен, модифицированных интерполимерными комплексами, по отношению к парам воды проводили на вакуумной адсорбционной установке с кварцевыми пружинными весами [4]. В работе также были использованы стандартные методы исследования: гигроскопичности и влагоотдачи, % по ГОСТ 8971-78, паропроницаемости, мг/см²·ч по ГОСТ 22900-78.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Среди многообразия способов модификации нетканых полотен композициями на основе ИПК предпочтительным является метод пропитки [5]. В этом случае нетканые полотна обрабатываются раствором, содержащим все комплексообразующие вещества, с последующим подкислением среды до рН критического (как правило, 1,5–2) – достаточного для образования стабильных ИПК в структуре нетканого полотна. Однако метод пропитки затруднен для поликомплексов, полученных в водной среде, так как у них переход через рН критическое, из растворной формы в гелиевую, достаточно резкий. Для поликомплексов, полученных в смешанных растворителях, этот переход, как правило, более плавный, что позволяет использовать их в виде растворов для пропитки нетканых материалов на стандартных технологических линиях.

В работе проводили пропитку нетканых полотен растворам ИПК ПАК-ПВС и ПАК-ПЭГ, полученных в воде, а также водно-глицериновой и водно-бутанольной средах, с последую-

щей обработкой пропитанных полотен 2N раствором соляной кислоты, промывкой и сушкой.

Исходя из возможных областей применения волокнисто-пористых композиционных материалов, в частности, для изделий санитарно-гигиенического назначения, очевидно, что такие материалы должны обладать высокой сорбци-

онной емкостью по отношению к парам воды. На рис. 1 видно, что наибольшие показатели сорбционной емкости характерны для образцов нетканых материалов на основе смеси полиэфирных и бикомпонентных волокон (50:50), модифицированных ИПК ПАК-ПВС и ПАК-ПЭГ, образованных в среде глицерин-вода.

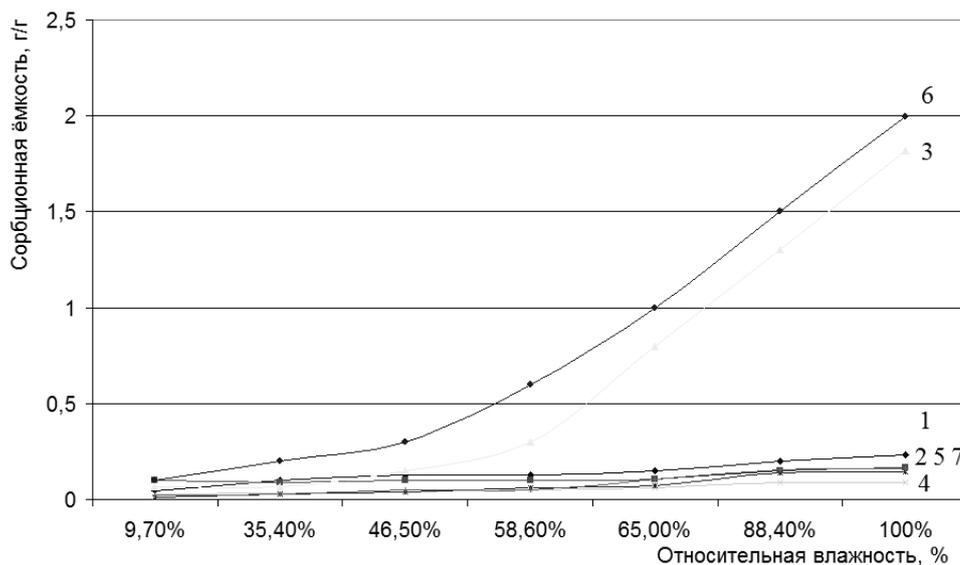


Рис. 1. Изотерма сорбции водяных паров нетканым материалом на основе смеси ПЭ и БКВ (50:50), модифицированного ИПК ПАК-ПЭГ (кр. 1, 2, 3) и ПАК-ПВС (кр. 4, 5, 6). Среда комплексообразования: 1, 4 – вода; 2, 5 – бутанол (20) – вода (80); 3, 6 – глицерин (20) – вода (80); 7 – немодифицированный нетканый материал

Существенную разницу в значениях сорбционной емкости для нетканых материалов, обработанных ИПК, полученных в водной и в спирто-водной среде, можно объяснить наличием в структуре последних большого количества дефектов, позволяющих изменять объем поликомплексов в сотни и тысячи раз, и, как следствие, увеличивать гидрофильность композиционных материалов.

Перенос водяных паров через нетканые материалы носит фазовый характер или характер установившегося потока. Композиционные нетканые материалы, модифицированные ИПК, обладают удовлетворительными значениями паропроницаемости (рис. 2) и достаточно высокими показателями гигроскопичности (рис. 3) и влагоотдачи (рис. 4)

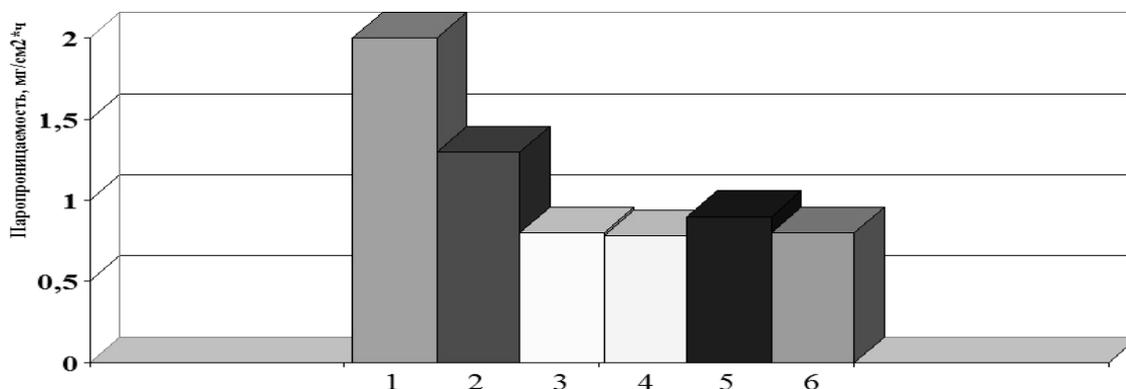


Рис. 2. Влияние ИПК ПАК-ПЭГ (кр. 1, 2, 3) и ПАК-ПВС (кр. 4, 5, 6) на паропроницаемость нетканого материала на основе смеси ПЭ-БКВ (50:50). Среда комплексообразования: 1, 4 – вода; 2, 5 – бутанол (20) – вода (80); 3, 6 – глицерин (20) – вода (80)

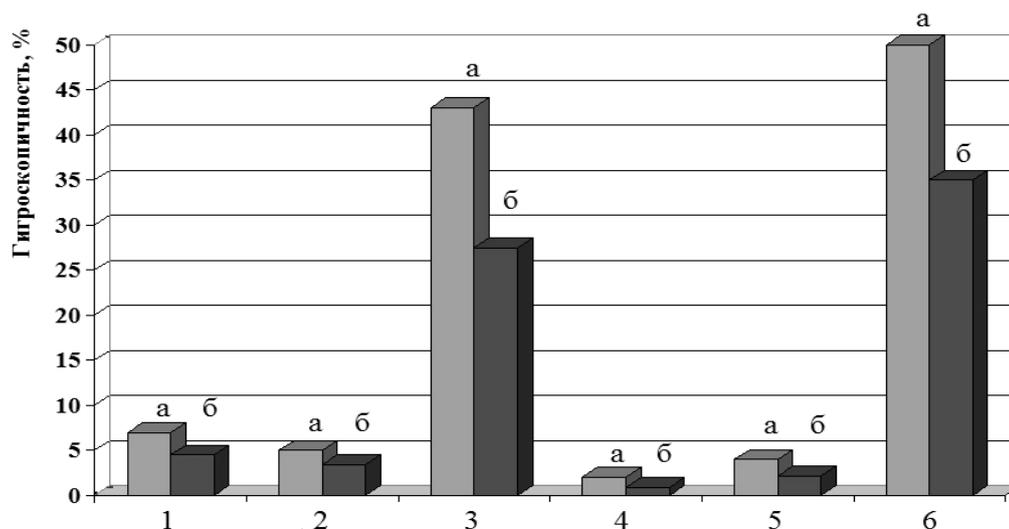


Рис. 3. Влияние ИПК ПАК-ПЭГ (д. 1, 2, 3) и ПАК-ПВС (д. 4, 5, 6) на гигроскопичность (а) нетканого материала на основе смеси ПЭ-БКВ (50:50) и гигроскопичность после 12 часов выдержки материала в воде (б). Среда комплексообразования: 1, 4 – вода; 2, 5 – бутанол (20) – вода (80); 3, 6 – глицерин (20) – вода (80)

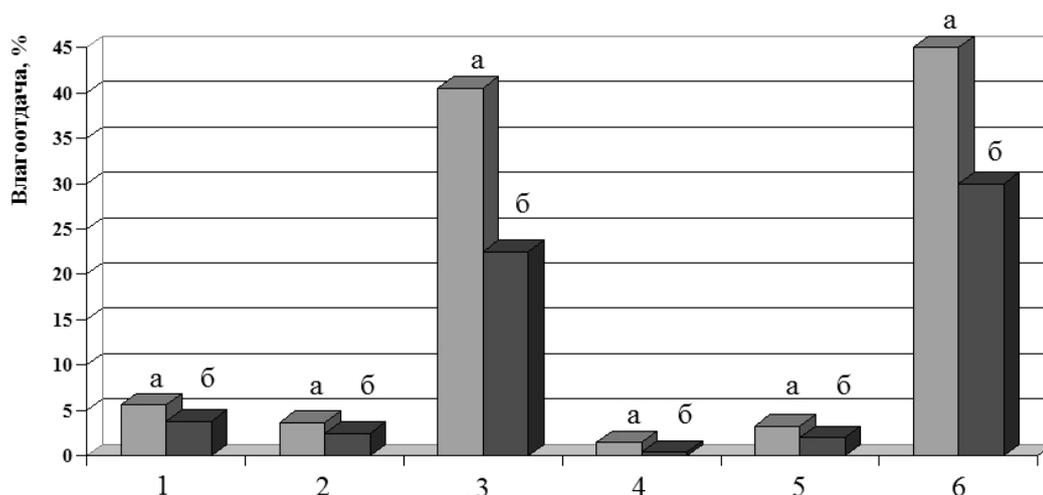


Рис. 4. Влияние ИПК ПАК-ПЭГ (д. 1, 2, 3) и ПАК-ПВС (д. 4, 5, 6) на влагоотдачу (а) нетканого материала на основе смеси ПЭ-БКВ (50:50) и влагоотдачу после 12 часов выдержки материала в воде (б). Среда комплексообразования: 1, 4 – вода; 2, 5 – бутанол (20) – вода (80); 3, 6 – глицерин (20) – вода (80)

Увеличение показателей гигроскопичности при изменении среды комплексообразования можно объяснить высокой сорбционной активностью ИПК, полученных в среде глицерин-вода. Такие поликомплексы поглощают влагу как дефектными участками в макромолекулярной цепи, так и за счет глицерина, который входит в состав поликомплексов такого типа, способствуя увеличению дефектности цепи [6].

Дефектность ИПК позволяет сорбировать влагу, но также способствует ее отдаче во внешнюю среду. После промывки нетканых полотен в воде в течение 12 часов, а затем повто-

рении эксперимента гигроскопичность и влагоотдача снизились на 10 %, что некритично, так как материалы санитарного назначения, как правило, являются изделиями одноразового использования.

В процессе эксплуатации композиционные материалы подвергаются силовым и деформационным нагрузкам. В работе установлено (рис. 5), что модификация нетканых полотен интерполимерными комплексами на основе ИПК ПАК-ПВС и ПАК-ПЭГ, полученными в среде глицерин – вода, повышают показатели физико-механических свойств волокнистых полотен.

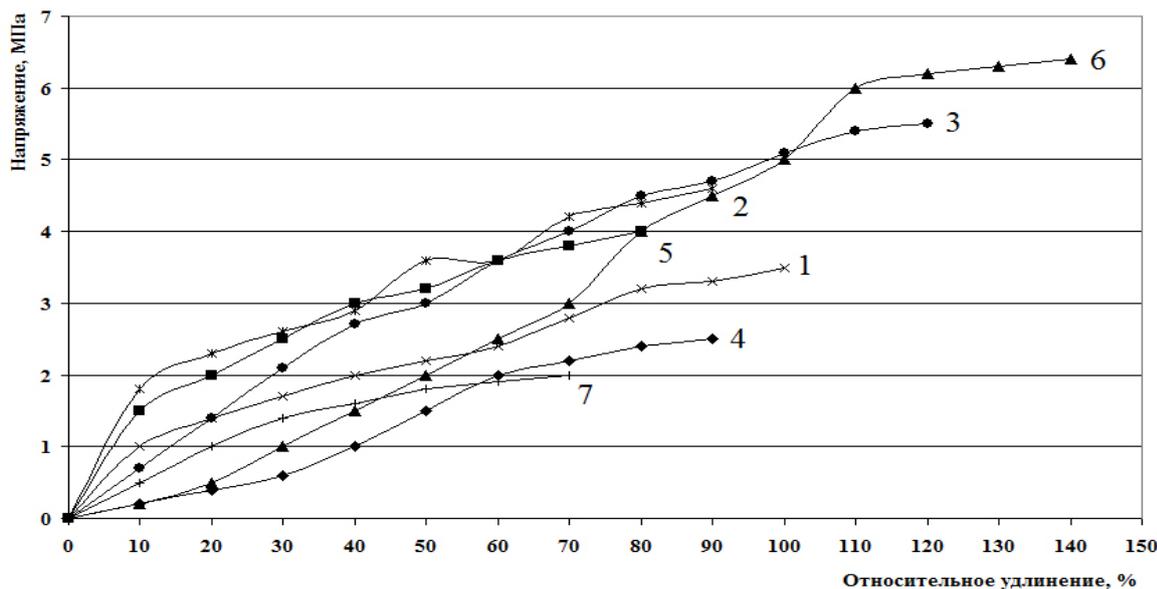


Рис. 5. Деформационно-прочностные свойства нетканого композиционного материала на основе смеси ПЭ-БКВ (50:50), модифицированного ИПК ПАК – ПЭГ (кр. 1, 2, 3) и ПАК-ПВС (кр. 4, 5, 6). Среда комплексобразования: 1, 4 – вода; 2, 5 – бутанол (20) – вода (80); 3, 6 – глицерин (20) – вода (80); 7 – немодифицированный нетканый материал

Выводы

Показана возможность использования интерполимерных комплексов ПАК-ПВС и ПАК-ПЭГ, полученных в смешанных растворителях, в качестве модифицирующих добавок для нетканых материалов. Установлено, что применение спирто-водных сред комплексобразования позволяет повысить сорбционную активность нетканых волокнистых композитов по отношению к парам воды до 2 г/г, по сравнению с материалами, обработанными комплексами, полученными в водной среде. Модификация нетканых полотен поликомплексными ПАК-ПВС и ПАК-ПЭГ, полученными в среде глицерин-вода, улучшает их гигроскопичность до 50 %, влагоотдачу – до 45 %, паропроницаемость – до 2г/см²·ч. При этом композиционные материалы обладают высокими показателями физико-механических свойств: разрывной нагрузкой порядка 7 МПа и относительным удлинением при разрыве – 140 %.

Импрегнирование нетканых основ ИПК предложенного состава позволяет получать композиционные волокнисто-пористые материалы на

стандартных технологических линиях методом пропитки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дедов, А. В. Влияние состава нетканого материала на его сорбционные характеристики / А. В. Дедов // Химические волокна. – 2004. – № 3. – С. 21–22.
2. Кабанов, В. А. Комплексобразование между элементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах / В. А. Кабанов, И. М. Паписов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1979. – Т. 21, № 2. – С. 243–287.
3. Копылов, А. И. О критерии анизотропии деформационных свойств искусственных кож / А. И. Копылов, Г. П. Андрианова, А. В. Андрианов // Кожевенно-обувная промышленность. – 1984. – № 1. – С. 41–43.
4. Воюцкий С. С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров / С. С. Воюцкий. – М.: Химия, 1969. – 366 с.
5. Бокова, Е. С. Физико-химические основы и технология модификации растворов полимеров в производстве волокнисто-пористых материалов : дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.06 : защищена 2007 / Е. С. Бокова. – М., 2007. – 467 с.
6. Bokova, E. S. Regulation of properties of nonwoven cloths interpolymer complexes / E. S. Bokova, G. M. Kovalenko // Innovations in Clothes and Footwear. Monograph. Poland, Radom. – 2010. – P. 423–429.

M. V. Rylkova, G. M. Kovalenko, E. S. Bokova

FIBROUS-POROUS COMPOSITE MATERIALS MODIFIED BY INTERPOLYMER COMPLEXES

Moscow State University of Design and Technology

Abstract. Paper investigates the properties of fiber-porous materials based on nonwoven modified interpolymer complexes. Demonstrated the advantage of using as modifying additives polycomplexes derived glycerin-water environment. Nonwovens treated polycomplexes above composition, used as internal parts of shoes, clothing and medical supplies.

Keywords: composite fiber-porous materials, interpolymer complexes.

УДК 620.22; 691

Н. А. Рахимова, А. И. Рахимов, А. Ю. Марышев, В. Ф. Желтобрюхов

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ
ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В *o*-КСИЛОЛЕ

Волгоградский государственный технический университет

E- mail: organic@vstu.ru

В работе показано, что проведение реакции окисления изотактического полипропилена в *o*-ксилоле при 140 °С в условиях инициирования процесса радикальными продуктами окисления кумола приводит к образованию функционализированного полимера, имеющего в структуре первичные и вторичные гидроксильные группы.

Ключевые слова: изотактический полипропилен, *o*-ксилол, окисление, функционализированный полипропилен.

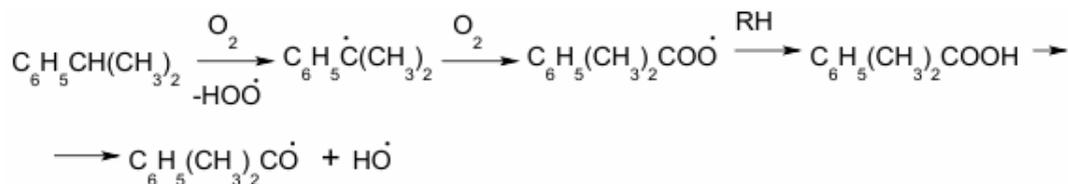
Введение функциональных групп в макромолекулу изотактического полипропилена является актуальной задачей, поскольку позволяет расширить комплекс физико-химических свойств и направления применения полимера.

Одним из методов функционализации полипропилена является процесс окисления кислородом воздуха в среде ароматических углеводородов.

Ранее [1] было показано, что *o*-ксилол в ус-

ловиях жидкофазного окисления кислородом воздуха образует гидропероксид со значительно меньшей скоростью (в 1,7 раза), чем *n*-ксилол. В связи с этим *o*-ксилол является более удобным растворителем для окислительной функционализации полипропилена [2].

Авторами изучено окисление изотактического полипропилена (ИПП) в *o*-ксилоле в условиях инициирования процесса радикальными продуктами окисления кумола [3]:



Введение кумола (0,5 % массовых) в *o*-ксилол и проведение процесса окисления при 140 °С, расходе воздуха 0,4 л/ мин·кг позволяет получить полипропилен с гидроксильными и карбонильными группами [4; 5], а также содержащего двойные >C=C<- связи, что свидетельствует о протекании процесса деструкции полимера. На спектре ЯМР ¹H модифицированного ИПП присутствует химический сдвиг в области 5,1 м.д., что соответствует колебанию первичной и вторичной гидроксильных групп. А отсутствие химического сдвига в области 3,5 м.д. свидетельствует об отсутствии третичных спиртовых групп. Это объясняется тем, что в начале окисления образуются первичные, вторичные, третичные гидроксильные группы, а в ходе реакции при повышенной температуре третичные спиртовые группы разрушаются, что приводит к более медленно

му росту накопления ОН- групп в модифицированном полимере (рис. 1).

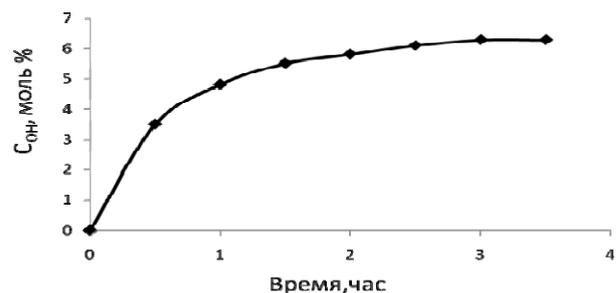
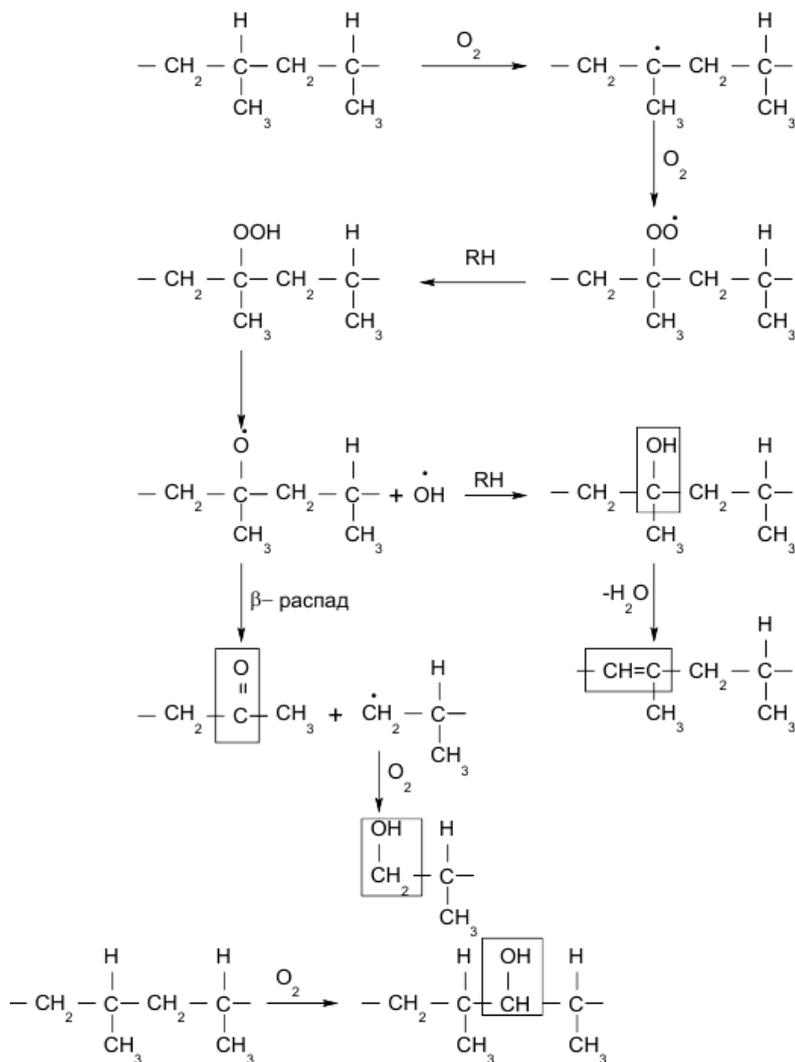


Рис. 1. Накопление ОН- групп в модифицированном полипропилене

Исходя из проведенного качественного и количественного анализа состава модифицированного полимера, схему реакции окисления изотактического полипропилена можно представить следующим образом:



Реакция окисления полипропилена сопровождается деструкцией молекулярных цепей со снижением средневязкостной молекулярной массы, что характерно и в случае окисления ИПП (рис. 2, а), и температуры плавления (рис. 2, б); причем наиболее интенсивное снижение наблюдается при окислении свыше 1,5 часов.

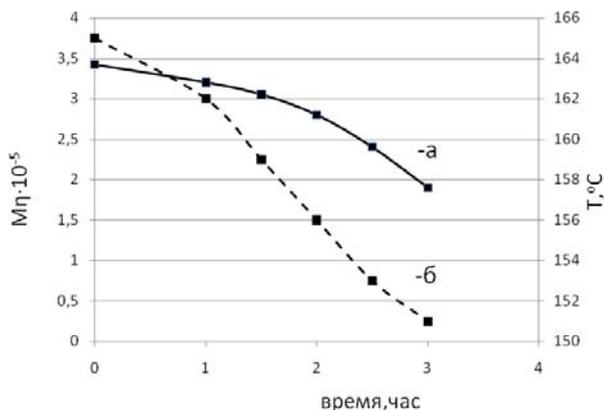


Рис. 2. Изменения средневязкостной молекулярной массы (а) и температуры плавления (б) в процессе модификации полимера

Реакционная способность гидроксильной группы модифицированного полипропилена была доказана авторами ранее [6] по реакции с полиизоцианатом, что позволило использовать окисленный изотактический полипропилен в качестве активного модификатора композиционных материалов [7–9].

Таким образом, полученный в ходе реакции окисления функционализированный изотактический полипропилен содержит в структуре реакционноспособные первичные и вторичные гидроксильные и карбонильные группы, а также двойные >C=C<-связи и имеет пониженную молекулярную массу и температуру плавления.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимов, А. И. Особенности жидкофазного окисления *o*-, *p*-ксилолов в присутствии соединений с реакционноспособными СН-группами / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 57–59.

2. Рахимов, А. И. Окислительная деструкция полипропилена в ароматических углеводородах / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 92–94.

3. Рахимов, А. И. Химия и технология органических перекисных соединений / А. И. Рахимов. – М.: Химия, 1979. – С. 392.

4. Денисов, Е. Т. Радикальные реакции в твердой фазе и механизм окисления карбоцепных полимеров / Е. Т. Денисов // Успехи химии. – 1978. – Т. XLVII, вып. 6. – С. 1090–1118.

5. Нехорошев, В. П. Окисленный атактический полипропилен: получение, свойства и применение / В. П. Нехорошев [и др.] // ЖПХ. – 2000. – Т. 73. – Вып. 6. – С. 996–999.

6. Рахимова, Н. А. Особенности формирования композиционных материалов на основе окисленного полипропилена и полиизоцианата / Н. А. Рахимова [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элемен-

тоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 88–91.

7. Рахимов, А. И. Строительные покрытия на основе отходов полипропилена / А. И. Рахимов, А. Ю. Марышев, Н. А. Рахимова, М. А. Марышева, Д. В. Азаров // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 10). – С. 57–59.

8. Рахимов, А. И. Композиции на основе арилированного гидроксилсодержащего бутадиен-изопренового олигомера ПДИ-1К / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 117–120.

9. Нехорошева, А. В. Научные основы методов и средств безопасной утилизации отходов производства изотактического полипропилена: автореф. дис. ... д-ра тех. наук: 25.00.36/А. В. Нехорошева. – СПб., 2009. – 30 с.

N. A. Rakhimova, A. I. Rakhimov, A. Y. Maryshev, V. F. Zheltobrukhov

FEATURES OXIDATIVE FUNCTIONALIZATION OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE IN *o*-XYLENE

Volgograd State Technical University

Abstract. It is shown that the conduct of the oxidation of isotactic polypropylene in *o*-xylene at 140 °C in the initiation process of radical products of cumene oxidation leads to the formation of a functionalized polymer having the structure of primary and secondary hydroxyl groups.

Keywords: isotactic polypropylene, *o*-xylene, the oxidation, functionalized polypropylene.

УДК 547.26'122.05

*Н. А. Рахимова, А. И. Рахимов, Э. В. Петросян, В. С. Авилова,
А. Ю. Марышев, В. Ф. Желтобрюхов*

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИФТОРАЛКИЛИРОВАННОГО ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННОГО ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

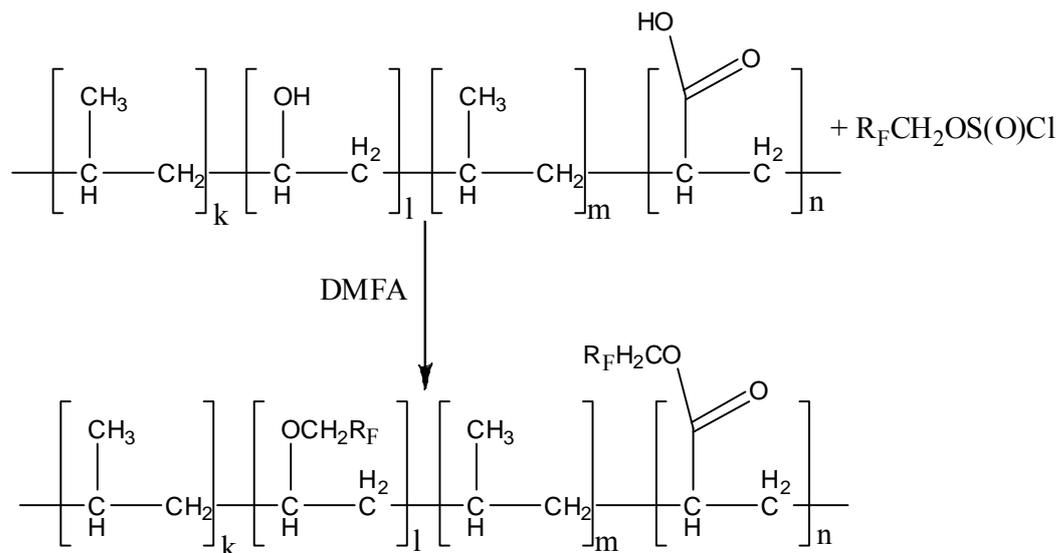
Показано, что полифторалкилирование поверхности мелкодисперсных частиц окисленного полипропилена (250 мкм) октафторпентилхлорсульфитом приводит к введению по НО- и НООС-группам октафторпентильного заместителя, что способствует образованию частиц более сферической формы.

Ключевые слова: изотактический полипропилен, полифторалкилирование, форма частиц.

Для придания комплекса специфических свойств полипропилену произведено полифторалкилирование окисленного полимера. Ранее показано, что жидкофазное окисление изотактического полипропилена (ИПП) в ароматических углеводородах сопровождается деструкцией макромолекулы и образованием функ-

циональных групп (обнаружены гидроксильные и карбоксильные группы) [1; 2].

Авторами по ранее разработанному методу для карбоксил- и гидроксилсодержащих соединений [3–13] проведена обработка функционально замещенного ИПП октафторпентилхлорсульфохлоритом по схеме:



Обработку полимера проводили следующим образом. Частицы ИПП суспендировались в хлороформе при комнатной температуре, далее раствор охлаждался до -10(-5) °С и затем в присутствии катализатора диметилформамида смешивался с раствором октафторпентилхлорсульфата в хлороформе. При нагревании до 40 °С реакционная масса выдерживалась в течение 1 ч. После чего полученный полифторалкилированный полипропилен (ПФАИПП) промывали свежей порцией хлороформа и сушили при комнатной температуре.

Содержание фтора в ПФАИПП определено методом сжигания вещества с последующим потенциометрическим титрованием с использованием фторсеребряного электрода и равно

15 %. Анализ ИК-Фурье спектров исходного окисленного ИПП (рис. 1) и ПФАИПП (рис. 2) показывает, что полоса поглощения в области 1708 см⁻¹ в ИПП смещается в образце ПФАИПП в область больших волновых чисел (ν=1713 см⁻¹). Кроме того, появилась в образце ПФАИПП новая полоса поглощения около 1218 см⁻¹, возникновение которой связывают обычно с колебаниями группы С-О-С – простых эфиров. В то же время практически исчезает поглощение в области валентных колебаний НО-группы (область 3400–3600 см⁻¹), как показывает сравнение Фурье-спектров исходного (ИПП) и полифторалкилированного (ПФАИПП). Это объяснимо участием этих групп в процессе полифторалкилирования.

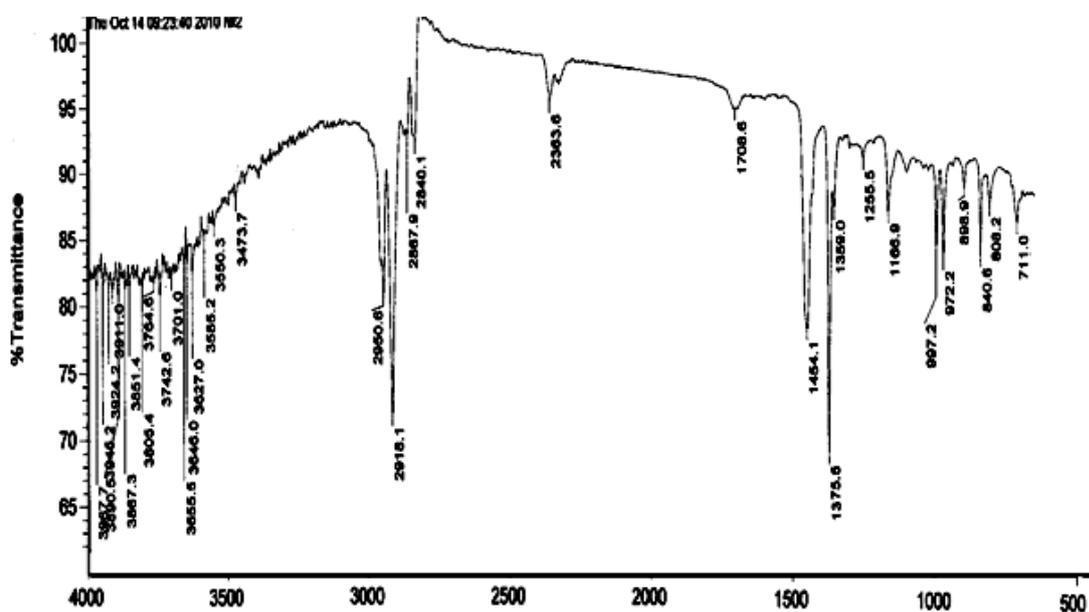


Рис. 1. ИК-спектр окисленного ИПП

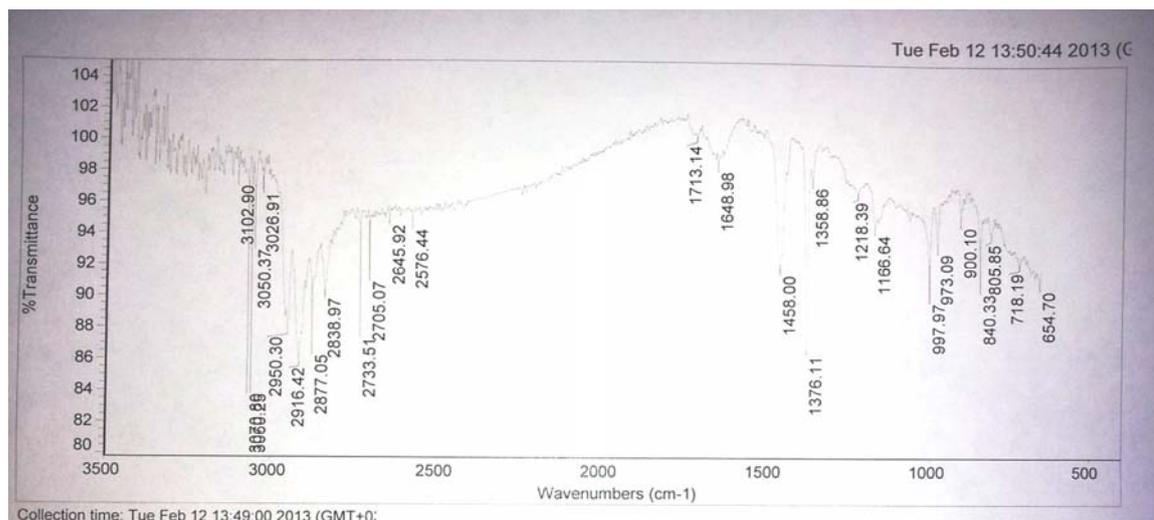


Рис. 2. ИК-спектр ПФАИПП

Структурные особенности ПФАИПП изучены методом электронной микроскопии (рис. 3). Как видно из сравнения фотографий поверхности окисленного ИПП и полифторалкилированного ПФАИПП, значительно меняется характер поверхности частиц. Неоднородность частиц в образце исходного ИПП, их разнообразие форм переходит в более однородную сфе-

рическую структуру с размерами 100 мкм. Это объясняется тем, что в исходном ИПП имеет место ассоциативное взаимодействие полярных НО- и НООС-групп. В полифторалкилированном ПФАИПП такие межмолекулярные взаимодействия отсутствуют и частицы приобретают однородную сферическую структуру.

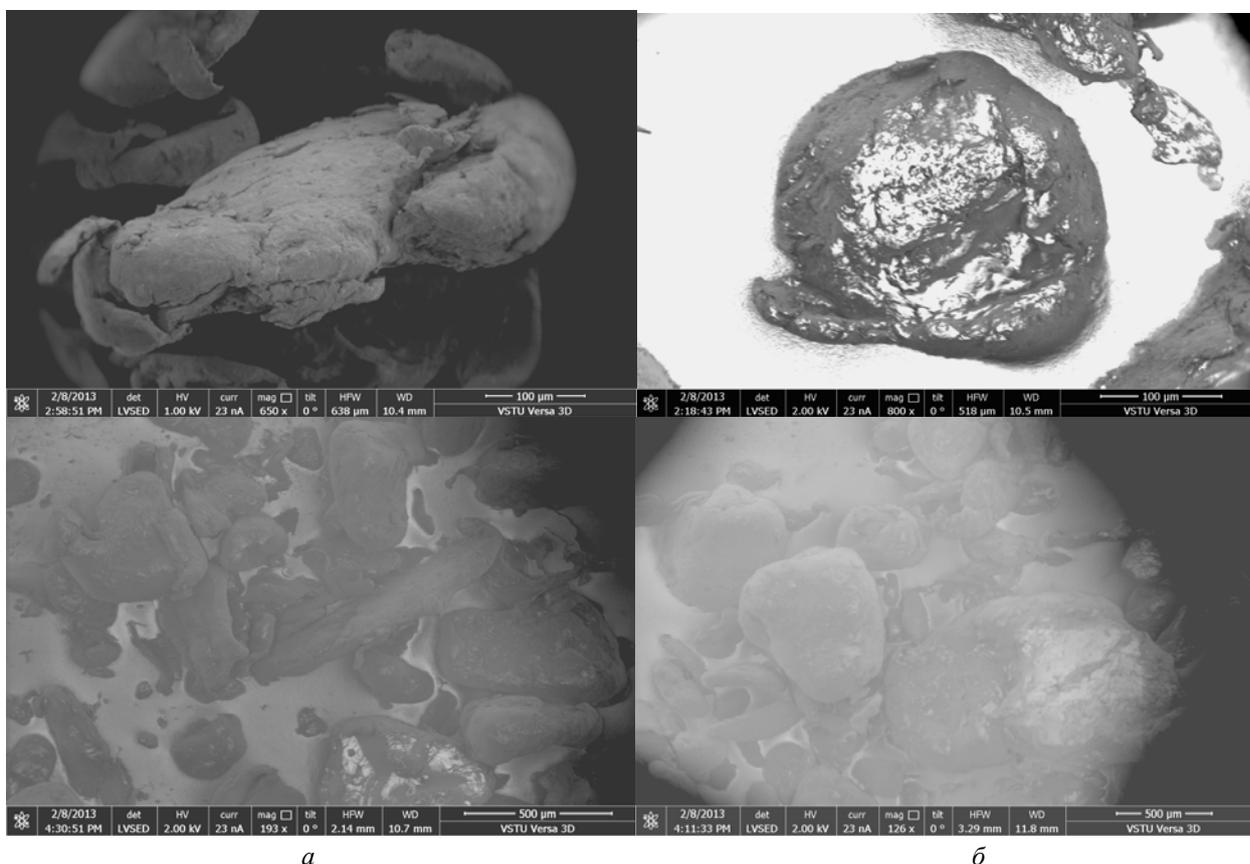


Рис. 3. Фотографии поверхности окисленного (а) ИПП и полифторалкилированного (б) ПФАИПП

Таким образом, полифторалкилирование окисленного изотактического полипропилена по НООС- и НО- группам оказывает влияние на структуру поверхности и способствует образованию сферической формы частиц.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимов, А. И. Окислительная деструкция полипропилена в ароматических углеводородах / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 92–94.
2. Рахимов, А. И. Особенности жидкофазного окисления *o*-, *n*-ксилолов в присутствии соединений с реакционноспособными СН-группами / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5(92) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 57–59.
3. Рахимов, А. И. Полифторированный сополимер акриламида с акрилатом натрия. Получение и свойства. / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5(92) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 57–59.
4. Рахимов, А. И. Синтез и свойства полифторалкилхлорсульфитов / А. И. Рахимов, О. В. Вострикова // Соединения фтора. Химия, технология, применение: сб. науч. тр. (юбилейный выпуск) / РНЦ «Прикладная химия». – СПб., 2009. – С. 314–321.
5. Рахимов, А. И. Полифторалкилирование производных адамантана / А. И. Рахимов, О. В. Вострикова // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 44–46.
6. Рахимов, А. И. Выделение, идентификация и полифторалкоголиз олигомеров из отходов производства полиакриламида / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 97–98.
7. Рахимов, А. И. Синтез аллиловых эфиров полифторированных спиртов / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, До Зыонг Фьонг Тхао // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 47–48.
8. Рахимов, А. И. Новая реакция полифторированных спиртов с тионилхлоридом / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко // Фторные заметки (Fluorine notes). – 2011. – № 3.
9. Рахимов, А. И. Реакции карбоксилсодержащих соединений и их солей с полифторалкилсульфитами / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(50) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 30–32.
10. Рахимов, А. И. Новый каталитический метод синтеза полифторалкилхлорсульфитов / А. И. Рахимов, А. В. Налесная, Р. Г. Федун, О. В. Вострикова // Журнал общей химии. – 2004. – Т. 74. – Вып. 5. – С. 868–869.
11. Сторожакова, Н. А. Синтез полифторалкиловых эфиров олигомеров ϵ -аминокапроновой кислоты / Н. А. Сторожакова, А. И. Рахимов, А. В. Налесная // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5(31) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 4). – С. 39–52.
12. Зенин, С. В. Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды / С. В. Зенин, П. В. Тяглов // Журнал физ. химии. – 1994. – Т. 68. – № 4. – С. 656.
13. Рахимов, А. И. Влияние полифторалкильных групп в сополимере акриламид-акрилат натрия на свойства его низкоконцентрированных водных растворов / А. И. Рахимов, Д. А. Вершинин, А. В. Мирошниченко, О. С. Рахимова // Фторные заметки (Fluorine notes). – 2011. – № 4.

N. A. Rakhimov, A. I. Rakhimov, E. V. Petrosyan, V. S. Avilova, A. U. Maryshev, V. F. Zheltobrukov

STRUCTURAL FEATURES OF FUNCTIONALLY POLIFLUOROALKYLATED ISOTACTIC POLYPROPYLENE

Volgograd State Technical University

Abstract: It is shown that polifluoroalkylation surface of oxidation polypropylene particles (250 mkm) by octafluoropentyl chlorosulfite lead to introduction of octafluoropentyl groups. This is lead to formation of spherical structure of particles.

Keywords: isotactycal polypropylene, polifluoroalkylation, particle shape.

УДК 531.391.1:532.5.011

С. В. Лапшина

АНАЛИЗ ДЕФОРМАЦИИ ВОЛОКНИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

E-mail: vtm@volpi.ru

В работе рассматривается переработка волокнонаполненных материалов на смесительном оборудовании.

Ключевые слова: композиционные материалы, полимерные материалы, волокнонаполненные композитные материалы, чистый сдвиг.

Большое распространение в зарубежных и отечественных производствах имеют полимер-

ные материалы, наполненные армирующими короткими волокнами различной природы (по-

лиамидные, стеклянные, хлопковые, углеродные, борные, металлические). В основе их широкого применения лежит возможность направленного регулирования свойств материала – температур переработки, прочности и модулей. Кроме того, использование волокон позволяет получить анизотропию физико-механических свойств в материале, что открывает возможность создавать полимерные изделия оптимальной конструкции и повысить срок их эксплуатации.

Стремление к предельно достижимой однородности композитов при перемешивании нивелирует преимущества волокон как анизотропных наполнителей вследствие значительного их разрушения. Разрушение волокон имеет место на всех видах смесительного оборудования, реализующего сдвиговые деформации. При получении и переработке композиционных полимерных материалов не только происходит усложнение процессов, протекающих в рабочих полостях оборудования и при переработке чистых (не наполненных) полимеров. Появляются новые дополнительные процессы, такие как смешение расплава полимера с твердым наполнителем, разрушение волокнистых наполнителей, ориентация наполнителя, образование пристенного слоя и другие.

Одной из проблем получения хаотически армированных полимерных композиций является перемешивание волокон с полимерной матрицей на перерабатывающем оборудовании. В процессе перемешивания волокна подвергаются разрушению, то есть фактическая их длина в композите отличается от начальной длины перед переработкой [1; 2; 3; 4]. Это снижает прочность изделий. Кроме того, отсутствует теоретическое объяснение «каландрового эффекта», который проявляется в анизотропии прочностных свойств хаотически армированных полимерных композиций.

В данной работе поставлена задача движения плоской гибкой нити в деформируемой матрице и приведены некоторые результаты анализа.

В общем случае поле скоростей в смесителях трехмерно, но для выяснения основных закономерностей (эволюции формы и натяжения) следует рассмотреть двумерное течение [5].

Рассматривается идеально гибкая нить в деформируемой вязкой жидкости. Так как такая нить не оказывает сопротивления на изгиб, то единственная внутренняя сила есть сила натяжения N , действующая по направлению касательной к оси нити.

Силы инерции и собственного веса пренебрежимо малы в сравнении с осевым натяжением. Нить не соприкасается с другими нитями. Со стороны деформируемой вязкой жидкости на нить действует сила трения. Упругие деформации, связанные с растяжением или сжатием нити, не учитываются. На нити отсутствуют участки большой (или бесконечной) кривизны. Течение ламинарное, изотермическое. Ось нити остается плоской кривой.

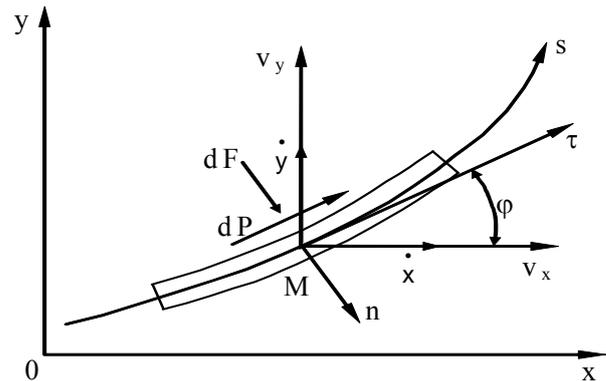


Схема сил

В декартовых координатах xOy конфигурация оси нити в параметрической форме описывается функциями $x(s), y(s)$, где s -координата, отсчитываемая вдоль оси нити. Нить лежит в плоскости xOy как показано на рисунке. На элемент нити ds , со стороны жидкости действует сила трения, проекция которой на нормаль dF , а на касательную dP . Угол между горизонтальным направлением, которое принимается за направление оси x , и касательной к оси нити следует обозначить φ . Уравнения равновесия плоской гибкой нити, дополненные условием ее нерастяжимости, имеют вид [6]:

$$dN + dP = 0, \quad (1)$$

$$F' - Ny''/x' = 0 \quad (2)$$

$$x'^2 + y'^2 = 1. \quad (3)$$

Здесь штрих означает производную по s .

Уравнения эволюции формы плоской нити получаются путем учета в (1), (2) зависимости силы трения от скорости жидкости и нити. В безынерционном приближении изменение силы трения, обусловленное деформацией жидкости, вызовет синхронное изменение конфигурации нити и натяжения.

Предлагается рассмотреть составляющие силы трения, действующие со стороны жидкости

на нить. Предполагается, что нить смачивается жидкостью и выполняется условие прилипания. У поверхности движущейся нити существует трехмерный пограничный слой. Но в силу линейности уравнений Стокса движение в пограничном слое можно рассматривать как наложение двух движений: поперечного и продольного обтекания нити. Минимальный радиус кривизны значительно больше диаметра нити.

Сила трения при поперечном обтекании бесконечного цилиндра определяется формулой Ламба [7]:

$$dF = B_n \Delta v_n ds, \quad (4)$$

где $e_n = 4\pi\mu/\ln(7,4/Re)$, $Re = (v(d\rho/\mu) -$ число Рейнольдса, $\mu -$ вязкость жидкости, $d -$ диаметр нити, $\rho -$ плотность жидкости, $\Delta v_n -$ относительная скорость поперечного обтекания, $\langle v \rangle -$ характерная скорость.

При перемешивании систем, наполненных волокнами, течение жидкости вокруг отдельного волокна топологически ограничено гидродинамическим влиянием соседних волокон, которые вокруг волокна образуют подобие трубки. Поэтому в первом приближении рассматривается нить, аксиально движущаяся в цилиндрической трубке, заполненной вязкой жидкостью (осесимметричное течение Куэтта). Радиус условной трубки $\langle r \rangle$ определяется средним расстоянием между волокнами и связан с их объемной концентрацией $\langle c \rangle$ как $\langle r \rangle = d/2,1\sqrt{\langle c \rangle}$. В этом случае сила трения, действующая на поверхность нити, определяется [7]:

$$dP = A_\tau \Delta v_\tau ds, \quad (5)$$

$$\text{где } A_\tau = \pi d \mu / \left[(r \ln(2(r/d))) \right] = \\ = 2,1\pi\mu\sqrt{\langle c \rangle} / \ln(0,952/\sqrt{\langle c \rangle}),$$

$\Delta v_\tau -$ относительная скорость продольного обтекания нити жидкостью.

Стационарное плоское поле скоростей жидкости характеризуется компонентами $v_x(x, y)$, $v_y(x, y)$.

Сила вязкого трения обусловлена некоторым отставанием нити от движущейся окружающей жидкости. Например, в направлении оси x скорость жидкости v_x превышает скорость нити \dot{x} на величину $v_x - \dot{x}$. Проектируя скорости на касательную и нормаль к оси нити,

получаются выражения для относительных скоростей:

$$\Delta v_n = \left(v_x - \dot{x} \right) y' - \left(v_y - \dot{y} \right) x', \quad (6)$$

$$\Delta v_\tau = \left(v_x - \dot{x} \right) x' + \left(v_y - \dot{y} \right) y'.$$

где $\dot{x} = \partial x / \partial t, \quad \dot{y} = \partial y / \partial t.$
 $y' = \sin \varphi, \quad x' = \cos \varphi.$

Рассматривая совместно (1), (3–6), получается система уравнений, описывающих нестационарную деформацию гибкой нити [8]:

$$x'^2 + y'^2 = 1. \quad (7)$$

Уравнения (7) необходимо дополнить начальными и граничными условиями:

$$t = 0 : x = x_0(s), y = y_0(s), \\ t > 0, s = \pm l, N = 0, y'' = 0, \quad (8)$$

где $2l -$ длина нити, $x_0(s), y_0(s) -$ параметрическое описание начальной формы нити. Принимается отсчет s от середины нити.

Следует проанализировать реологические типы двумерного течения: чистый сдвиг. В случае чистого сдвига компоненты скорости $v_x(x, y)$, $v_y(x, y)$ определяются [9]:

$$v_x = g|\gamma|x, \quad v_y = -g|\gamma|y, \quad (9)$$

где $\gamma = \partial v_x / \partial x -$ скорость деформации растяжения, $g = \text{sign}(\gamma) -$ параметр характеризующий направление течения: значению $g=1$ отвечает растяжение вдоль оси x , $g=-1 -$ сжатие по оси x .

В результате анализа математической модели для чистого сдвига установлено, что вязкость жидкости определяет натяжение, но не влияет на эволюцию формы. При прочих равных условиях натяжение нити пропорционально вязкости, скорости деформации и квадрату длины нити. Экспериментальные данные подтверждают усиление обрывности волокнистого наполнителя с повышением вязкости среды и скорости деформации, а также начальной длины волокон.

Чистый сдвиг. Эволюцию нити произвольной начальной формы условно можно разбить на два периода. В первом периоде распределение растягивающего усилия по длине нити неоднородно и даже могут быть участки сжатия. Нить уменьшает свою кривизну, вплоть до $y''=0$. Во втором периоде прямолинейная нить, сохраняя прямолинейную форму, совершает поворот по направлению течения. Распреде-

ние натяжения описывается параболой с вершиной в середине нити. По окончании второго периода натяжение в нити достигает максимума и составляет $N_{\max} = N_{(s=0)} = 0,5A_{\tau} |\gamma| \ell^2$. Вероятно именно этот момент опасен с точки зрения разрушения наполнителя при низкой его прочности на растяжение. Скорость поворота нити в направлении течения при чистом сдвиге значительна. Следовательно, течение чистого сдвига проявляет ярко выраженный эффект ориентации волокон.

Изначально прямолинейная нить в процессе эволюции сохраняет прямолинейную форму, а распределение натяжения по длине описывается параболической зависимостью.

Ориентация армирующих элементов определяется не только условиями течения, но также вязкостью связующего и структурными параметрами композиции (геометрическими размерами и объемным содержанием армирующих элементов). Как показывают эксперименты, толщина армирующих элементов (изгибная жесткость) мало влияет на их ориентацию, а с увеличением длины степень ориентации уменьшается. Таким образом, изменяя технологические параметры, конструкцию формирующего инструмента и структурные параметры материала, можно изменять технологическую анизотропию материала в изделии, а следовательно, и его свойства, получая материал с заранее определенными свойствами.

Возможной областью приложения теории течения волокнонаполненных композитов могут быть ориентационные эффекты в электро- и магнито-реологических жидкостях и рептационное движение длинномерных биологических объектов.

Высокие модули упругости резиноволокнистых композитов позволяют применить их в различных элементах пневматических шин традиционной конструкции: наполнительных деталях борта, протекторных деталях шин подземной техники для повышения сопротивления порезам, в подпротекторных и бреккерных деталях шин тяжелых карьерных автомобилей.

Значительное внимание уделяют использованию волокнистых наполнителей в производ-

стве клиновых ремней. Недостатки ремней той и другой конструкции могут быть устранены применением слоев резиноволокнистых композитов, в которых благодаря ориентации волокон сочетается продольная жесткость с поперечной гибкостью. Использование волокнистых наполнителей в рецептуре вариаторных клиновых ремней увеличивает их средний пробег более чем в два раза. Повышенная изгибная жесткость резиноволокнистых композитов лежит в основе использования их в рукавах и шлангах.

Апробация теории проводилась при смешивании полиамидного волокна средней длины 10 мм с матрицей на основе каучука СКМС-30 АРК, а также трехкомпонентной композиции на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15 с ключевым техническим углеродом П-514 и полиамидным волокном ($\lambda d = 10\text{мм}/0.025\text{мм}$) в количестве 10 %. В результате проведения технологической операции прочность в осевом направлении повысилась на 20 %, что связано с увеличением средней длины волокон.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дзюра, Е. А. Исследование прочностных свойств резин, наполненных короткими волокнами / Е. А. Дзюра, А. Л. Серебро // Каучук и резина. – 1978. – № 7. – С. 32–34.
2. Одоевцева, М. В. Структура и механические свойства резиноволокнистых композиций, модифицированных олигодиенами, и разработка составов на их основе: дис. ... канд. техн. наук / М. В. Одоевцева. – Волгоград. 1997. – 155 с.
3. Неосиловская, Т. Н. Влияние соотношения короткое волокно-измельченный вулканизат на свойства резин на основе хлоропренового каучука / Т. Н. Неосиловская, И. А. Кузнецова, Е. М. Соловьев, Н. Д. Захаров // Промышленность синтетического каучука, шин и резинотехнических изделий. – 1985. – № 10. – С. 19–22.
4. Ким, В. С. Диспергирование и смешение в процессах производства и переработки пластмасс / В. С. Ким, В. В. Скачков. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
5. Мак-Келви, Д. М. Переработка полимеров / Д. М. Мак-Келви. – М.: Химия, 1965. – 444 с.
6. Рекач, В. Г. Руководство к решению задач прикладной теории упругости: учеб. пособие для студентов строительных специальностей вузов / В. Г. Рекач. – М.: Высш. шк., 1984. – 287 с.
7. Кочин, Н. Е. Теоретическая гидромеханика / Н. Е. Кочин, И. А. Кибель, Н. В. Розе. – М.–Л.: ГИТТЛ, 1948. – Ч. 2. – 612 с.
8. Васильев, В. В. Композиционные материалы; Справочник / В. В. Васильев, В. Д. Протасов, В. В. Болотин и др.; под общ. ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.
9. Трелоар, Л. Физика упругости каучука / Л. Трелоар. – М.: Издательство Иностранной литературы, 1953. – 240 с.

S. V. Lapshina

ANALYSIS OF DEFORMATION FIBERFILL IN OBTAINING COMPOSITE MATERIALS

Volzhsky Polytechnical Institute (branch) of Volgograd State Technical University

Abstract. We consider the processing of fiber-filled materials in mixing equipment.

Keywords. Composite materials, polymeric materials, fiber-filled composites materials, simple shear.

УДК 541.64

И. А. Новаков, С. С. Радченко, А. С. Озерин, О. А. Манойлина, Е. В. Колесниченко

**ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ
МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: asozerin@mail.ru

Изучено влияние неорганических частиц на вязко-упругие характеристики водных растворов полимеров. Показано, что при добавлении алюмоксановых частиц к раствору полимера происходит изменение его вязко-упругих свойств в результате образования полимер-коллоидного комплекса. Определено оптимальное соотношение компонентов, при котором достигается максимальное значение модуля упругости и динамической вязкости изучаемой системы.

Ключевые слова: сополимеры, алюмоксановые частицы, реология.

ВВЕДЕНИЕ

Характерной особенностью композиционных материалов в современный период является использование при их создании нанодисперсных систем как неорганической, так и органической природы. Такие композиты часто называют гибридными наноматериалами. Под этим термином понимаются и чисто неорганические нанокристаллы и полупроводники [1, 2], органические нанокompозиты [3, 4] и смешанные дисперсные системы. В последнем случае предполагается, что в состав композита в качестве дисперсной фазы входят частицы металла или его оксида (гидроксида), а непрерывной дисперсной средой выступает полимер или его раствор [5–9]. Полимерные органо-неорганические композиты являются перспективным классом гибридных материалов вследствие сочетания уникальных магнитных, каталитических, нелинейных оптических, сенсорных и других свойств неорганических наночастиц с комплексом свойств самой полимерной матрицы и ее способностью стабилизировать диспергированные в ней неорганические кластеры. Существует достаточно большое число способов получения нанообъектов и их композитов [10–13]. Как возможный подход к получению органо-неорганических нанокompозитов может рассматриваться взаимодействие линейных органических макромолекул с водными дисперсиями заряженных наночастиц. Во многих случаях гибридные композиционные материалы используются в виде водных растворов или гелей, то есть в виде текучих систем. В то же время реологическое поведение этих новых систем недостаточно исследовано. Возникающие при течении необратимые деформации для большинства реальных жидкостей имеют сложные

зависимости от различных факторов, а реологическое поведение их часто находится в промежуточной области между жидкостью и твердым телом. Это особенно выражено для высокомолекулярных полимеров, водные растворы которых обладают вязкоупругими свойствами. Характер же течения растворов полимеров часто определяет и возможность их переработки и применения. Поэтому изучение реологических свойств таких систем имеет большое практическое значение. Кроме того, реология, помимо своего основного назначения – получения реологических характеристик текучей системы, может служить структурным методом, связывающим реологические характеристики со структурными изменениями в деформируемой системе [14]. В качестве метода исследования реологических свойств таких систем был выбран метод динамического механического анализа (ДМА), реализованный с помощью микро-Фурье реометра «MFR 2100» («GBS», Австралия).

Целью работы является изучение реологических свойств полимер-коллоидных комплексов, образующихся при добавлении дисперсии алюмоксановых частиц к водно-солевым растворам полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основной рабочий узел микро-Фурье реометра «MFR 2000» состоит из двух дисков диаметром 7 и 12,5 мм, расположенных горизонтально друг над другом (малый диск сверху). На больший диск помещается количество образца, достаточное для покрытия всей поверхности диска. Малый диск опускается до соприкосновения с поверхностью образца и затем совершает вынужденные колебания. Большой

диск закреплен неподвижно и соединен с датчиком, регистрирующим отклик на заданные колебания. Затем посредством Фурье-преобразования сигналов напряжения и деформации рассчитывается зависимость динамического модуля сдвига, динамической вязкости и фазового угла от частоты. Измерения проводились в интервале частот от 0 до 100 Гц с шагом в 1 Гц при температуре 25 °С. Величина фазового угла

между напряжением сдвига и деформацией для вязкоупругих жидкостей может меняться от $\pi/2$ (вязкая среда) до 0 (упругая среда).

Для изучения процессов взаимодействия алюмооксидных частиц [15] с водорастворимыми полимерами, использовали сополимер акриламида с акриловой кислотой (СП) и промышленный сополимер Pr2500 (ЗАО «Москва-Штокхаузен-Пермь») (см. таблицу).

Свойства используемых сополимеров

Обозначение	Сополимер	Молекулярная масса	Концентрация кроссовера, г/дл
СП	Сополимер акриламида и акриловой кислоты (содержание АК 1 масс %)	10^6	0,30
Pr2500	Сополимер акриламида и акриловой кислоты (содержание АК 1 масс%)	$14 \cdot 10^6$	0,06

Водный раствор сополимера (СП) акриламида с акриловой кислотой с содержанием звеньев акриловой кислоты равным 1,0 моль. % получали и охарактеризовывали по методу, описанному в работе [16].

Использовали NaCl sodium chloride, ultra dry, 99,99 % «Alfa Aesar» (USA).

Во всех экспериментах использовали бидистиллированную воду.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При добавлении наноразмерных алюмооксидных частиц (АЧ) к водному раствору полимера образуется полимер-коллоидный комплекс (ПКК) [17; 18]. Однако при концентрации полимера, близкой к концентрации кроссовера, образование ПКК сопровождается формированием геля во всем объеме раствора. При этом наблюдается значительное изменение вязкоупругих свойств ПКК. Поэтому были изучены реологические свойства индивидуальных компонентов и их смесей. Концентрация водного раствора АЧ, необходимая для образования ПКК, невелика и варьируется в пределах 10^{-2} – 10^{-3} моль/л по Al^{3+} . В интервале таких концентраций вклад АЧ в вязко-упругие свойства растворителя (дистиллированная вода) незначителен и находится в области точности микро-Фурье реометра.

На рис. 1 представлена зависимость динамической вязкости от концентрации полимеров в водном растворе. На графике можно выделить два участка. На первом участке в интервале концентраций 0,1–0,4 г/дл, наблюдается рост динамической вязкости с уменьшением содер-

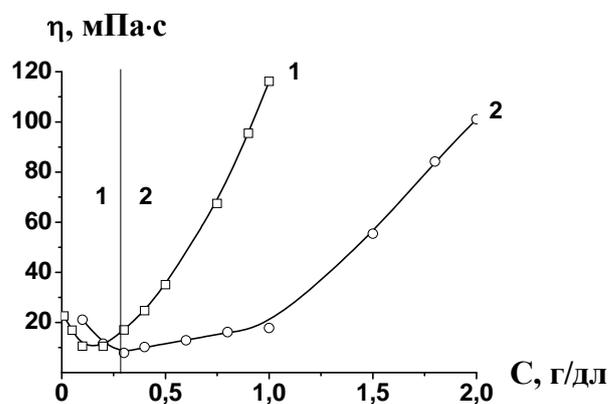


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости растворов полимеров от их концентрации:
1 – Pr2500; 2 – СП ($f = 100$ Гц)

жания макромолекул полимера в растворе. Это может быть объяснено полиэлектролитным эффектом (набухание макромолекулярного клубка при разбавлении раствора полимера) из-за присутствия карбоксильных звеньев в составе полимеров. Алюмооксидные частицы, являясь продуктами гидролиза соли алюминия, создают определенную ионную силу, которая может повлиять на реологические свойства растворов полимеров. В связи с этим было изучено влияние концентрации низкомолекулярного электролита на динамическую вязкость водных растворов полимеров. Были проведены исследования реологических свойств растворов полимеров при разных концентрациях NaCl. Определено минимальное количество соли, равное 0,01 моль/л, необходимое для полного погашения полиэлектролитного эффекта (рис. 2).

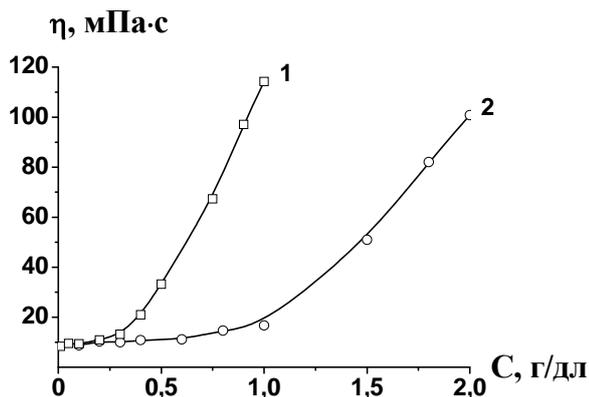


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости водно-солевых растворов полимеров от их концентрации. Концентрация NaCl = 0,01 моль/л: 1 – Pr2500; 2 – СП ($f = 100$ Гц)

Добавление дисперсии АЧ к водно-солевому раствору полимера приводит к образованию полимер-коллоидного комплекса. В разбавленных растворах полимеров, при концентрациях значительно ниже концентраций кроссовера, образование ПКК сопровождается повышением динамической вязкости раствора. При этом образующиеся ПКК начинают проявлять и упругие свойства.

Было изучено влияние концентрации АЧ на величину динамической вязкости и модуля упругости полимер-коллоидного комплекса (рис. 3 и 4). Состав поликомплекса Z – это отношение концентрации (моль/л) Al^{3+} к количеству (осново-моль/л) звеньев МАК или АК в сополимере.

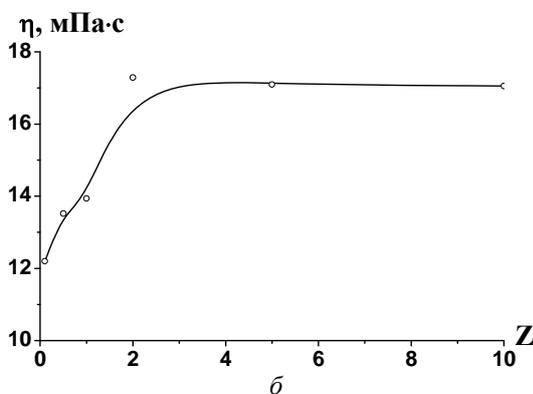
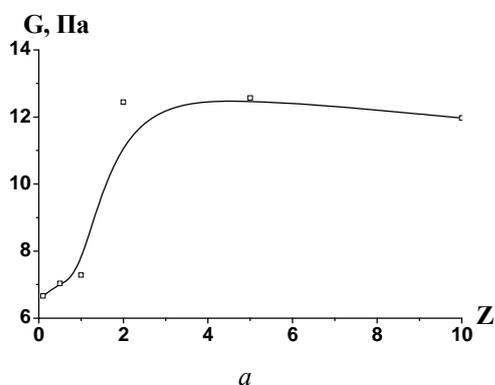


Рис. 3. Зависимость модуля упругости G (а) и динамической вязкости η (б) от состава ПКК на основе СП, $C_{СП} = 0,15$ г/дл. ($f = 100$ Гц)

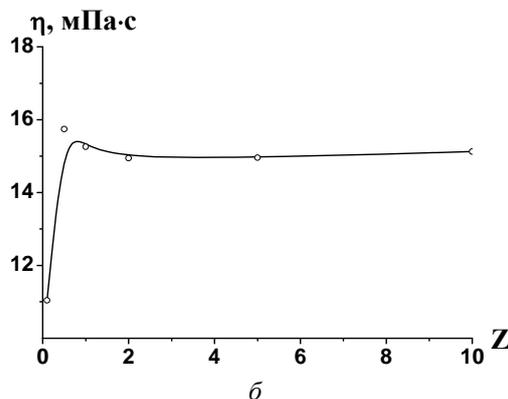
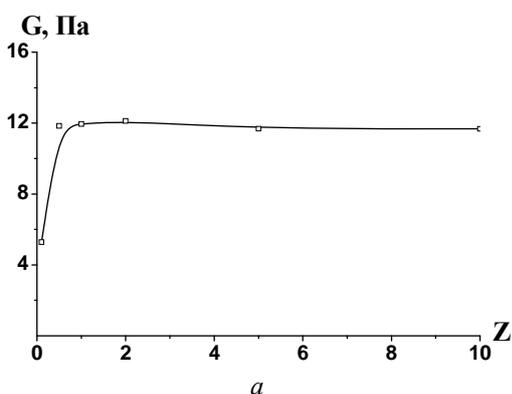


Рис. 4. Зависимость модуля упругости G (а) и динамической вязкости η (б) от состава ПКК на основе Pr2500, $C_{Pr2500} = 0,03$ г/дл. ($f = 100$ Гц)

Из полученных данных видно, что при определенном составе поликомплексов Z достигается максимум динамической вязкости и модуля упругости, дальнейшее увеличение содержания АЧ в составе ПКК не приводит к изменению вязкоупругих характеристик. Таким образом, достигается оптимальный состав ПКК в разбавленных растворах. Для ПКК на основе

Pr2500 необходимо меньшее количество АЧ, чем для ПКК на основе СП для достижения максимума вязкоупругих свойств. Это можно объяснить большей молекулярной массой Pr2500.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Водно-солевые растворы полимеров характеризуются вязкими свойствами, и добавление

дисперсии алюмоксановых частиц приводит к образованию полимер-коллоидного комплекса, сопровождающегося увеличением не только динамической вязкости, но и возрастанием модуля упругости системы. Появление упругой составляющей можно объяснить образованием связей между одной частицей и несколькими макромолекулами, то есть формированием сшитой структуры гибридного гидрогеля. Максимальное значение модуля упругости и динамической вязкости достигается в интервале соотношений компонентов $Z = 1-2$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Haldar, K. K.* Metal Conjugated Semiconductor Hybrid Nanoparticle-Based Fluorescence Resonance Energy Transfer / K.K. Haldar, T. Sen, A. Patra // *J. Phys. Chem.* – 2010. – V.114. – P.4869–4874.
2. *Terekhin, V. V.* Diblock copolymer micellar lithography: 2. Formation of highly ordered nanoparticle ensembles with controlled geometric characteristics / V. V. Terekhin, O. V. Dementeva, V. M. Rudoy // *Chem. Rev.* – 2011. – V.80. – P.477–497.
3. *Jayaraman, A.* Effective Interactions and Self-Assembly of Hybrid Polymer Grafted Nanoparticles in a Homopolymer Matrix / A. Jayaraman, K.S. Schweizer // *Macromolecules.* – 2009. – V.42. – P.8423–8434.
4. *Bucur, C. B.* Ideal Mixing in Polyelectrolyte Complexes and Multilayers: Entropy Driven Assembly / C.B. Bucur, Z. Sui, G. Schlenoff // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2006. – V.128. – P.13690–13691.
5. *Alves de Rezende, C.* Silica Nanoparticles at Interfaces Modulated by Amphiphilic Polymer and Surfactant / C. Alves de Rezende, L.-T. Lee F. Galembeck // *Langmuir.* – 2008. – V.24. – P.7346–7353.
6. *Alonso, B.* Hybrid Organic–Inorganic Mesoporous Membranes: Interfaces and Organization at Different Length Scales / B. Alonso [etc.] // *J. Phys. Chem.* – 2010. – V.114. – P.11730–11740.
7. *Akagi, T.* Stabilization of Polyion Complex Nanoparticles Composed of Poly(amino acid) Using Hydrophobic Interactions / T. Akagi [etc.] // *Langmuir.* – 2010. – V.26. – P.2406–2413.
8. *Colver, J. P.* Multilayered Nanocomposite Polymer Colloids Using Emulsion Polymerization Stabilized by Solid Particles / J.P. Colver, C.A.L. Colard, S. Bon // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2008. – V.130. – P.16850–16851.
9. *Roman-Leshkov, Y.* Hybrid Organic–Inorganic Solids That Show Shape Selectivity / Y. Roman-Leshkov, M. Moliner, M.E. Davis // *Chem. Mater.* – 2010. – V.22. – P.2646–2652.
10. *Radhaksishnan, B.* Surface initiated polymerizations from silica nanoparticles / B. Radhaksishnan, R. Ranjan, W.J. Brittain // *Soft Mater.* – 2006. – V.2. – P.386–396.
11. *Ivanchev, S. S.* Preparation Of Nanocomposites By Alkoxysilane Hydrolysis In A Polypropylene Matrix / S.S. Ivanchev [etc.] // *Polymer. Sci. Ser. A.* – 2002. – V.44. – P.996–1001.
12. *Aleksandrova, E. I.* Preparation and reactivity of metal-containing monomers / E.I. Aleksandrova [etc.] // *Russian Chemical Bulletin.* – 1993. – V.42. – P.259–263.
13. *Виноградов, В. В.* Золь-гель синтез наноструктурированных материалов на основе оксида алюминия с заданными текстурными свойствами / В. В. Виноградов, А. В. Агафонов, А. В. Виноградов // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* – 2010. – Т. 46. – С. 510–514.
14. *Schramm, G. A.* Practical Approach to Rheology and Rhometry / G. A. Schramm // *Gebrueder HAAKE GmbH.* – Karlsruhe, 1994. – 290p.
15. *Озерин, А. С.* Изучение структурных и молекулярно-массовых характеристик наночастиц полигидроксохлорида алюминия методами малоуглового рентгеновского рассеяния и седиментационного анализа / А. С. Озерин [и др.] // *Российские нанотехнологии.* – 2009. – Т. 4, № 1–2. – С. 145–153.
16. *Novakov, I. A.* Formation of polymer–colloid complexes of aluminosilane particles with poly(acrylic acid) and its copolymers with acrylamide / I. A. Novakov, [etc.] // *Colloid & Polymer Science.* – 2011. – Vol. 289, No. 11. – P. 1197–1203.
17. *Zakharchenko, S. O.* Photon correlation spectroscopic study of the aggregative stability of colloidal particles of aluminum pentahydroxide chloride / S. O. Zakharchenko [etc.] // *Colloid Journal.* – 2006. – V.68. – P.425–429.
18. *Novakov, I. A.* The properties of aqueous solutions of polymer–colloid complexes of polyacrylamide with poly(aluminum hydroxychloride) / I. A. Novakov [etc.] // *Polymer Science, Ser. A.* – 2005. – V.47, № 1. – P.57–60.

I. A. Novakov, S. S. Radchenko, A. S. Ozerin, O. A. Manoilina, E. V. Kolesnichenko

A STUDY OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE POLYMER-COLLOIDAL COMPLEX FORMATION BY DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS METHOD

Volgograd State Technical University

Abstract. This article contains a study of inorganic particle influence on viscoelastic properties of aqueous polymer solutions. It was demonstrated that addition of the aluminosilane particles in polymer solution leads to modification its viscoelastic properties as a result of the polymer–colloidal complex formation. We also determined an optimal components proportion which results in the maximum elastic modulus value and dynamic viscosity of the investigating system.

Keywords: copolymers, aluminosilane particles, rheology.

УДК 541.64

*И. А. Новаков, А. С. Озерин, С.С. Радченко, О. А. Манойлина, Е. В. Колесниченко***ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ХЛОРИДА СЕРЕБРА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИХ С ПОЛИМЕРАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: asozerin@mail.ru

Изучены закономерности образования заряженных коллоидных частиц хлорида серебра в присутствии полиакриламида разной молекулярной массы. Показано, что образование дисперсной фазы происходит с высокой скоростью, и добавление макромолекул полимера приводит к значительному снижению скорости формирования частиц, что связано не только с увеличением вязкости среды, но и с процессом узнавания макромолекулами полимера частиц определенного размера, то есть образованием полимер-коллоидного комплекса.

Ключевые слова: хлорид серебра, полиакриламид, размер частиц.

ВВЕДЕНИЕ

Расширение исследований в области органо-неорганических гибридных наноконпозиций в последнее десятилетие привело к созданию новых направлений – гибридные нанокристаллы, твердые композиции и пленки; неорганические наночастицы, функционализированные органическими соединениями и реакционноспособными полимерами; жесткие и эластичные наноконпозиции типа «ядро-оболочка» и ряд других [1–2]. Повышенный интерес к такого рода материалам связан не только с их полезными, часто уникальными свойствами, но также и с тем, что во многих случаях они получают путем термодинамически выгодных самопроизвольно протекающих процессов самосборки из правильно подобранных реагентов [3]. К этому типу гибридных наноконпозиций можно отнести полимер-коллоидные комплексы (ПКК), которые в общем случае представляют собой продукты взаимодействия макромолекул линейного (или слабо разветвленного) строения с объектами коллоидных размеров – наночастицами твердой неорганической фазы [4]. Изучению полимер-коллоидных комплексов в водных растворах, посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ [5–7]. Значительная часть таких работ связана с изучением закономерностей синтеза незаряженных неорганических частиц в присутствии полимеров и свойств образовавшихся ПКК в результате взаимодействия растущая частица – полимер [8–10]. Изучению закономерности образования и роста заряженных частиц в присутствии полимеров и полиэлектролитов различной природы и функциональности в водных растворах уделено меньшее внимание. Это связано с тем, что большинство подобных дисперсий коллоидных частиц, являясь лиофобными золь-

ми, термодинамически неустойчивы. Изменение физико-химических свойств таких частиц (размер, заряд, функциональность) либо строго ограничены исходной методикой синтеза, либо подвержены влиянию большого числа факторов (рН, ионная сила и т. д.), в результате чего может происходить как полное разрушение частиц, так и неконтролируемое изменение их параметров [11]. В качестве модельной системы были выбраны золи галогенидов серебра. Такой выбор обоснован не только простотой их получения [12], но и широким спектром областей применения галогенидов серебра как прекурсоров в процессах синтеза композиционных материалов [13–15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве дисперсии заряженных коллоидных частиц были выбраны водные дисперсии отрицательно заряженных хлоридов серебра.

Синтез отрицательно заряженных частиц проводился при создании значительного избытка хлорида натрия в процессе смешения его с нитратом серебра. Дисперсии разного состава *Z* получались смешением водных растворов солей NaCl и AgNO₃ одинаковой концентрацией, равной 0,005; 0,01 и 0,05 моль/л, а избыток NaCl достигался стократной разницей объемов исходных растворов. Под составом *Z* следует понимать отношение концентраций ионов Ag⁺ и Cl⁻

Для изучения процессов взаимодействия частиц с полимером использовали водные растворы полиакриламида (ПАА) разной молекулярной массы («Alfa Asser» США) (табл. 1).

Динамическую вязкость растворов ПАА измеряли методом динамического механического анализа с использованием микро-Фурье реометра «MFR-2100» («GBS», Австралия).

Таблица 1

Свойства водных растворов полиакриламида

Полиакрил-амид	Молекулярная масса	Концентрация кроссовера, г/дл	Гидродинамический радиус, Rh, нм	Динамическая вязкость, мПас
ПАА-1	$2,20 \cdot 10^5$	0,34	23,40	2,64
ПАА-2	$6,00 \cdot 10^6$	0,03	48,40	6,14

Оптическую плотность растворов определял при помощи спектрофотометра «СФ-2000» (Россия) при длине волны 540 нм и толщине кюветы 1 см. Измерение гидродинамического радиуса частиц и макромолекул полимера проводили при помощи прибора «ZETATRAC» и программного комплекса «FLEX 10.5.3».

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При смешении водных растворов хлорида натрия и нитрата серебра происходит образование отрицательно заряженных частиц хлорида серебра. При этом в большом интервале концентраций солей наблюдалось рассеяние света (конус Тиндаля), свидетельствующее о присутствии коллоидных частиц.

Скорость образования частиц высока, это отображается возрастанием оптической плотности водных растворов дисперсии хлорида серебра от времени (рис. 1). Увеличение состава Z сопровождается возрастанием скорости образования частиц. Однако независимо от концентрации и соотношения солей наблюдалось фазовое разделение, сопровождающееся понижением оптической плотности.

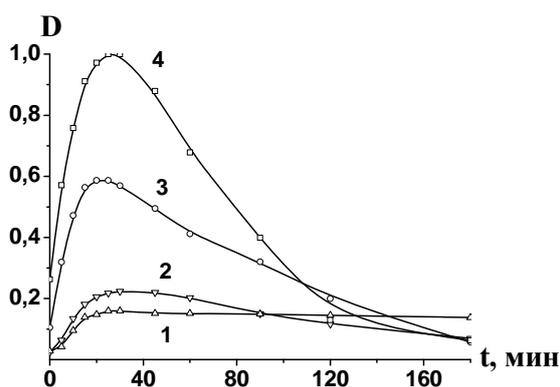


Рис. 1. Изменение оптической плотности от времени водных растворов дисперсии частиц хлорида серебра разного состава Z:
1 – Z = 0,01; 2 – Z = 0,05; 3 – Z = 0,1; 4 – Z = 0,5

Синтез заряженных частиц в присутствии полимера, может привести к стабилизации дисперсии хлорида серебра макромолекулами

полиакриламида. Для этой цели водные растворы ПАА-1 и ПАА-2 готовились с концентрациями 0,015 г/дл и 0,0015 г/дл. Концентрация полимеров бралась значительно меньше концентрации кроссовера.

Проводились измерения оптической плотности полученных смесей через равные промежутки времени (рис. 2).

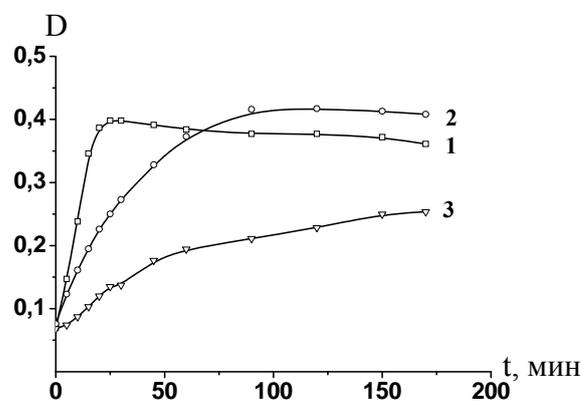


Рис. 2. Изменение оптической плотности водных растворов дисперсии частиц хлорида серебра в присутствии полиакриламида разной молекулярной массы:
1 – AgCl, без полимера; 2 – ПАА-1; 3 – ПАА-2

Добавление макромолекул водорастворимого полимера к образующимся частицам дисперсной фазы может способствовать как замедлению, так и полной остановке роста размера частиц. Это может быть связано с двумя факторами:

- увеличение вязкости дисперсионной среды (диффузионный фактор);
- узнавание макромолекулами полимера частиц с определенными размерами (образование полимер-коллоидных комплексов), препятствие к дальнейшему их росту за счет экранирования поверхности сформировавшейся частицы [16].

Одним из ключевых параметров для описания закономерностей роста частиц является размер частиц, в данной работе представленный через гидродинамический радиус. В начальный момент смешения растворов исходных солей гидродинамический радиус образующихся частиц возрастает с увеличением концент-

раций компонентов при постоянном их соотношении (табл. 2).

Таблица 2

Определение размеров частиц дисперсной фазы сразу после смешения исходных реагентов

№ образца	Соотношение реагентов, $Z = Ag^+/Cl^-$	Концентрация NaCl и AgNO ₃ , моль/л	Гидродинамический радиус частиц, Rh, нм
1	0,01	0,005	61
2		0,01	110
3		0,05	195

Как видно из рис. 3, скорость роста частиц дисперсной фазы высока. В течение 30 минут, независимо от концентрации исходных реагентов, частицы достигают максимального размера, и далее гидродинамический радиус не изменяется.

Синтез частиц, проведенный в присутствии макромолекул ПАА, показал, что в первый момент после смешения компонентов образуются

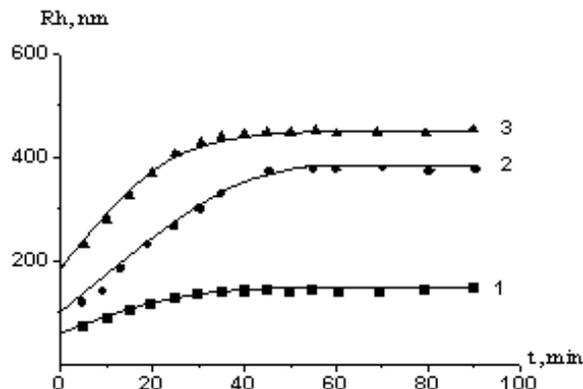


Рис. 3. Изменение гидродинамического радиуса частиц от времени и концентрации исходных реагентов: 1 – 0,005 моль/л; 2 – 0,01 моль/л; 3 – 0,05 моль/л

большие по размеру частицы, чем в отсутствие полимера (табл. 3). Величина гидродинамического радиуса возрастает при увеличении концентрации исходных солей при постоянном составе. Использование высокомолекулярного полиакриламида приводит к образованию частиц с большим размером.

Таблица 3

Определение размеров частиц дисперсной фазы сразу после смешения исходных реагентов в присутствии полиакриламида

№ образца	Соотношение реагентов, $Z = Ag^+/Cl^-$	Концентрация NaCl и AgNO ₃ , моль/л	Молекулярная масса и концентрация ПАА		Гидродинамический радиус частиц, Rh, нм
1	0,01	0,005	$2,2 \cdot 10^5$	0,015 г/дл	242
2		0,01			282
3		0,05			342
4		0,005	$6,0 \cdot 10^6$	0,0015 г/дл	405
5		0,01			495
6		0,05			1075

На рис. 4. представлена динамика роста частиц в присутствии ПАА разной молекулярной массы.

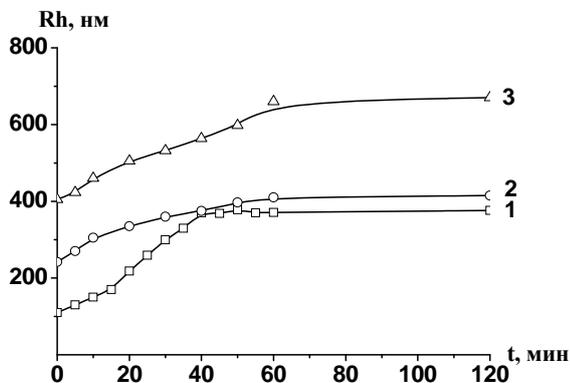


Рис. 4. Изменение гидродинамического радиуса частиц от времени в присутствии полиакриламида с молекулярной массой: 1 – AgCl; 2 – $2,2 \cdot 10^5$; 3 – $6,0 \cdot 10^6$

Равномерное формирование новой фазы во всем объеме дисперсной среды затруднено из-за повышенной вязкости раствора за счет присутствия макромолекул полимера. Диффузионный фактор в процессах роста частиц становится преобладающим. Макромолекулы полиакриламида ограничивают скорость образования и рост частиц до максимального размера. Дальнейшего увеличения гидродинамического радиуса не происходит. Образовавшийся полимер-коллоидный комплекс обладает малым сродством к растворителю и выпадает в осадок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образование заряженных коллоидных частиц хлорида серебра характеризуется высокой скоростью их роста. Синтезируемые частицы, независимо от концентрации и соотношения

исходных реагентов, обладают низкой устойчивостью и выпадают в осадок. Добавление макромолекул полиакриламида в процессе синтеза частиц приводит к замедлению скорости роста частиц и их стабилизации в растворе за счет увеличения вязкости среды и адсорбции макромолекул полимера на частицах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Помогайло, А. Д.* Синтез и интеркаляционная химия гибридных органо-неорганических композитов / А. Д. Помогайло // *Высокомолек. соед.* – 2006. – Т. 48. – № 7. – С. 1318–1351.
2. *Суздаев, И. П.* Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздаев. – М.: КомКнига, 2005. – 352 с.
3. *Macknight, W. I.* Self-assembled polyelectrolyte – surfactant complex in nanoaqueous solvents and in the solid state / W.I. Macknight, E.A. Ponomarenko, D.A. Tirrell // *Acc. of Chem. Res.* – 1998. – V.31, № 12. – P.781–788.
4. *Кабанов, В. А.* Взаимодействие зольей поликремниевой кислоты с кватернизованными поли-4-винилпиридинами / В. А. Кабанов [и др.] // *Высокомолек. соед. сер. А.* – 1981. – Т. 23, № 10. – С. 2328–2341.
5. *Novakov, I. A.* Formation of polymer–colloid complexes of aluminosilicate particles with poly(acrylic acid) and its copolymers with acrylamide / I.A. Novakov [etc.] // *Colloid & Polymer Science.* – 2011. – V.289, № 11. – P.1197–1203.
6. *Novakov, I. A.* Interaction of aluminum polyhydroxochloride sol and poly(4-vinylbenzene sulfonic acid) sodium salt / I.A. Novakov [etc.] // *Polymer Science Series A.* – 2011. – V.53, № 5. – P.364–368.
7. *Новаков, И. А.* Исследование комплексообразования натриевой соли поли-4-винилбензолсульфокислоты с полигидроксохлоридом алюминия / И. А. Новаков [и др.] // *Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементов органических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 97–100.
8. *Озерин, С. А.* Синтез, структура и свойства металлополимерных нанокомпозитов на основе серебра и полип-ксиллена / С. А. Озерин, С. А. Завьялов, С. Н. Чвалун // *Высокомолек. соед.* – 2001. – Т. 43, № 11. – С. 1993–2000.
9. *Помогайло, А. Д.* Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия. – 2000. – 672 с.
10. *Сергеев, Б. М.* Фотохимический синтез наночастиц серебра в водных растворах поликарбонновых кислот / Б. М. Сергеев [и др.] // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* – 2001. – Т. 42, № 5. – С. 308–314.
11. *Озерин, С. А.* Изучение структурных и молекулярно-массовых характеристик наночастиц полигидроксохлорида алюминия методами малоуглового рентгеновского рассеяния и седиментационного анализа / А. С. Озерин [и др.] // *Российские нанотехнологии.* – 2009. – Т. 4, № 1–2. – С. 145–153.
12. *Полякова, Е. В.* О неравновесном характере процессов комплексообразования в системе золь AgI – полиэтиленимин – полиакриловая кислота / Е. В. Полякова, А. А. Литманович, И. М. Паписов // *Высокомолек. соед.* – 1991. – Т. 33, № 10. – С. 725–728.
13. *Stoyanova, K.* Using silver chloride emulsions as adaptive optical filters for image processing / K. Stoyanova, Ts. Petrova, N. Pange lova, M. Kovatchev // *Optical and Quantum Electronics.* – 1984. – V.16. – P. 517–524.
14. *Novikov, G. F.* Photoelectric and Luminescent Properties of Dysprosium Doped Silver Chloride / G. F. Novikov [etc.] // *Semiconductors.* – 2011. – V. 45, № 2. – P. 162–168.
15. *Balogh, L.* Dendrimer-Silver Complexes and Nanocomposites as Antimicrobial Agents / L. Balogh [etc.] // *Nano Letters.* – 2001. – V. 1, №.1. – P. 18–24.
16. *Литманович, А. А.* Получение нанокомпозитов в процессах, контролируемых макромолекулярными псевдоматрицами. Теоретическое рассмотрение / А. А. Литманович, И. М. Паписов // *Высокомолек. соед. Б.* – 1997. – Т. 39. – № 2. – С. 323–330.

I. A. Novakov, A. S. Ozerin, S. S. Radchenko, O. A. Manoilina, E. V. Kolesnichenko

FORMATION REGULARITY OF SILVER CHLORIDE CHARGED PARTICLES AND THEIR INTERREACTING WITH POLYMERS IN AQUEOUS SOLUTIONS

Volgograd State Technical University

Abstract. Formation regularity of the silver chloride colloidal charged particles was examined in affiliation with polyacrylamide polymers of various molecular weights. It was demonstrated that formation of the dispersoid proceeds with a high speed and further addition of the polymer substance leads to a substantial decrease in formation speed. This is due to not only viscosity growth but the «recognition» of fixed size particles by macromolecules that means the formation of the polymer-colloidal complex.

Keywords: silver chloride, polyacrylamide, particle size.

УДК 678.074

А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, С. В. Лапин

СВОЙСТВА ТРОЙНОГО РАСПЛАВА ϵ -КАПРОЛАКТАМ-IPPD-САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТАВолжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета

E-mail: mspiridonova@list.ru

Свойства тройного расплава ϵ -капролактама-IPPD-салициловой кислоты позволяют использовать его в качестве дисперсионной среды для получения комплексных соединений.

Ключевые слова: тройной расплав противостарителей, дисперсионная среда, комплексные соединения.

Тройной сплав (далее – тройной расплав, так как в большом интервале соотношений композиция при нормальных условиях остается жидкой или пастообразной) ϵ -капролактама (ϵ -К), N-фенил-N-изопропил-п-фенилендиамин (IPPD), салициловая кислота (СК) является основой комплексного противостарителя ПРС-1N (ТУ № 2494-003-98528460-07). Исследование свойств тройного расплава ТР вызвано необходимостью оптимизации технологического процесса изготовления ПРС-1N. Компоненты ТР на начальной стадии синтеза выполняют функцию дисперсионной среды. Основное требование к подобным лактамсодержащим системам, используемым в настоящее время для получения БКПИЦ-ДБС, БКПИЦ-ДБСП (ТУ № 2494-002-98528460-07) – оставаться жидкими в ин-

тервале температур 80–120 °С. Поэтому определение соотношений компонентов ТР, необходимых для создания среды с вязкостью, приемлемой для последующего получения комплексной соли – главной части противостарителя, – одна из задач, решение которой позволяет определить важнейшие технологические параметры для получения продукта в целом. В тройном расплаве наиболее консервативным является соотношение компонентов в системе ϵ -К – IPPD. Большинство получаемых промышленных продуктов, например, таких как ПРС-1, диспрактол КС-БП (ТУ № 2494-006-98528460-10), представлено расплавом ϵ -К и IPPD либо в эвтектическом их соотношении (молекулярный комплекс двух молей первого компонента и одного – второго), либо близким к нему.

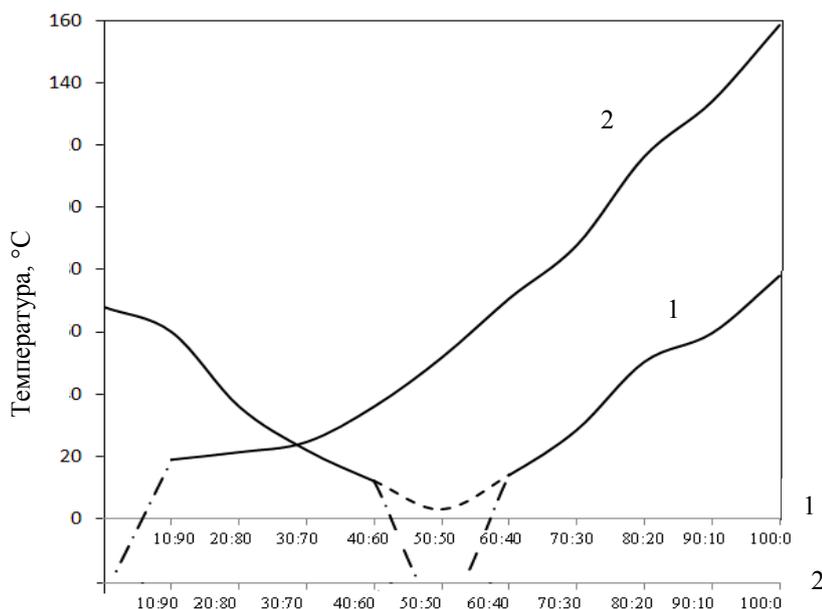


Рис 1. Диаграмма состояния:

1 – для расплава IPPD : ϵ -капролактама (по оси абсцисс 1 указаны соотношения компонентов расплава);
2 – для расплава IPPD- ϵ - капролактама : салициловая кислота (по оси абсцисс 2 указаны соотношения компонентов расплава ϵ -капролактама : IPPD в эвтектическом соотношении (50:50) : салициловая кислота)

ТР готовился с добавлением в эвтектический расплав ϵ -К – IPPD салициловой кислоты.

На рис. 1 представлена диаграмма состояния двойного расплава и часть диаграммы ТР. Сле-

дует обратить внимание на некоторые особенности состояния двойного расплава. Казалось бы, что его диаграмму можно представить двумя кривыми из сплошных линий с продолжающимися штриховыми линиями. Такие диаграммы весьма типичны для систем ϵ -К со многими ингредиентами эластомерных композиций [1]. Это системы с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии и с ограниченной – в твердом. Но в области, выделенной штриховыми линиями, исследуемый двойной расплав становится жидким, поэтому температуру каплепадения определить невозможно, и, вполне естественно, что эвтектика перемещается в область отрицательных температур. По крайней мере, расплав не

застывает при $-18\text{ }^\circ\text{C}$. Подобное стремительное падение эвтектики в низкотемпературную область (на рис. 1 – это пунктирная линия) объясняется авторами исключительной способностью ϵ -К к конформизму [2], его высокой молекулярной подвижностью, особенно, в соседстве с ароматическими соединениями. Вследствие чего некоторые расплавы с ним не способны кристаллизоваться даже при относительно низких температурах. Что касается ТР, то его диаграмма представлена одной ветвью. Причем, как и в случае двойного расплава, эвтектическая точка не находится на плавно продолжающейся кривой (см. рис. 1). При этом эвтектика характеризуется относительно незначительным содержанием СК.

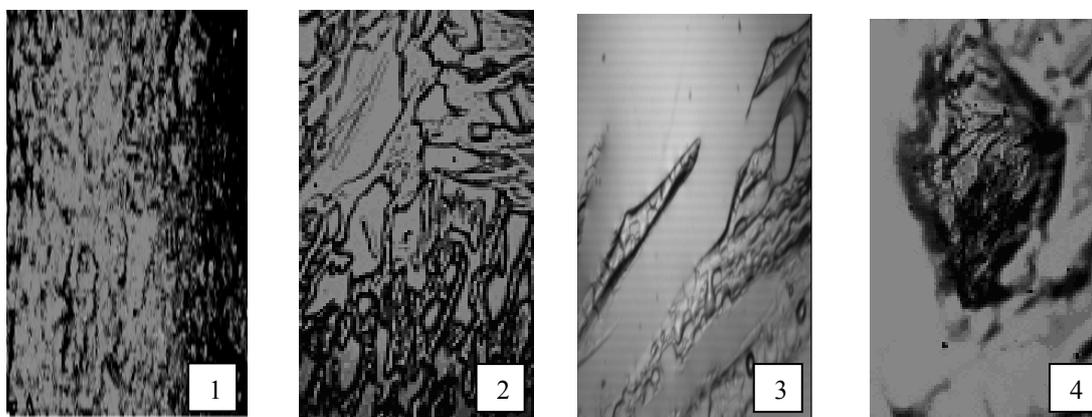


Рис. 2. Микрофотографии (микроскоп «Полар-312») кристаллов расплава (1) и его индивидуальных компонентов (2–4) из ацетонного раствора. Увеличение 400х:
1 – расплав ϵ -капролактама – IPPD (40); 2 – салициловая кислота (60); 3 – ϵ -капролактама; 4 – IPPD

Наибольший практический интерес представляет область ТР с содержанием СК 15–40 мас.ч. на 100 мас.ч. двойного расплава. При нормальных условиях ТР этой области по консистенции подобны пастам, в которых можно найти плохо сформировавшиеся кристаллы всех компонентов ТР (рис. 2). Это еще раз подтверждает тот факт, что компоненты ТР ограничено растворимы друг в друге в твердом состоянии и между ними отсутствует химическое взаимодействие. При $70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ ТР переходят в вязкотекучее состояние. Причем вязкость композиции, определяемая в этом интервале соотношений, вполне приемлема, чтобы использовать их как дисперсионную среду, в которой СК достаточно легко принимает участие в образовании комплексных соединений (см. таблицу).

В технологической практике получения противостарителей по типу ПРС-1N, учитывая резкое возрастание вязкости с увеличением со-

держания СК в ТР, приходится постоянно менять объем единовременной загрузки компонентов ТР. Увеличение вязкости можно объяснить стерическими эффектами, возникающими при добавлении в бинарный расплав салициловой кислоты. Причем, вероятнее всего, нельзя объяснить столь резкое возрастание вязкости

Вязкость расплавов ϵ -капролактама : IPPD : салициловая кислота

Содержание салициловой кислоты в эвтектическом расплаве IPPD: ϵ -капролактама, %	Вязкость при $70\text{ }^\circ\text{C}$, Па·с
60	24275
40	14735
20	1025
15	175
10	75
0	30

только образованием молекулярных ассоциатов из ϵ -К – IPPD-СК. Вполне вероятно дальнейшее агрегирование молекулярных ассоциатов с образованием целых полимерных аддуктов, связанных водородными связями.

В пользу образования агрегатов из первоначальных структур свидетельствуют данные вязкости тройных расплавов, отличающихся различным содержанием салициловой кислоты. Так, вязкость расплава ϵ -К – IPPD с содержанием СК 0,4 мас.ч. на 1 мас.ч. двойного сплава, как следует из данных таблицы, практически на 2 порядка выше вязкости тройного расплава с содержанием СК 0,15 мас.ч.

Таким образом, можно отметить основные особенности состояния ТР:

- 1) в исследуемом интервале соотношений его компонентов – это типичные пасты;
- 2) при 70–80 °С пасты переходят в жидкости;
- 3) жидкости являются дисперсионной средой для получения комплексных соединений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Туренко, С. В. Получение блокированных полиизоцианатов в расплаве блокирующих веществ и исследование свойств полученных соединений как модификаторов для резин: дис. ... канд. техн. наук / С. В. Туренко. – Волгоград, 2002. – 119 с.
2. Пучков, А. Ф. Свойства бинарного сплава ϵ -капролактама – стеариновая кислота / А. Ф. Пучков, Е. В. Талби // Каучук и резина. – 2006. – № 6. – С. 21–24.

A. F. Poutchkov, M. P. Spiridonova, S. V. Lapin

PROPERTIES OF ϵ -CAPROLACTAM, IPPD AND SALICYLIC ACID TRIPLE ALLOY

Volzhsky Polytechnical Institute (branch) Volgograd State Technical University

Abstract. The properties of ϵ -caprolactam, IPPD and salicylic acid triple alloy allow using it as a dispersive medium for obtaining complex compounds.

Keywords: a triple alloy of antiagers, dispersive medium, complex compounds.

УДК 678.074

А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, С. В. Лапин

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ОКСИДА ЦИНКА В РАСПЛАВЕ ϵ -КАПРОЛАКТАМА С N-ИЗОПРОПИЛ - N-ФЕНИЛ-n-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ НА ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНУЮ СТОЙКОСТЬ ЭЛАСТОМЕРОВ

*Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета*

E-mail: mspiridonova@list.ru

Использование приема диспергирования оксида в расплаве ϵ -капролактама с IPPD приводит к получению коллоидной системы, которая способствует улучшению термоокислительной стойкости вулканизатов и оказывает влияние на кинетику вулканизации каучуков, увеличивая индукционный период и скорость их структурирования.

Ключевые слова: расплав противостарителей, диспергирование, оксид цинка, термоокислительная стойкость эластомеров.

Исследования, связанные с изменением кристаллической структуры ZnO и влиянием этих изменений на процесс структурирования и свойства резин, развиваются достаточно длительное время. Можно выделить публикации [1, 2] и продолжение работ в этом направлении [3]. Дефектность кристаллической структуры оксида цинка (ZnO), как было показано в [4], оказывает дополнительное активизирующее влияние на процесс серной вулканизации ненасыщенных каучуков. В указанной

работе дефектность структуры достигалась действием на ZnO расплава ϵ -капролактама-стеариновая кислота [5].

В процессе переработки эластомерной композиции частицы ZnO с дефектной кристаллической структурой, как показано [4, с. 55], разрушаются с 70 до 25 нм. При этом, естественно, увеличивается удельная поверхность частиц. Лактамсодержащие расплавы способны изменить удельную поверхность ZnO более чем на 22–25 м²/г [4].

Анализ работ [4,5], как и более ранних [1], показывает, что авторы, прежде всего рассматривают возможность создания структуры ZnO с относительной дефектной структурой как способ воздействия на уровень упруго-прочностных свойств резин, не в полной мере связывая изменение пространственной структуры со стабильностью вулканизатов в условиях термоокислительного старения. Поэтому целью настоящей работы явилось исследование влияния дисперсности ZnO на изменение свойств резин при действии тепла и кислорода. При этом, естественно, не остался без внимания процесс формирования пространственной структуры эластомеров в присутствии исследуемых объектов.

Несомненный практический и научный интерес представляют данные исследований композиционного противостарителя ПРС-1N (ТУ № 2494-003-98528460-07), основа которого такая же, как и в противостарителе ПРС-1. Основа – это молекулярный комплекс из эвтектического расплава ϵ -капролактама с N-изопропил-N-фенил-n-фенилендиамином (ЭРП). По сути, именно она выполняет защитные функции противостарителей в целом [6]. ПРС-1N отличается от ПРС-1 тем, что в его эвтектическом расплаве диспергируется ZnO. Диспергирование осуществлялось термомеханическим воздействием на композицию из эвтектического расплава и ZnO. Аппаратурное оформление для осуществления подобного процесса заимствовано из технологии получения красок. В частности, лабораторные образцы дисперсий Д-15, Д-30 и Д-45 были получены с использованием жерновой мельницы. Цифры указывают на продолжительность диспергирования (мин). Затем дисперсии подвергались анализу, после чего на их основе готовились композиционные противостарители: ПРС-1N-15, ПРС-1N-30 и ПРС-1N-45.

Электронно-микроскопические исследования, проводимые с помощью микроскопа «3 D Versa», показывают, что морфологические особенности ZnO, диспергированного в бинарном расплаве, прежде всего выражаются в увеличении шероховатости его частиц (рис. 1). Вполне вероятно, что этот факт, как и разрушение кристаллических образований, способны увеличить удельную поверхность частиц ZnO.

В ЭРП частицы ZnO способны разрушаться до коллоидных размеров. Об этом свидетельствует простой опыт. Так, фильтрование ацетоновых дисперсий (АД-15, АД-30, АД-45) через фильтр «красная лента» в зависимости от времени диспергирования приводит к получению фильтрата с содержанием оксида цинка 8–35 %. Следует за-

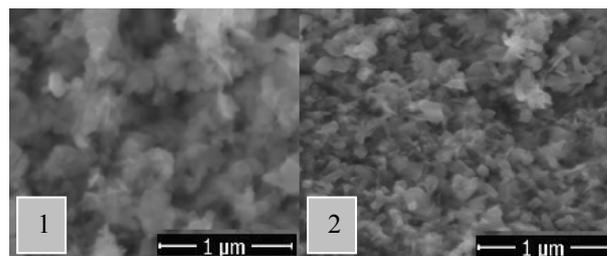


Рис. 1. Микрофотографии частиц ZnO в поле зрения микроскопа «3 D Versa»:

1 – после диспергирования в бинарном расплаве противостарителей; 2 – после диспергирования в бинарном расплаве противостарителей и механического воздействия в течение 45 мин

метить, что и товарный ZnO практически всех российских производителей – это продукт, по справочным данным [7], с частицами коллоидных размеров. Но агломерация частиц при хранении, транспортировке и т. д., делает продукт настолько грубодисперсным, что получить его коллоидную систему практически невозможно.

Фильтрование проводили в следующей последовательности. Навеску дисперсии около 1 г, взвешенную с точностью до четвертого знака, помещали на фильтр и промывали шестью порциями ацетона по 10 мл каждая. После испарения ацетона количественно определяли осадок фильтрата и остаток на фильтре.

Остатки ZnO на фильтрах, по всей вероятности, также представлены частицами коллоидных размеров. Их ацетоновые дисперсии, в отличие от дисперсии обычного ZnO, – типичные коллоидные системы, в которых адсорбированный расплав играет роль поверхностно-активного вещества. Причем, количество расплава, адсорбированного на поверхности частиц ZnO, зависит от степени дисперсности или, косвенно, от удельной поверхности. Об этом свидетельствуют данные фотоколориметрических исследований. Изменение оптической плотности в подобных системах связано прежде всего с IPPD. Его присутствие, что характерно практически для всех вторичных аминов, придает коллоидной системе темную окраску. Из рис. 2 можно сделать вывод, что повышение оптической плотности при одной и той же концентрации исследуемых систем практически напрямую связано со степенью дисперсности оксида цинка.

Следует отметить, что исследуемые системы агрегативно неустойчивы. Уже через сутки коллоиды превращаются в окрашенные растворы с осадками из ZnO. Изменение оптической плотности от времени диспергирования имеет такой же характер, что и для коллоидных систем, но графическая зависимость располагается несколько ниже (рис. 2).

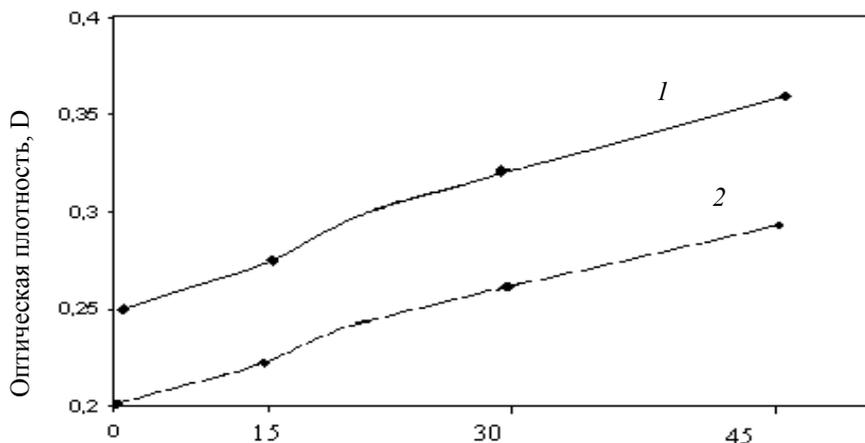


Рис. 2. Зависимость изменения оптической плотности от времени диспергирования, мин ϵ -капролактама-IPPД-оксида цинка:
 1 – кривая для дисперсии непосредственно после ее приготовления;
 2 – кривая для дисперсии через сутки после ее приготовления

Как показывают испытания резиновых смесей и их вулканизаторов, увеличение удельной поверхности ZnO в процессе диспергирования приводит прежде всего к увеличению времени подвулканизации полиизопрена (СКИ-3), что, вероятнее всего, является следствием адсорбции на его частицах компонентов расплава, потенциально способных вызвать подвулканизацию в случае непосредственного использова-

ния в резиновой смеси. Из реометрических кривых, представленных на рис. 3, видно, что ZnO с возросшей удельной поверхностью способен увеличить время подвулканизации на 10–20 %, и как показывают данные физико-механических испытаний резин (см. таблицу), способен улучшить стабильность вулканизаторов в условиях термоокислительного старения.

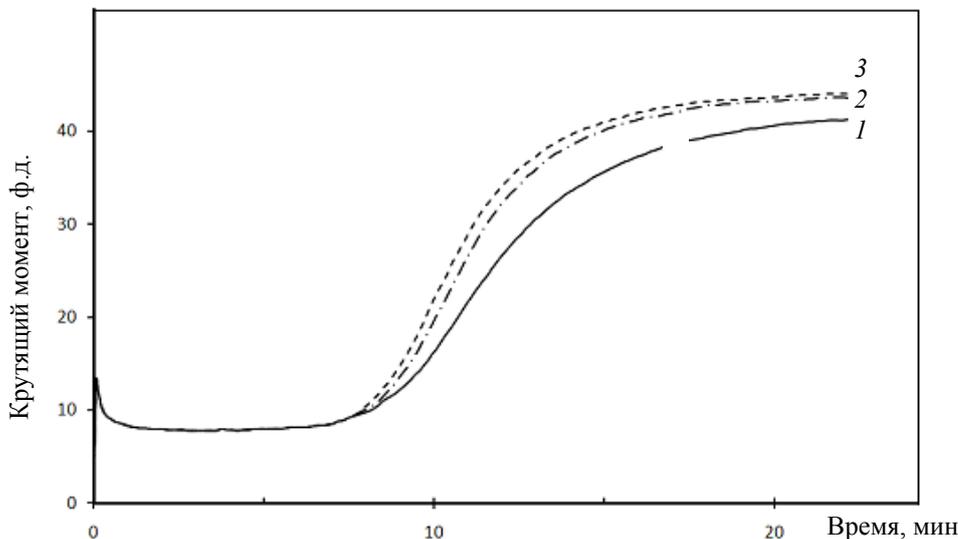


Рис. 3. Реометрические кривые для резиновых смесей, содержащих противостаритель:
 1 – IPPД; 2 – ПРС-1N-15; 3 – ПРС-1N-45

Будучи адсорбированным на частицах оксида цинка, ЭРП не оказывает столь существенного влияния на сокращение времени подвулканизации (t_5), как это свойственно вторичным аминам – IPPД и ϵ -капролактаму при индивидуальном их использовании в каучуке [8; 9; с. 16], либо в составе ПРС-1. Резиновая смесь с IPPД имеет, как следует из данных таблицы, наименьшее t_5 , которое остается практически без

изменения, когда используется ПРС-1 в количестве 2,7 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука при 50 % ЭРП в своем составе. Такое же количество ЭРП, адсорбированное на ZnO в составе ПРС- 1N-45 (содержание последнего – 4,5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука), способствует увеличению t_5 с 41 до 45 мин. Индукционный период продолжает увеличиваться при сокращении дозировки ПРС-1N-45 до 3, 5 мас.ч (t_5 – 48 мин.). Но при этом важ-

но отметить, что содержание ЭРП составляет 1,05 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука против 2 мас. ч. IPPD в контрольной смеси. Тем не менее опытные вулканизаты по стойкости к старению не ус-

тупают контрольным, превосходя последние по степени сохранения абсолютных значений прочности и относительного удлинения.

Физико-механические свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе комбинации каучуков СКИ-3, СКД-2, СКМС-30 АРКМ-15 для изготовления протектор-боковина с/х шин R

Наименование показателя	Содержание противостарителя на 100 мас.ч. каучука, мас.ч.			
	IPPD 2,5 мас.ч.	ПРС-1 - 2,7 2,7 мас.ч.	ПРС-1 N -45 3,5 мас.ч.	ПРС-1 N -45 4,5 мас.ч.
Вязкость, ед. Муни (121 °С)	22	21	23	23
Время начала подвулканизации (τ_5), мин (121 °С)	41	43	48	45
Время превышения минимального крутящего момента на 35 усл. ед. Муни (τ_{35}), мин(121 °С)	45	48	52	49
Кинетика вулканизации на реометре MDR-2000 (155°С)				
Минимальный крутящий момент, ф.д.	9,5	10,0	10,0	10,0
Максимальный крутящий момент, ф.д.	59,0	60,0	59,0	59,0
Время начала вулканизации (t_3), мин	5,5	5,5	6,0	5,5
Максимальная скорость, ф.д./мин	28,6	26,3	23,8	27,8
Физико-механические свойства вулканизованных резин				
Условная прочность при растяжении, МПа	14,4	14,0	14,9	14,8
Условное напряжение при 100 % удлинении, МПа	1,7	1,6	1,7	2,0
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	7,2	6,0	7,7	8,2
Относительное удлинение, %	520	580	530	510
Изменение показателей в процессе термоокислительного старения 72 ч x 100 °С, %				
– по условной прочности	-12	-3	-7	-3
– по относительному удлинению	-23	-27	-16	-20

Таким образом, диспергирование оксида в расплаве ϵ -капролактама с IPPD приводит к получению коллоидной системы. Последняя не только способствует улучшению термоокислительной стойкости вулканизатов, но и оказывает влияние на кинетику вулканизации каучуков, увеличивая индукционный период и скорость их структурирования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ерченкова, А. Я. Влияние дисперсности окиси цинка и модификации ее поверхности на структурирование каучука / А. Я. Ерченкова, М. З. Рахман, М. А. Штерн, Л. Н. Голина // Каучук и резина. – 1973. – № 11. – С. 12–13.
2. Шершнев, В. А. Принципы создания активирующих систем для эффективной вулканизации эластомеров / В. А. Шершнев, И. Д. Ходжаева, З. Н. Тарасова // Каучук и резина. – 1983. – № 6. – С. 17.

3. Мухутдинов, А. А. О возможности уменьшения дозировки оксида цинка в рецептуре резиновых смесей / А. А. Мухутдинов, В. Д. Юловская, В. А. Шершнев, С. Л. Смольянинов // Каучук и резина. – 1994. – № 2. – С. 22–25.

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

5. Пучков, А. Ф. Свойства бинарного сплава – ϵ -капролактама – стеариновая кислота / А. Ф. Пучков, Е. В. Талби // Каучук и резина. – 2006. – № 6. – С. 21–24.

6. Пат. №2236423 РФ, МПК:С08L. Вулканизуемая резиновая смесь / А. Ф. Пучков. Опубл. 20.09.2004.

7. Захарченко, П. И. Справочник резинщика. Материалы резинового производства / П. И. Захарченко; ред. кол.: [и др.]. – М.: Химия, 1971. – 608 с.

8. Френкель, Р. Ш. Исследование влияния капролактама на скорость вулканизации и свойства резин / Р. Ш. Френкель, Т. И. Акимова, В. С. Зетеев // Каучук и резина. – 1968. – № 5. – С. 16–18.

9. Махлис, Ф. А. Терминологический справочник по резине / Ф. А. Махлис, Д. Л. Федюкин. – М.: Химия, 1989. – С. 16.

A. F. Poutchkov, M. P. Spiridonova, S. V. Lapin

INFLUENCE OF ZINC OXIDE DISPERSITY IN ϵ -CAPROLACTAM AND N-ISOPROPYL-N-PHENYL-N-PHENYLENDIAMINE ALLOY ON AGING RESISTANCE OF ELASTOMER MATERIALS

Volzhsky Polytechnical Institute (branch) Volgograd State Technical University

Abstract. Application of zinc oxide dispergation in the alloy of ϵ -caprolactam together with IPPD leads to obtaining a colloid system that promotes an improvement in the aging resistance of vulcanizates and has an effect on cure characteristics of rubbers increasing the induction period and the rate of their structuring.

Keywords: an alloy of antiagers, dispergation, zinc oxide, aging resistance of elastomer materials.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авилова В. С. 102
Арисова В. Н. 54, 81, 86
Бокова Е. С. 95
Бологова Е. И. 71
Брюзгин Е. В. 71
Бурмистров В. В. 25
Бутов Г. М. 25, 30
Гейсман А. Н. 5
Даниленко Т. И. 54, 81, 86
Дворецкая О. В. 71
Дрябина С. С. 67
Желтобрюхов В. Ф. 54, 81, 86, 100, 102
Зауэр Е. А. 47
Климов В. В. 71
Коваленко Г. М. 95
Колесниченко Е. В. 109, 113
Кришталь Е. Г. 67
Кришталь С. Г. 67
Кудашев С. В. 54, 81, 86
Лапин С. В. 117, 119
Лапшина С. В. 105
Ле Тхи Доан Чанг 61
Манойлина О. А. 109, 113
Марышев А. Ю. 100, 102
Машкова Д. А. 90
Медведев В. П. 77
Мохов В. М. 30, 32, 35
Мурзин А. В. 77
Навроцкий А. В. 61, 67, 71
Новаков И. А. 41, 44, 61, 71, 109, 113
Новиков М. С. 5
Озерин А. С. 109, 113
Орлинсон Б. С. 41, 44
Петросян Э. В. 102
Попов Ю. В. 32, 35
Потаенкова Е. А. 41, 44
Потехина Л. Н. 90
Пучков А. Ф. 117, 119
Радченко С. С. 109, 113
Рахимов А. И. 100, 102
Рахимова Н. А. 100, 102
Рылкова М. В. 95
Савельев Е. Н. 41, 44
Савин Г. А. 49
Савина Е. Г. 49
Седелкин В. М. 90
Спиридонова М. П. 117, 119
Суркова А. Н. 90
Табаев Б. В. 86
Танкабемян Н. А. 35, 38
Тужиков О. О. 54, 81
Урманцев У. Р. 86
Чан Буй Фук 32
Чапуркин В. В. 77
Чиркова О. А. 90
Шилин А. К. 41, 44
Шулевич Ю. В. 61

Научное издание

ИЗВЕСТИЯ
Волгоградского государственного технического университета
№ 19 (122), 2013 г.

С е р и я «ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ
И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ»
(Выпуск 11)

Межвузовский сборник научных статей

Редактор *Е. В. Кравцова*
Компьютерная верстка *Е. В. Макаровой*

Темплан 2013 г. (научные издания). Поз. № 80н.
Подписано в печать 11.12.2013. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,13.
Тираж 150 экз. Заказ

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, просп. им. В. И. Ленина, 28, корп. 1.

Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолгГТУ.
400005, Волгоград, просп. им. В. И. Ленина, 28, корп. 7.

В межвузовском сборнике научных статей «ИЗВЕСТИЯ ВОЛГОГРАДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА», серии «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» публикуются обзоры и статьи, содержащие результаты теоретических и экспериментальных исследований в области химии и технологии элементоорганических и каркасных соединений, а также полимеров и композитов на их основе.

ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

Материалы статьи должны предоставляться в двух видах: печатном (А4, 1 экземпляр) и электронном. На электронном носителе название файла должно содержать первые буквы (латинские) фамилии первого автора и цифру, если автор подает более одной статьи.

1. Текст статьи набирается в редакторе Word for Windows: шрифт Times New Roman, размер – 14, интервал – 1,5. Распечатывается статья на белой бумаге (1 экз.). Поля: верхнее – 20 мм, нижнее – 30 мм, левое – 25 мм, правое – 25 мм.

2. Объем обзора – 25–35 страниц; объем статьи – 5–7 страниц, включая таблицы и библиографический список.

3. Схема построения статьи:
индекс УДК (в левом верхнем углу);
инициалы и фамилии авторов; при наличии авторов из нескольких организаций необходимо звездочками указать принадлежность каждого автора;
название статьи (прописными буквами);
наименование организации (или организаций).
E-mail;
краткая аннотация и ключевые слова на русском языке;
текст статьи (желательно придерживаться следующего порядка изложения материала: краткое введение, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, выводы);
библиографический список;
фамилии авторов, название статьи, название организации, краткая аннотация и ключевые слова – на английском языке.

При наборе использовать только автоматический перенос слов.

4. Таблицы располагаются в тексте статьи по месту и должны иметь порядковый номер (если их больше одной) и название. Сокращение слов в таблицах не допускается.

5. Рисунки располагаются в тексте статьи по месту и выполняются с использованием графических редакторов Excel, Corel Draw и др. Размер рисунка не должен быть более стандартного листа формата А4. Под каждым рисунком должен быть указан его номер (если рисунков более одного) и название рисунка.

6. Библиографический список оформляется в соответствии со следующими правилами:

• *Однотомное издание*

одного–трех авторов

Кокотов, Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник. – Л.: Химия, 1970. – 336 с.

Салдадзе, К. М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова-Валова. – М.: Химия, 1980. – 336 с.

Ватолин, Н. А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.

четырёх авторов

Спектральный анализ пленок и тонких слоев / Н. К. Рудневский, Д. Е. Максимов, В. Т. Демарин, Н. И. Машин. – Горький : ГГУ, 1986. – 71 с.

более четырёх авторов

Методы спектрального анализа металлов и сплавов / Ю. М. Буравлев [и др.]. – Киев : Техника, 1988. – 215 с.

или:

Методы спектрального анализа металлов и сплавов / Ю. М. Буравлев, И. А. Грикит, О. А. Никитина, А. И. Иванов. – Киев : Техника, 1988. – 215 с.

Книга, вышедшая повторным изданием

Онищенко, В. И. Технология металлов и конструкционных материалов / В. И. Онищенко, С. У. Мурашкин, С. А. Коваленко. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Агропромиздат, 1991. – 479 с.

Александрова, З. Е. Словарь синонимов русского языка : практический справочник / З. Е. Александрова. – 7-е изд., стер. – М. : Рус. яз., 1993. – 495 с.

Межвузовский сборник

Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – 136 с.

Книга, выпущенная издающей организацией

Подлеснов, В. Н. Станочное оборудование автоматизированного производства. Кинетика станков : учеб. пособие / В. Н. Подлеснов; ВПИ. – Волгоград, 1982. – 86 с.

Методические указания

Кинетика химических реакций и химическое равновесие : метод. указания / Сост.: В. А. Майзель, С. Ф. Строкатова, Г. Н. Ильинова, Н. И. Литинская; ВолгГТУ. – Волгоград, 1993. – 21 с.

или:

Кинетика химических реакций и химическое равновесие : метод. указания / Сост.: В. А. Майзель [и др.]; ВолгГТУ. – Волгоград, 1993. – 21 с.

• Многотомное издание

издание в целом

Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров: в 2 т. Т. 1-2 / С. Брунауэр. – М. : Изд-во иностр. лит., 1948.

отдельный том

Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров. В 2 т. Т. 1 / С. Брунауэр. – М. : Изд-во иностр. лит., 1948. – 315 с.

• Описание диссертаций и авторефератов

Луус, Р. А. Исследование оборудования с пневмовакuumным приводом для захвата строительных изделий : дис. ... канд. техн. наук : 05.05.04 : защищена 09.11.82 / Р. А. Луус. – М., 1982. – 212 с.

Махтов, Б. Н. Разработка алгоритмов устройств для распознавания неоднозначных сообщений в системах автоматизированного обучения : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Б. Н. Махтов; ТАСУР. – Томск, 1994. – 24 с.

• Статьи из журнала

одного–трех авторов

Смагунова, А. Н. Способы оценки правильности результатов анализа / А. Н. Смагунова // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 52, № 10. – С. 1022-1029.

Тюренков, И. Н. Синтез и фармакологическая активность оксипроизводственных алкилфосфоновых кислот / И. Н. Тюренков, А. К. Брель, Г. В. Стрельцов // Химико-фармацевтический журнал. – 1988. – № 2. – С. 170-174.

более 4-х авторов

Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди (II) фосфорсодержащими ионитами / В. Д. Копылова [и др.] // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56, № 4. – С. 899-902.

или:

Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди (II) фосфорсодержащими ионитами / В. Д. Копылова, А. И. Вальдман, Э. Т. Бойко, В. А. Сидоров // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56, № 4. – С. 899-902.

Определение полиароматических углеводов в объектах окружающей среды / Н. А. Клюев [и др.] // Аналитика и контроль. – 1999. – № 2. – С. 4–19.

или:

Определение полиароматических углеводов в объектах окружающей среды / Н. А. Клюев, Т. С. Чуранова, Е. И. Соболев, С. М. Петров // Аналитика и контроль. – 1999. – № 2. – С. 4-19.

Roux M.V., Temprado M., Jimnez P., Foces-Foces C., Notario R., Verevkin S.P., Liebman J.F.. Thermochemistry of 2,5-Thiophenedicarboxylic Acid // The Journal of Physical Chemistry A, V. 110, № 45, 2006, p. 12477-12483.

• *Статьи из сборников тезисов докладов конференций, семинаров и т. д.*

Глазунов, А. И. Методические основы курсового и дипломного проектирования / А. И. Глазунов, П. В. Семинихин. // Планирование содержательной части базового высшего образования : тез. докл. всерос. науч.-метод. конф. – Казань, 1984. – С. 149.

• *Статьи из межвузовских сборников научных трудов*

Авдонькин, Ф. Н. Активизация самостоятельной работы студентов / Ф. Н. Авдонькин // Методы совершенствования учебно-воспитательного процесса в вузе : межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1984. – С. 3-5.

Фосфорилирование амбифункциональных тиазолидонов в твердой фазе / А. И. Гинак [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 59–61.

или:

Фосфорилирование амбифункциональных тиазолидонов в твердой фазе / А. И. Гинак, Д. В. Буровик, Е. Б. Аронова, М. В. Рутто // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 59–61.

• *Статья из коллективного сборника*

Лазарев, В. Н. Византийская живопись XIVвека / В. Н. Лазарев // Живопись, скульптура, графика, архитектура: сб. ст. – М., 1969. – С. 62-67.

• *Глава из сборника*

Ремизов, К. С. Нормирование труда / К. С. Ремизов, В. Х. Гурьянов, И. А. Поляков // Справочник экономиста по труду. – 5-е изд., доп. и перераб. – М., 1992. – Гл. 1. – С. 5-58.

• *Нормативно-технические и технические документы:*

стандарты

ГОСТ 7.1-84. Библиографическое описание документа: общие требования и правила составления. – Взамен ГОСТ 7.40-82. – М., 1984. – 64 с.

патентные документы

А. с. 1681805 СССР, МКИ А 01 N 1/00. Раствор для фиксации биологических объектов / А. К. Брель [и др.]. – № 4704448; заявл. 14. 06.89; опубл. 30.03.90, Бюл. № 1. – 2 с.

Пат. 2095779 РФ, МПК С 07 J 1/10. Способ определения неионогенных ПАВ / В. М. Островская. – Заявл. 15.03.2003; опубл. 20.05.2004, Бюл. № 3.

• *Депонированные научные работы*

Панов, В. Ф. Модели частиц в сильной гравитации / В. Ф. Панов; Ред. журн. "Известия вузов. Физика". – Томск, 1982. – 7 с. – Деп. в ВИНТИ 27.05. 82, № 2641.

• *Отчет о научно-исследовательской работе*

Разработка контролирующих устройств : отчет о НИР / Томский ин-т АСУ и радиоэлектроники ; науч. рук. Ю. П. Шевелев. – Томск, 1989. – 280 с. – № ГР 01880062824. – Инв. № 02800062638.

***Фамилии авторов, полное название книг и журналов приводятся
на языке оригинала.***

Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

7. Статья должна быть подписана всеми авторами.

8. К статье должны быть приложены:

сведения об авторах (имя, отчество, фамилия, ученая степень, звание, домашний адрес, номер телефона домашний и служебный, E-mail);
экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати.

9. Плата с аспирантов за публикацию рукописей не взимается.

Материалы направлять ответственному секретарю сборника по адресу:
400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, кафедра «Аналитической,
физической химии и физико-химии полимеров»

и по e-mail: phanchem@vstu.ru.

Контактный телефон: (8442) 23-81-25.