

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 13

№ 22(149)

Межвузовский сборник научных статей
Издается с января 2004 г.

2014



Волгоград
2014

Учредитель: ФГБОУ 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»
президент ВолгГТУ академик РАН *И. А. Новаков*

Редакционная коллегия серии: президент 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. Дербииш*;
д-р техн. наук проф. *В. Ф. Желтобрюхов*;
д-р хим. наук проф. *С. Г. Злотин*;
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*;
д-р хим. наук доцент *Е. В. 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. № 22(149) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – 104 с. – (Сер. «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 13).

ISBN 978–5–9948–1624–0

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. 55. Табл. 39. Библиогр.: 220 назв.

ISBN 978–5–9948–1624–0

© Волгоградский государственный
технический университет, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

I. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

| | |
|---|----|
| <i>Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Брунилин Р. В., Савельев Е. Н.</i> Основность 4-[3-(аминоалкил)адамант-1-ил]анилинов в нитрометане..... | 5 |
| <i>Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Савельев Е. Н., Потаенкова Е. А., Плотникова Д. К.</i> Исследование закономерностей синтеза адамантилнитрометилена..... | 8 |
| <i>Мохов В. М., Попов Ю. В., Бессей Иту Бессей</i> Изучение гидрирования карбонитрилов в присутствии коллоидного никеля.. | 11 |
| <i>Мохов В. М., Попов Ю. В., Будко И. И.</i> О реакции переамидирования амидов карбоновых кислот аминами в присутствии ультрадисперсных частиц меди..... | 14 |
| <i>Рахимов А. И., Кутыга О. Н.</i> Влияние тригидроперфторалкильной группы на кинетические параметры этанолиза α -хлорперфторалкиловых эфиров..... | 19 |
| <i>Рахимова Н. А., Рахимов А. И., Петросян Э. В., Вострикова О. В., Уценко Т. В.</i> Влияние внутримолекулярных взаимодействий на стабильность полифторалкилхлорсульфитов..... | 22 |
| <i>Попов Ю. В., Корчагина Т. К., Лобасенко В. С., Павельев С. А.</i> Синтез β -дикетонов ацилированием енаминов хлорангидридом 3-феноксibenзойной кислоты..... | 24 |
| <i>Козловцев В. А., Алейникова Т. П., Мылая М. В., Алейникова З. С., Триполев В. П., Носов Д. В.</i> Квантово-химическое моделирование процесса дегидрирования этилбензола в стирол..... | 28 |
| <i>Козловцев В. А., Алейникова Т. П., Мылая М. В., Алейникова З. С., Носов Д. В., Михеева К. С.</i> Квантово-химическое моделирование процесса дегидрирования изобутана в изобутилен..... | 35 |
| <i>Бурмистров В. В., Бутов Г. М., Питушкин Д. А.</i> Синтез и исследование биологической активности адамантилсодержащих 1,3-дизамещенных тиомочевин..... | 42 |
| <i>Бурмистров В. В., Бутов Г. М., Данилов Д. В.</i> Синтез и исследование свойств диадамантилсодержащих 1,3-дизамещенных димочевин..... | 45 |

II. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

| | |
|--|----|
| <i>Бахтина Г. Д., Кочнов А. Б., Краснов Л. Л., Кирина З. В.</i> Фосфорхлорсодержащие связующие для огнезащитных покрытий..... | 49 |
| <i>Петрюк И. П., Каблов В. Ф.</i> Прогнозирование прочностных характеристик базовых рецептур резин..... | 54 |
| <i>Каблов В. Ф., Гайдадин А. Н., Петрюк И. П., Ключикова К. С.</i> Влияние теплоемкости наполнителя на высокотемпературное старение резин на основе этиленпропиленового каучука..... | 57 |
| <i>Крыжановский В. К., Необердин Ю. А., Бурлов В. В., Юрзанова М. В.</i> Технологические и деформационные особенности формования штучных изделий из стеклопластиков..... | 60 |

| | |
|--|-----|
| <i>Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Кочетков В. Г., Костенко Н. В.</i> Исследование теплозащитных полимерных материалов, содержащих функциональные наполнители..... | 65 |
| <i>Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Кочетков В. Г., Лапина А. В.</i> Исследование влияния соединений переходных металлов на огнестойкость эластомерных композиций..... | 68 |
| <i>Радченко Ф. С., Озерин А. С., Кротикина О. А., Колесниченко Е. В.</i> Закономерности взаимодействия натриевой соли полиметакриловой кислоты с ионами серебра в водных растворах..... | 71 |
| <i>Бураков Б. А., Гаджиев Р. Б., Бочкарев Е. С., Гричишкина Н. Х., Тужиков О. О.</i> Получение органомодифицированных силикатов d-элементов..... | 74 |
| <i>Тужиков О. О., Бураков Б. А., Сычев Н. В., Ваниев М. А., Тужиков О. И.</i> Влияние гидроксисиликатов металлов на свойства резиновых смесей и их вулканизатов..... | 80 |
| <i>Тужиков О. О., Бураков Б. А., Гаджиев Р. Б., Бочкарев Е. С., Гусев Д. О., Тужиков О. И.</i> Исследование влияния гидроксисиликатов переходных металлов на свойства полимерных композиций на основе смолы ЭД-20..... | 85 |
| <i>Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., Руденко К. Ю., Блинов А. А.</i> Влияние дисперсных микронаполнителей на адгезионные и огнестойкие свойства эластомерных композиций..... | 88 |
| <i>Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., Провоторова Д. А., Митченко А. Е.</i> Применение микроволнового излучения для улучшения прочностных свойств эластомерных материалов на основе непредельных каучуков..... | 92 |
| <i>Каблов В. Ф., Живаев А. А., Кейбал Н. А., Крекалева Т. В., Осипова Е. С.</i> Применение гидрофильного наполнителя для повышения огнестойкости эпоксидных композитов..... | 97 |
| Авторский указатель..... | 102 |

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 544.362:543.554.4

И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. Н. Савельев

ОСНОВНОСТЬ 4-[3-(АМИНОАЛКИЛ)АДАМАНТ-1-ИЛ]АНИЛИНОВ В НИТРОМЕТАНЕ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: phanchem@vstu.ru

Методом потенциометрического титрования определены константы ионизации 4-[3-(аминоалкил)адамант-1-ил]анилинов в нитрометане. Высокие значения $pK_{a_1}^{BH^+}$ и $pK_{a_2}^{BH^+}$ предполагают получение на их основе (со)полиимидов с хорошим комплексом эксплуатационных характеристик.

Ключевые слова: pK_a , константы ионизации, потенциометрическое титрование.

Полиимиды на основе адамантансодержащих диаминов по ряду эксплуатационных характеристик существенно превосходят традиционные полностью ароматические аналоги. В частности они обладают повышенной гидролитической устойчивостью и светопропусканием при сохранении достаточно высокой термостойкости и хороших физико-механических свойств [1, 2]. Поэтому расширение мономерной базы за счет новых перспективных диаминов, содержащих адамантиленовый фрагмент, несомненно, является актуальным. В связи с этим, особый интерес представляют разветвленные адамантиленароматические диамины. Наличие гидрофобных алкильных фрагментов может способствовать дальнейшему повышению гидролитической устойчивости получаемых полиимидов.

Известно, что существуют хорошие корреляционные зависимости между значениями pK_a диаминов и логарифмами констант скорости ацилирования их диангидридами тетракарбонных кислот [3]. В связи с этим, изучение основности диаминов является важным этапом при прогнозировании их реакционной способности в реакциях образования полиамидокислот и полиимидов.

Методом потенциометрического титрования [4] нами была изучена основность в нитрометане (НМ) ряда несимметричных адамантиленароматических диаминов, содержащих раз-

ветвленные алкильные фрагменты между аминогруппой и ядром адамантана. Результаты исследований представлены в таблице. Для сравнения, в этой таблице также приведены значения pK_a для адамантиленароматических диаминов с алкильной цепочкой нормального строения [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Потенциометрические измерения проводили на иономере И-130 М. Электроды: стеклянный – марки ЭСЛ-43-07 и хлорсеребряный – марки ЭВЛ-1МЗ. Все измерения проводили при $25 \pm 0,5$ °С в термостатированной ячейке.

В качестве титранта использовали растворы 72 %-ной $HClO_4$ в НМ ($c \sim 0,1$ М). 72 %-ную $HClO_4$ получали перегонкой из 57 %-ной продажной кислоты марки ч. [6].

Для титрования использовали 10 мл раствора исследуемого соединения с концентрацией 0,0025 моль / л. Перемешивание осуществлялось магнитной мешалкой. Титрант добавляли порциями по 0,02 мл.

В работе [4] показана обратимость стеклянного электрода в нитрометане, что дало возможность определить абсолютную величину pK_a (CH_3NO_2) дифенилгуанидина (ДФГ) = 17,2. Поэтому все результаты измерений приводили к стандартным условиям pK_a (CH_3NO_2) ДФГ = 17,2.

Для расчета первой и второй констант ионизации ($pK_{a_1}^{BH^+}$ и $pK_{a_2}^{BH^+}$) использовали значения pH в точках 50 и 150 %-ной нейтрализации

* Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ НШ-1981.2014.3.

($pH_{0,5}$ и $pH_{1,5}$). Приведенные значения являются средними арифметическими из 3–4 определений, выполненных в разные дни с разными образцами. Воспроизводимость значений pK_a составляет 0,05–0,1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех исследованных разветвленных адамантиленароматических диаминов значения $pK_{a_1}^{BH^+}$ изменяются от 16,0 до 16,2. Значения $pK_{a_2}^{BH^+}$ лежат в интервале 9,7–9,9.

Таким образом, 4-[3-(аминоалкил)адамант-1-ил]анилины являются достаточно сильными основаниями в нитрометане (для диаминодифенилового эфира $pK_{a_1}^{BH^+} = 9,97$; $pK_{a_1}^{BH^+} = 8,64$ [7]). В то же время необходимо отметить, что введение боковых алкильных фрагментов в алифатическую цепочку разделяющую аминогруппу и ядро адамантана приводит к заметному сниже-

нию значений $pK_{a_1}^{BH^+}$ таких соединений по сравнению с соответствующими диаминами неразветвленной структуры. Вероятно, это объясняется снижением доступности реакционных центров.

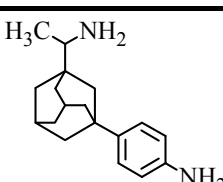
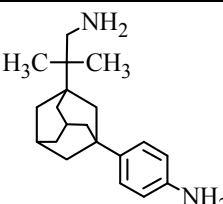
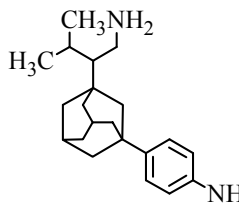
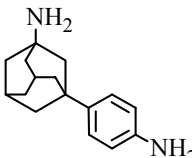
Известно, что значения $pK_a^{BH^+}$, в том числе и диаминов, позволяют рассчитать величины соответствующих σ^- констант заместителей и таким образом количественно оценить их электронное влияние.

Все исследованные соединения можно рассматривать как замещенные анилины со сложными заместителями $H_3N^+-X-Alk$. В свою очередь, это позволяет воспользоваться для расчета σ^- – констант, приведенной в литературе Гамметовской зависимостью $pK_a^{BH^+}(CH_3NO_2)$ – σ^- для анилинов [8]:

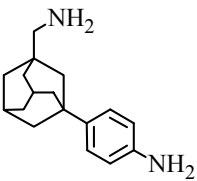
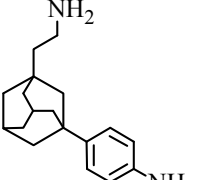
$$\sigma^-(H_3N^+-X-Alk) = \frac{[9,22 - (pK_{a_2}^{BH^+} + 0,3)]}{3,81}.$$

Результаты расчета представлены в таблице.

Основность ($pK_a^{BH^+}$) и значения σ^- – констант адамантансодержащих диаминов в нитрометане

| № | | $pK_{a_1}^{BH^+}$ | $pK_{a_2}^{BH^+}$ | σ^- $H_3N^+-X-Alk$ |
|-----|---|-------------------|-------------------|------------------------------|
| I |  | 16,2 | 9,8 | -0,23 |
| II |  | 16,2 | 9,9 | -0,26 |
| III |  | 16,0 | 9,7 | -0,20 |
| IV* |  | 16,0 | 9,4 | -0,13 |

Окончание таблицы

| № | | $pK_{a_1}^{BH^+}$ | $pK_{a_2}^{BH^+}$ | σ^- $H_3N^+-X-Alk$ |
|-----|---|-------------------|-------------------|------------------------------|
| V* |  | 16,3 | 9,9 | -0,26 |
| VI* |  | 16,9 | 10,1 | -0,31 |

* – для сравнения [5]

Для всех исследованных диаминов значения $\sigma^- (H_3N^+-X-Alk) < 0$. Это свидетельствует о том, что адамантиленовый фрагмент оказывает электронодонорное влияние даже после протонирования алифатической аминогруппы (для анилина $pK_a^{BH^+} (CH_3NO_2) = 9,07$ [4]).

Значения $pK_{a_2}^{BH^+}$ для адамантансодержащих диаминов несимметричной структуры определяются с одной стороны электронодонорным эффектом алициклического фрагмента, повышающего основность ароматических аминогрупп по сравнению с незамещенным анилином. С другой стороны возможностью передачи электронных эффектов через углеродную цепочку от протонированной аминогруппы, что приводит к уменьшению значений $pK_{a_2}^{BH^+}$.

Наименьшее значение $pK_{a_2}^{BH^+}$ и соответственно величины σ^- – константы (по модулю) наблюдаются для адамантансодержащего диамина IV, у которого аминогруппа непосредственно связана с адамантиленовым фрагментом ($\sigma^- = -0,13$). Введение метиленового мостика между аминогруппой и адамантиленовым фрагментом уменьшает передачу электронных эффектов от протонированной аминогруппы. Это в свою очередь приводит к повышению электронодонорного эффекта алкильного фрагмента и увеличению значений σ^- – констант (по модулю).

Наиболее высокое значение $pK_{a_2}^{BH^+}$ и σ^- – константы (по модулю) наблюдаются для адамантансодержащего диамина VI, в котором алифатическая аминогруппа и адамантиленовый фрагмент разделены этиленовым мостиком.

Необходимо отметить, что значения $pK_{a_2}^{BH^+}$ и σ^- – константы (по модулю) для разветвленных адамантансодержащих диаминов несколько ниже, чем для аналогичных диаминов неразветвленной структуры. Вероятно, это связано с ухудшением сольватационной стабилизации образующихся в процессе титрования катионов за счет изменения геометрии молекул.

Таким образом, введение боковых метиленовых групп в алифатическую цепочку разделяющую аминогруппой и адамантиленовый фрагментом приводит к снижению основности таких диаминов. Тем не менее, высокие значения $pK_{a_1}^{BH^+}$ и $pK_{a_2}^{BH^+}$, позволяют прогнозировать, достаточно высокую реакционную способность разветвленных 4-[3-(аминоалкил)адамант-1-ил]анилинов в реакциях образования полиамидокислот и полиимидов. Это, в свою очередь, обеспечит возможность получения на основе таких диаминов (со)полиимидов, обладающих комплексом высоких эксплуатационных характеристик.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Новаков, И. А. Полимеры на основе производных адамантана: синтез, свойства, направления практического использования / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон // Высокомолек. соед. Сер. С. (обзор). – 2005. – Т. 47, №7. – С. 1302–1331.
2. Синтез и исследование свойств новых полиимидов на основе диангирида 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенила и диаминов ряда адамантана / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова, А. А. Бакшаева // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 3). – С. 92–97.

3. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов, М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Л. А. Лайус. – Л.: Наука, 1983. – 328 с.

4. *Королев, Б. А.* Потенциометрическое титрование аминов и фосфинов в нитрометане / Б. А. Королев, Б. И. Степанов // Изв. ВУЗов, Химия и хим. технология. – 1968. – Т. 11, № 10. – С. 1193–1195.

5. Изучение основности [(2-амино)-и (2-аминометил)-бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов в нитрометане / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова, Е. В. Сорокина // Журнал общей химии. – 2013. – Т. 83, № 11. – С. 1840–842.

6. *Карякин, Ю. В.* Чистые химические вещества / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. – М.: Химия, 1974. – 408 с.

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

8. *Королев, Б. А.* Основность и строение бензилиденанилинов, замещенных в анилиновом остатке; сравнение с анилинами / Б. А. Королев, Н. А. Розанельская, Б. И. Степанов // Журнал общей химии. – 1969. – Т. 39. Вып. 5. – С. 1161–1168.

REFERENCES

1. *Novakov I.A., Orlinson B.S.* POLYMERS BASED ON ADAMANTANE DERIVATIVES: SYNTHESIS, PROPERTIES, AND APPLICATION. // Polymer Science. Series C. 2005. T. 47. № 1. C. 50–73.

2. Sintez i issledovanie svojstv novyx poliimidov na osnove dian-gidrida 3,4,3',4'-tetrakarboksidifenila i diaminov rjada adamantana / I.A. Novakov, B.S. Orlinson, R.V. Brunilin, E.A. Potajonkova, A.A. Bakshaeva // Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. N 1 / VolgGTU. – Volgograd, 2006. – С. 92–97. – (Ser. «Химия i tehnologija ehlemen-toorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»; vyp. 3).

3. Poliimidy – klass termostojkix polimerov / M.I. Besonov, M.M. Koton, V.V. Kudrjavcev, L.A. Lajhus. – L.: Nauka, 1983. – 328 s.

4. *Korolev, B.A.* Potenciometricheskoe titrovanie aminov i fos-finov v nitrometane / B.A. Korolev, B.I. Stepanov // Izv. VUzov, Ximija i xim. tehnologija. – 1968. – Т. 11, N 10. – S. 1193–1195.

5. *Novakov I.A., Orlinson B.S., Brunilin R.V., Potaenkova E.A., Sorokina E.V.* BASICITY OF {(2-AMINO)- AND (2-AMINOMETHYL)BICYCLO[2.2.1]HEPT-3-YL}ANILINES IN NITROMETHANE // Russian Journal of General Chemistry. 2013. T. 83. № 11. C. 2037–2039.

6. *Karjakin, Ju.V.* Chistye ximicheskie vewestva / Ju.V. Karjakin, I.I. Angelov. – М.: Ximija, 1974. – 408 s.

7. *Stil, D.K.* Monomery dlja polikondensacii / D.K. Stil, T.V. Kempbell. Per. s angl. pod red. V.V. Korshaka – М.: Mir, 1976. – 632 s.

8. *Korolev, B.A.* Osnovnostq i stroenie benzilidenanilinov, zamewennyx v anilinovom ostatke; sravnenie s anilinami / B.A. Korolev, N.A. Rozanel'skaja, B.I. Stepanov // Zhurnal obwey ximii. – 1969. – Т. 39. Vyp. 5. – S. 1161–1168.

I. A. Novakov, B. S. Orlinson, R. V. Brunilin, E. N. Savelyev

BASICITY OF 4-[3-(AMINOALKYL)ADAMANT-1-YL]ANILINES IN NITROMETHANE

Volgograd State Technical University

Abstract. Ionization constants of 4-[3-(Aminoalkyl)adamant-1-yl]anilines in nitromethane have been determined by potentiometric titration. Due to high values $pK_{a_1}^{BH^+}$ and $pK_{a_2}^{BH^+}$ the studied compounds are promising candidates for preparation of (co)polyimides with a complex of excellent utilitarian properties.

Keywords: pK_a , Ionization constants, potentiometric titration.

УДК 547.471; 543.51

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СИНТЕЗА АДАМАНТИЛНИТРОМЕТИЛЕНА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: phanchem@vstu.ru

Исследован процесс получения адамантилнитрометилена и найдены условия проведения реакции, которые позволяют получить адамантилнитрометилена с высокими выходом и чистотой, низкой долей побочных продуктов.

Ключевые слова: адамантанон, нитрометан, адамантилнитрометилена.

В последнее двадцатилетие было обнаружено, что 2-функциональные производные адамантана проявляют широкий спектр биологической активности [1]. Так, было установлено, что 2-изомер ремантадина проявляет в 4 раза большую активность, чем ремантадин против вируса гриппа А2 (штамма H2N2). Исходным

соединением для получения 2-функциональных производных адамантана может являться адамантилнитрометилена.

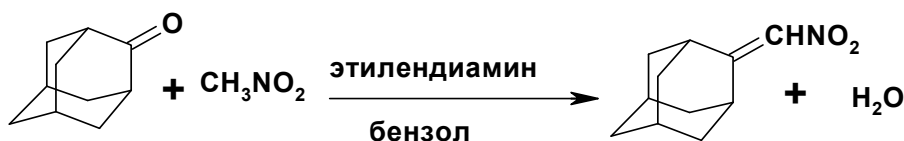
Известен способ получения нитроалкенов путем альдольной конденсации нитроалканов с карбонильными соединениями с последующей дегидратацией 2-нитроспиртов (реакция

Генри) [1]. Однако, в случае использования в качестве исходных соединений кетонов для получения 2,2-дизамещенных 1-нитроалкенов, реакция Генри практически неприменима из-за обратимости процесса [2].

В литературе описаны методы синтеза адамантилнитрометилена [3, 4]. Реакцию проводили взаимодействием адамантанона с нитрометаном в присутствии этилендиамина при мольном соотношении 1:100÷200:0.1 и времени реакции 24 часа. Выход адамантилнитрометилена составлял от 68 до 86 %. Невысокий выход целевого продукта, вероятно, связан с равновес-

ным характером протекания реакции. Большой мольный избыток нитрометана ограничивал применение данного способа синтеза для получения нитрометиленадамантана. Таким образом, разработка новых эффективных способов получения адамантилнитрометилена является актуальной задачей.

В связи с вышеизложенным нами были изучены условия процесса взаимодействия адамантанона с нитрометаном в присутствии этилендиамина; в качестве растворителя в реакции использовали бензол. Синтез проходил по нижеприведенной схеме:



Было исследовано влияние мольного соотношения реагентов (адамантанон: нитрометан: этилендиамин: бензол) и времени проведения реакции на выход целевого адамантилнитрометилена. Данные по изменению содержания адамантилнитрометилена в реакционной массе в зависимости от времени синтеза представлены в табл. 1.

Таблица 1

Изменение содержания адамантилнитрометилена в реакционной массе в зависимости от продолжительности синтеза

| Время синтеза, час | Содержание адамантилнитрометилена, % | |
|--------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| | по данным азеотропной отгонки | по данным масс-спектропии |
| 1 | 12 | 9 |
| 4 | 28 | 25 |
| 6 | 38 | 36 |
| 8 | 56 | 55 |
| 12 | 68 | 65 |
| 16 | 81 | 79 |
| 20 | 90 | 88 |
| 24 | 97 | 96 |

Как видно из данных, представленных в табл. 1, содержание продукта, определенное по количеству выделившейся воды, достаточно хорошо коррелирует с его содержанием, определенным по данным масс-спектропии. Исследование влияния мольного соотношения реагентов на содержание целевого продукта в реакционной массе представлены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение содержания адамантилнитрометилена в зависимости от мольного соотношения реагентов*

| Мольное соотношение реагентов**, моль | Содержание адамантилнитрометилена по данным масс-спектропии, % |
|---------------------------------------|--|
| 1: 2: 0,1: 2 | 10 |
| 1: 2: 0,1: 4 | 24 |
| 1: 4: 0,1: 4 | 62 |
| 1: 6: 0,1: 4 | 64 |
| 1: 4: 0,1: 8 | 65 |
| 1: 4: 0,5: 8 | 54 |
| 1: 4: 1: 8 | 47 |

* - время синтеза – 12 ч.

** - адамантанон:нитрометан:этилендиамин:бензол

В табл. 2 показано, что наибольшее влияние на содержание адамантилнитрометилена оказывает мольное соотношение нитрометана и этилендиамина. Так, использование избытка нитрометана менее двукратного, нецелесообразно в связи с низкой скоростью протекания реакции, а применение мольного соотношения выше шестикратного избытка не приводит к существенному увеличению содержания адамантилнитрометилена и уменьшению времени проведения процесса.

Изменение мольного соотношения этилендиамина от 0,1 до 1 % значительно увеличивает скорость процесса. Однако происходит снижение выхода целевого соединения. С большой долей вероятности, это связано с побочно протекающими процессами олигомеризации продукта (наблюдается значительное образование

олигомерных продуктов). Необходимо отметить, что нецелесообразно брать избыток бензола менее 4-х кратного в связи со снижением выхода целевого продукта.

Таким образом, нами был исследован процесс получения адамантилнитрометилена и показано, что на протекание реакции значительное влияние оказывает как молярное соотношение реагентов, так и время проведения реакции. Были найдены условия синтеза, позволяющие получить адамантилнитрометилен с высокими выходом и чистотой, при низкой доле побочных продуктов.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЯМР ^1H -спектры снимали на ЯМР-спектрометре (Varian) «Mercury-300 BB», внутренний стандарт – ГМДС, при частоте 300.73 МГц, растворитель CCl_4 .

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

Синтез адамантилнитрометилена

В круглодонную колбу на 500 мл, снабженную насадкой Дина–Старка и хлоркальциевой трубкой, загружают 60 г (0,4 моль) адамантанона, 97,6 г (1,6 моль) нитрометана, 2,4 г (0,04 моль) этилендиамина и 250 г (2,4 моль) бензола. Реакционную массу нагревают в течение 24 часов. Раствор охлаждают и фильтруют через слой силикагеля на фильтре Шота. Бензол упаривают, к полученной твердой массе прибавляют 350 мл петролейного эфира. Смесь нагревают до полного растворения осадка и оставляют кристаллизоваться при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают. Выход

адамантилнитрометилена составил 69,48 г (90 % от теоретического). Адамантилнитрометилен – светло-желтое вещество с температурой плавления 80–82 °C.

ЯМР (^1H) в (CCl_4) δ , м.д.: 6.96 (s, 1H), 4.08 (s, 1H), 2.46 (s, 1H), 2.12–1.81 (m, 14H).

Масс-спектр m/e ($I_{\text{отн}}$): 193 (M^+ , 15), 175 (23%), 148 (17%), 133 (12%), 131 (11%), 119 (13%), 107 (18%), 103 (16%), 93 (7%), 91 (100%), 81 (5%), 77 (6%), 67 (5%), 51 (4%), 40 (8%).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. A one pot, two step synthesis of 2,2-disubstituted 1-nitroalkenes / Yeong Jiunn Jang [at. al.] // Tetrahedron. – 2003. – P. – 4979–4992.
2. Novel chiral thioureas for highly enantioselective Michael reactions of malonates to nitroalkenes / L. J. Yan [at. al.] // Chinese Chemical Letters. – 2009. – Vol. 20. – P. – 310–313.
3. General Method for the Preparation of 2,2-Disubstituted 1-Nitroalkenes / E. Scott [at. al.] // Org. Chem. – 1993. – Vol. 58. – P. – 3850–3856.
4. A simple and economic synthesis of the corticosteroid side chain from 17-oxo-steroids. Improved ketonenitromethane reactions / D. H. Barton [at. al.] // Bull. Soc. Chim. – 1983. – Vol. 3–4. – P. – 61–65.

REFERENCES

1. A one pot, two step synthesis of 2,2-disubstituted 1-nitroalkenes / Yeong Jiunn Jang [at. al.] // Tetrahedron. – 2003. – P. – 4979–4992.
2. Novel chiral thioureas for highly enantioselective Michael reactions of malonates to nitroalkenes / L. J. Yan [at. al.] // Chinese Chemical Letters. – 2009. – Vol. 20. – P. – 310–313.
3. General Method for the Preparation of 2,2-Disubstituted 1-Nitroalkenes / E. Scott [at. al.] // Org. Chem. – 1993. – Vol. 58. – P. – 3850–3856.
4. A simple and economic synthesis of the corticosteroid side chain from 17-oxo-steroids. Improved ketonenitromethane reactions / D. H. Barton [at. al.] // Bull. Soc. Chim. – 1983. – Vol. 3–4. – P. – 61–65.

I. A. Novakov, B. S. Orlinson, E. N. Savelyev, E. A. Potayonkova, D. K. Plotnikova

INVESTIGATION OF CONFORMITIES OF ADAMANTILNITROMETILENE SYNTHESIS

Volgograd State Technical University

Abstract. The process of producing adamantilnitrometilene was investigated and the reaction conditions, which allowed to get adamantilnitrometilene with high yield and purity with a significant decrease in the share of by-products were found

Keywords: adamantanone, nitromethane, adamantilnitrometilene

УДК 547-304.7+542.973

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

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ КАРБОНИТРИЛОВ
В ПРИСУТСТВИИ КОЛЛОИДНОГО НИКЕЛЯ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Осуществлено гидрирование нитрилов карбоновых кислот водородом при атмосферном давлении и катализе наночастицами никеля. Показано, что в зависимости от строения исходных нитрилов изменяется строение и состав продуктов реакции.

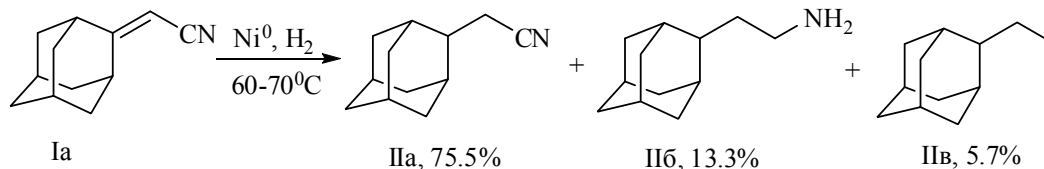
Ключевые слова: наночастицы никеля, катализ, гидрирование, нитрилы, амины.

Реакция гидрирования нитрилов один из наиболее используемых способов получения первичных аминов. Известно, что каталитическое гидрирование карбонитрилов требует достаточно жестких условий процесса и сопровождается побочными реакциями образования вторичных и третичных аминов [1]. В промышленности данную реакцию проводят в среде избытка водорода [2], что, однако, не позволяет полностью избежать образования побочных продуктов. Ранее показано, что применение катализа наночастицами металлов позволяет катализировать процесс гидрирования водородом некоторых олефинов [3,4] и кетонов [5]. Последние исследования показывают перспективность применения данного типа катализа для гидрирования связи $C=N$ [6]. Исследования, посвященные гидрированию связи $C\equiv N$ на наноразмерных катализаторах, имели эпизодический характер. Сообщается о получении смеси первичных, вторичных и третичных аминов гидрированием карбонитрилов с использованием катализа наночастицами рутения при 140 °C в течение 3 суток при давлении водорода около 70 атм. Селективность по триалкиламинам составляла 60–100 % [7]. В работе [8] показано селективное (100 %) гидрирование бензонитрила до имина - бензилиденанилина. Степень конверсии нитрила составила 83 %. В качестве катализатора использовались наночастицы родия,

иммобилизованные в матрице полимера, гидрирование протекало при 20 атм H_2 в течение 1 часа. Факт сохранения имина наряду с протеканием гидрирования менее реакционноспособного нитрила авторами не объяснен и, по видимому, является следствием специфики катализа иммобилизованного в полимерной матрице катализатора.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности протекания гидрирования нитрилов в жидкой фазе при катализе наночастицами никеля, а также ее селективность. В качестве исходных соединений были использованы 2-адамантилиденацетонитрил, 5-норборненкарбонитрил, 3-N-пиперидино- и 3-N-морфолинопропионитрил, в качестве катализатора – коллоидный раствор никеля в изопропанол, полученный восстановлением безводного хлорида никеля (II) боргидридом натрия. Реакция проводилась при барботаже водорода через смесь карбонитрила и катализатора в течение 10–16 часов и температуре 60–70 °C.

Гидрирование 2-адамантилиденацетонитрила по данным хромато-масс спектрометрии привело к образованию смеси продуктов. Идентифицирован 2-адамантилацетонитрил (содержание 75,5 % масс), продукт исчерпывающего гидрирования – 2-(2-амино)этиладамантан (13,7 %) и продукт гидрогенолиза связи $C-N$ - 2-этиладамантан (5,7 %).



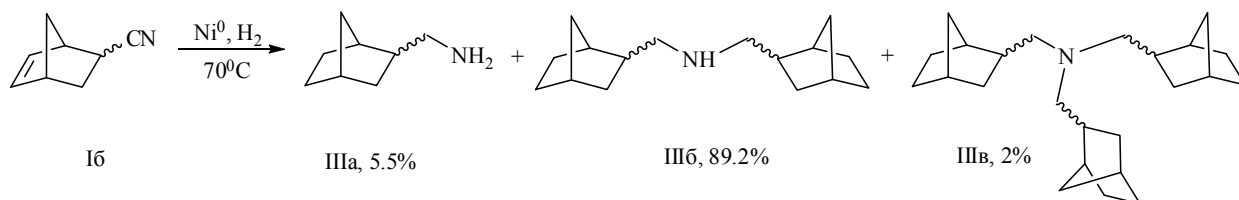
Обнаружено лишь около 1,5 % неконвертированного исходного нитрила. Состав продуктов свидетельствует о значительно большей скорости

гидрирования даже стерически затрудненной не-насыщенной связи по сравнению с гидрированием нитрильной группы. Низкая реакционная способность связи $C\equiv N$ приводит к протеканию расщепления связи углерод-азот первичного амина (около 30 % от полученного количества).

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

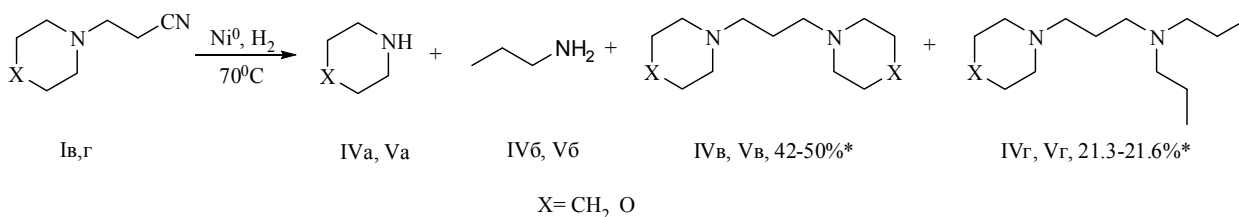
Гидрирование норборненкарбонитрила показало несколько иные результаты. Основным продуктом реакции оказался вторичный амин (88 % масс) в виде смеси *эндо*- и *экзо*-изомеров. Содержание первичного амина составило около 5 %, третичного амина – около 2 %. Интересно

отсутствие продукта гидрогенолиза и меньшее содержание первичного амина по сравнению с гидрированием 2-адамантилиденацетонитрила. Общей чертой обоих синтезов является практически полное гидрирование ненасыщенной углерод-углеродной связи.



Несколько неожиданными оказались результаты гидрирования продуктов цианэтирования морфолина и пиперидина. Главным отличием от предыдущих случаев являлось интенсивное протекание гидрогенолиза связи углерод – азот, приводившего к образованию значительных количеств (60–70 % мольн.) соответственно морфолина и пиперидина. При этом в ходе синтеза наблюдался интенсивный запах

легкокипящего первичного амина (предположительно, пропиламина), уносимого током водорода. Хромато-масс спектрометрия высококипящей фракции продуктов реакции после отгонки пиперидина и морфолина показала наличие не ожидаемых 3-аминопропильных производных, а продуктов их алкилирования морфолином и пиперидином – 1,3-бис-N-морфолино(пиперидино)пропанов.



*- содержание в высококипящей фракции (30-40%)

Помимо этого, присутствуют продукты с молекулярным ионом на 14 единиц больше. Данные молекулярные ионы соответствуют продуктам алкилирования ожидаемых первичных аминов двумя молекулами 1-пропиламина (IVг, Vг). Не обнаружено присутствия диалкиламинов, аналогичных по строению IIIб.

Таким образом, показано существенное отличие протекания процесса жидкофазного гидрирования карбонитрилов в присутствии коллоидного никелевого катализатора. Главным фактором направленности гидрирования (гидрогенолиза) является строение нитрилов, влияние которого на результат реакции является целью дальнейших исследований. Обнаружена вероятность протекания кросс-сочетания аминов на никелевом катализаторе, описанное ранее для медного катализатора [9] и наночастиц палладия [10]. Впервые обнаружена возможность гидрогенолиза связи C-N в третичных аминах, что требует отдельных исследований с целью разработки способа получения вторичных аминов из третичных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрирование 2-адамантилиденацетонитрила. В плоскодонную колбу на магнитной мешалке, снабженную барботером и обратным холодильником, загружают суспензию 0.5 г (0.014 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола, после чего постепенно присыпают 0.9 г (0.007 моль) безводного хлорида никеля (II), при этом наблюдают образование черного коллоидного раствора. После этого включают барботаж водорода и добавляют 8.7 г (0.05 моль) 2-адамантиленацетонитрила. Реакцию проводят при 70 °С в течение 12 часов. По окончании реакции смесь охлаждают, добавляют 1 мл воды для ускорения коагуляции катализатора. Осевший осадок отфильтровывают, отделяют органический слой фильтрата и отгоняют изопропанол. Остаток анализируют методом хромато-масс-спектрометрии. 2-Адамантилацетонитрил (IIа), масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 176 (21) [M+1], 175 (99) [M+], 174 (37), 148 (14), 135 (100) [Ad⁺], 107 (32), 93 (35), 80 (32), 51 (10),

41 (27). 2-Аминоэтиладамантан (IIб), масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 180 (100) [M+1], 162 (9), 134(1), 133 (3). 2-Этиладамантан (IIв), масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 165 (2) [M+1], 164 (13) [M+], 135 (100), 107 (9), 93 (10), 79 (12).

Гидрирование норборненкарбонитрила.

Аналогично, из суспензии 0.3 г (0.008 моль) боргидрида натрия в 15 мл изопропанола, и 0.5 г (0.004 моль) безводного хлорида никеля (II) и 12 г (0.1 моль) норборненкарбонитрила после барботажа водорода в течение 12 ч при 70 °С и отделения катализатора и растворителя смесь анализируют методом хромато-масс-спектрометрии. Аминометилнорборнан (IIIа), масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 125 (27) [M], 108 (16), 95 (21), 79 (38), 66 (100), 56 (18). Бис(норборнилметил)амин (IIIб), масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 235 (13) [M+2], 234 (81) [M+1], 138 (100) [C₇H₁₁CH₂NH=CH₂⁺], 109 (19), 67 (35), 44 (42). Трис(норборнилметил)амин (IIIв), масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 340 (1) [M-1], 246 (100) [M-C₇H₁₁], 152 (14), 109 (4), 79 (3), 67 (17).

Гидрирование 3-N-пиперидинопропионитрила. Аналогично, из суспензии 0.6 г (0.016 моль) боргидрида натрия в 15 мл изопропанола, и 1 г (0.004 моль) безводного хлорида никеля (II) и 13.8 г (0.1 моль) норборненкарбонитрила после барботажа водорода в течение 12 ч при 70 °С и отделения катализатора, растворителя и пиперидина смесь анализируют методом хромато-масс-спектрометрии. 1,3-Бис-N-пиперидинопропан (IVв), масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 211 (100) [M+1], 125 (26), 124 (10), 110 (39), 98 (21). 1-N-пиперидино-3-N'-дипропиламинопропан (IVг), масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 226 (15) [M], 225 (100) [M-1], 139 (35), 125 (28), 124 (48) 112 (28), 110 (34), 98 (18).

Гидрирование 3-N-морфолинопропионитрила. Аналогично, из суспензии 0.6 г (0.016 моль) боргидрида натрия в 15 мл изопропанола, и 1 г (0.004 моль) безводного хлорида никеля (II) и 14 г (0.1 моль) норборненкарбонитрила после барботажа водорода в течение 14 ч при 70 °С и отделения катализатора, растворителя и морфолина смесь анализируют методом хромато-масс-спектрометрии. 1,3-Бис-N-морфолинопропан (Vв), масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 215 (12) [M+1], 214 (100) [M], 196 (19), 184 (13), 128 (16) [M-C₄H₈NO], 127 (31), 126 (16), 114 (16) [M-C₅H₁₀NO], 112 (77), 100 (72) [C₅H₁₀NO], 98 (17), 70 (17). 1-N-Морфолино-3-N'-дипропиламинопропан (Vг), масс-спектр (ЭУ, 70эВ),

m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 228 (9) [M], 227 (55) [M-1], 208 (13), 196 (19), 139 (16), 128 (20) [M-C₄H₈NO], 124 (100), 112 (89), 100 (23) [C₅H₁₀NO], 70 (10), 43 (4) [C₃H₇].

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

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Sabatier P., Senderens J. B.* // *Chemisches Zentralbl.* – 1905. P. 860-861.
2. *Ch. Sh. Chin, B. Lee.* Hydrogenation of nitriles with iridium-triphenylphosphine complexes. // *Catalysis Letters*, 1992, V. 14, №1, P. 135-140.
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. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 39–43.*
4. *Попов, Ю. В.* Жидкофазное гидрирование енаминов при катализе мелкодисперсным никелем и атмосферном давлении водорода / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Чан Буй Фук // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5(92) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 60–62.*
5. *Мохов, В. М.* Гидрирование карбонильных соединений при катализе коллоидными частицами никеля и атмосферном давлении водорода / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Бессей Иту Бессей // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4(107) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 11). – С. 91–94.*
6. *Мохов, В. М.* Гидрирование связи C=N водородом в присутствии коллоидного никеля / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Чан Буй Фук // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 19(122) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 11). – С. 32–34.*
7. *Ortiz-Cervantes C., Iyáñez I., GarcíaFacile J. J.* Preparation of ruthenium nanoparticles with activity in hydrogenation of aliphatic and aromatic nitriles to amines // *J. Phys. Org. Chem.*, V. 25, 2012, p. 902–907.
8. *A Recyclable Nanoparticle-Supported Rhodium Catalyst for Hydrogenation Reactions / M. M. Dell'Anna, V. Gallo, P. Mastroilli, G. Romanazzi* // *Molecules*, V. 15, 2010, P. 3311-3318.
9. *Попов, Ю. В.* Прямое алкилирование аминов спиртами при катализе наночастицами никеля и кобальта / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Нгуен Тхи Тху Тхуа // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 32–36.*
10. *Selective cross-coupling of amines by alumina-supported palladium nanocluster catalysts / Ken-ichi Shimizu, Katsuya Shimura, Keiichiro Ohshima, Masazumi Tamura, Atsushi Satsuma* // *Green Chem.*, 2011, V.13, P. 3096–3100.

REFERENCES

1. *Sabatier P., Senderens J. B.* // *Chemisches Zentralbl.* – 1905. R. 860-861.

2. Ch. Sh. Chin, B. Lee. Hydrogenation of nitriles with iridium-triphenylphosphine complexes. // *Catalysis Letters*, 1992, V. 14, №1, R. 135–140.
3. Popov, Yu. V. Gidrirovanie nekotorykh nepredel'nykh soedinenij pri katalize nanochastitsami metallov / Popov Yu.V., Mokhov V.M., Nebykov D.N. // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. tr. / VolgGTU.- Volgograd, 2011. – C. 39–43. - (ser. «Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; vyp. 8).*
4. Popov, Yu.V. Zhidkofaznoe gidrirovanie enaminov pri katalize melkodispersnym nikel'm i atmosfernom davlenii vodoroda / Popov Yu.V., Mokhov V.M., Chan Buij Fuk // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. №5 (92) / VolgGTU.- Volgograd, 2012. (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. Vyp. 9)- S. 60–62.*
5. Mokhov, V. M. Gidrirovanie karbonil'nykh soedinenij pri katalize kolloidnymi chastitsami nikelya i atmosfernom davlenii vodoroda / Mokhov V. M., Popov Yu. V., Bessey Itu Bessey // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. №4 (107) / VolgGTU.- Volgograd, 2013. (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. Vyp. 11) - S. 91-94.*
6. Mokhov, V. M. Gidrirovanie svyazi C=N vodorodom v prisutstvii kolloidnogo nikelya / Mokhov V. M., Popov Yu. V., Chan Buij Fuk // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. №19 (122) / VolgGTU. - Volgograd, 2013. (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. Vyp. 11) - S. 32-34.*
7. Ortiz-Cervantes C., Iyañez I., GarcíaFacile J. J.. Preparation of ruthenium nanoparticles with activity in hydrogenation of aliphatic and aromatic nitriles to amines // *J. Phys. Org. Chem.*, V. 25, 2012, p. 902–907.
8. A Recyclable Nanoparticle-Supported Rhodium Catalyst for Hydrogenation Reactions / M. M. Dell'Anna, V. Gallo, P. Mastrorilli, G. Romanazzi // *Molecules*, V. 15, 2010, P. 3311-3318.
9. Popov, Yu. V. Pryamoe alkilirovanie aminov spirtami pri katalize nanochastitsami nikelya i kobal'ta / Popov Yu. V., Mokhov V. M., Nguen Tkhi Tkhu Tkhaio // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. №2 (75) / VolgGTU. - Volgograd, 2011. (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. Vyp. 8) – S. 32–36.*
10. Selective cross-coupling of amines by alumina-supported palladium nanocluster catalysts / Ken-ichi Shimizu, Katsuya Shimura, Keiichiro Ohshima, Masazumi Tamura, Atsushi Satsuma // *Green Chem.*, 2011, V.13, P. 3096–3100.

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

THE INVESTIGATION OF CARBONITRILES HYDROGENATION IN PRESENCE OF COLLOIDAL NICKEL

Volgograd State Technical University

Abstract: The hydrogenation of nitriles by hydrogen at atmospheric pressure and catalysis by nickel nanoparticles was done. It is shown, that the structure and composition of the reaction products are changing in dependence of structure of the starting nitriles.

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

УДК 547.599.1/4

В. М. Мохов, Ю. В. Попов, И. И. Будоко

О РЕАКЦИИ ПЕРЕАМИДИРОВАНИЯ АМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ АМИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МЕДИ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Обнаружена возможность проведения реакции переамидирования карбоновых кислот аминами в нейтральных условиях в присутствии в качестве катализатора наночастиц меди. Обсуждается вероятный механизм катализа. Реакция протекает в мягких условиях и может быть использована в качестве удобного синтетического метода получения некоторых амидов кислот.

Ключевые слова: переамидирование, катализ, наночастицы меди, амины, амиды.

Реакции образования амидных связей являются одними из важнейших процессов в химической промышленности. Один из удобных способов получения амидов карбоновых кислот – реакция переамидирования.

Переамидирование может осуществляться различными способами. Как правило, данный

процесс требует жестких условий для расщепления химически прочной амидной связи. Некаталитическое переамидирование требует нагрева не ниже 180 °С [1]. Недостатком данного метода является невозможность использования в качестве исходных веществ термически неустойчивых соединений. В последние два десятилетия

тилетию найдено несколько соединений металлов: $AlCl_3$, $Sc(OTf)_3$, [2] $Ti(NMe_2)_4$ [3] и полимер с иммобилизованным $HfCl_4$, способных переамидировать амиды карбоновых кислот аминами в среде толуола при 100 °C в течение 20–24 часов [3]. Также для катализа реакции переамидирования вторичных карбоксамидов первичными алкиламинами применялся комплекс $Al_2(NMe_2)_6$ в среде толуола при 90 °C [4]. Вторичные или третичные амиды синтезировали взаимодействием первичных карбоксамидов с первичными или вторичными аминами в присутствии каталитических количеств гидрохлорида гидроксилamina [5].

Для осуществления переамидирования первичных карбоксамидов применяют метод с использованием в качестве катализаторов трифлата скандия и хлорида циркония. Действие обоих катализаторов включает активацию первичных амидов диметилацетатами N,N-диалкилформамида с образованием промежуточных N'-ацил-N,N-диалкилформамидинов. По первому способу N'-ацил-N,N-диалкилформамидин без выделения подвергают переамидированию в присутствии хлорида циркония (0,5 экв) и амина (обычно 2 экв). По второму способу N'-ацил-N,N-диалкилформамидины очищают с помощью флэш – хроматографии. Далее их обрабатывают амином (обычно 2,5 экв) в присутствии трифлата скандия (10 мольн. %) в эфире. Процедура с использованием хлорида циркония в целом более эффективна и оперативна более проста [6].

В качестве катализаторов переамидирования использовали также борная кислота [7] и L-пролин [8], реакция протекает в течение 36 часов. Этот метод применим для широкого ряда аминов. Известно, о переамидировании диметилформамида при катализе $B(ONH_2CF_3)_3$ [9], однако применение данного соединения накладывает ограничение на выбор первичных амидов.

Переамидирование первичных амидов проводят также в циклогексане при 80 °C в течение 5–24 часов в присутствии каталитических количеств цирконоцендихлорида. Для низших амидов реакцию проводят при температуре до 30 °C [10]. Мезопористые сферы оксида нио-

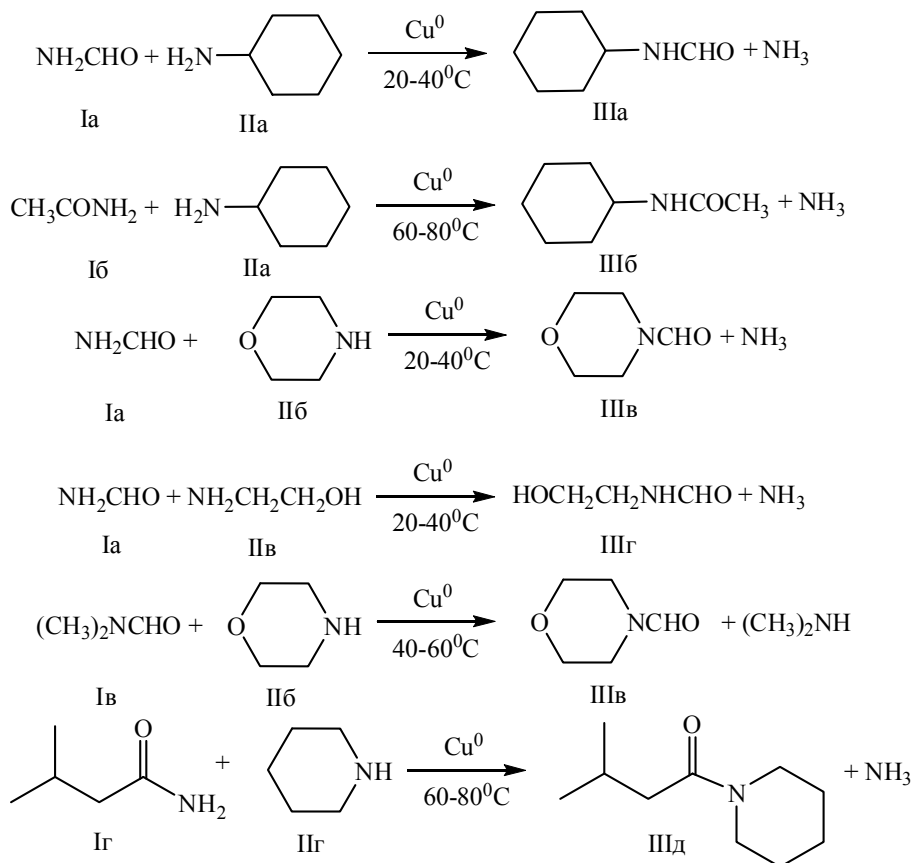
бия – также эффективный катализатор переамидирования первичных амидов. Эту реакцию можно проводить без растворителя, и она применима к широкому ряду первичных амидов и аминов. Катализатор обладает высокой стабильностью и для повторного использования [11].

Переамидирование различных первичных амидов широким рядом аминов эффективно катализирует оксид церия при 160 °C, при этом получают соответствующие N-алкиламиды без использования растворителя [12].

Таким образом, для данного процесса либо необходимы дорогостоящие или редкие соединения, используемые в качестве катализаторов, либо требуется высокая температура.

В последние годы широкие исследования проводятся в области катализа различных органических реакций наночастицами металлов. В частности, проведена реакция Лейкарта-Валлаха в присутствии наночастиц меди [13], алкилирование аминов спиртами на наночастицах никеля и кобальта [14], алкилирование 2,4-пентандиона алкилгалогенидами на наночастицах меди [15]. Также был разработан способ получения амидов прямым одностадийным взаимодействием карбоновых кислот с первичными и вторичными аминами в присутствии нейтрального коллоидного медного катализатора [16]. Представляло интерес изучить возможность проведения с применением данного катализатора и реакции переамидирования.

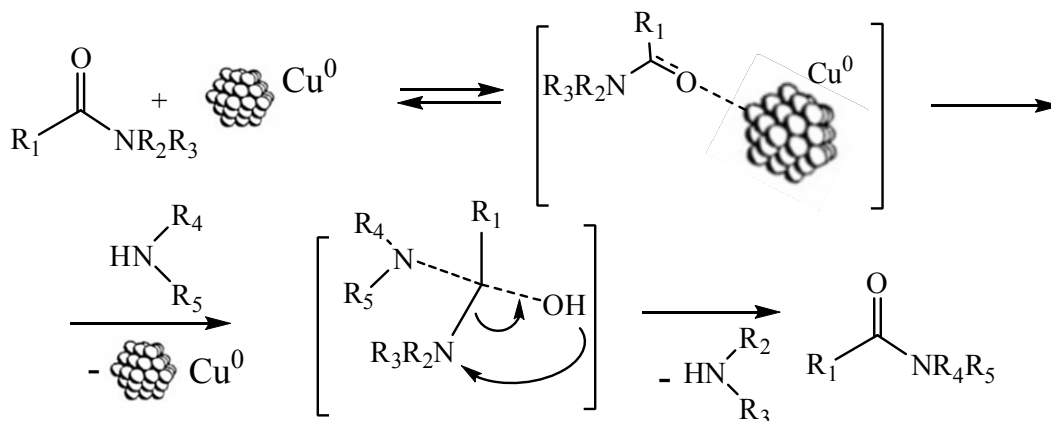
Нами было обнаружено, что при смешении коллоидного раствора меди в формамиде с алифатическими аминами уже при комнатной температуре наблюдалось выделение аммиака. На основе этого явления обнаружена возможность протекания реакции переамидирования амидов карбоновых кислот аминами. В качестве исходных карбоксамидов были использованы: формамид (Ia), ацетамид (Iб), диметилформамид (Iв), амид 3-метилбутановой кислоты (Iг), а в качестве исходных аминов – циклогексиламин (IIa), морфолин (IIб), 2-аминоэтанол (IIв), пиперидин (IIг). Реакция переамидирования проводилась в присутствии каталитических количеств наночастиц меди, которые добавлялись в сухом виде или синтезировались *in situ* в среде амидов.



При использовании в качестве исходного карбоксиамида формамида реакция начинается уже при 20 °С, интенсивное выделение аммиака происходит при 40 °С. Для переамидирования ацетамида и других замещенных амидов требуется повышение температуры до 40–80 °С.

Протекание реакции диметилацетамида и формамида с анилином даже при температурах выше 100 °С осуществить не удалось. Таким образом обнаружено, что на скорость протекания реакции переамидирования по этому методу оказывает сильное влияние основность использованного амина. Ранее нами было пред-

положено, что реакции кетонов и карбоновых кислот с аминами протекают в присутствии наночастиц металлов вследствие процесса комплексообразования между атомами металла и кислородом карбонильной группы [17]. Влияние основности амина на возможность протекания реакции косвенно указывает на механизм переамидирования, включающий атаку карбонильной группы амида амином, при этом активация процесса осуществляется через образование комплекса между концевыми атомами металла и кислородом карбонильной группы амида.



Таким образом, нами обнаружена возможность проведения реакции переамидирования первичных, вторичных и третичных амидов алифатическими аминами в мягких условиях в присутствии ультрадисперсных частиц меди. Необратимость реакции объясняется легкостью удаления образующихся аммиака или легкокипящих аминов из реакционной массы. Способ может представлять интерес в случае нежелательности использования жестких условий, дорогостоящих или кислых катализаторов. Поскольку в качестве исходных реагентов выступают нейтральные амиды, способ перспективен для селективного ацилирования аминов без использования ангидридов или хлорангидридов карбоновых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклогексилформамид (IIa). Способ 1. В плоскодонную колбу на магнитной мешалке загружают смесь 5 г (0,11 моль) формамида (Ia) и 1 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и перемешивают стальным магнитным элементом без оболочки течение 30 минут. После этого при температуре 20 °С добавляют 10,7 мл (0,11 моль) циклогексиламина (IIa), при этом выделяется аммиак. Затем отгоняют избыток амина (IIa), остаток перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 115–116 °С/30 мм рт. ст. Получают 12,7 г (0,089 моль, 90 %) циклогексилформамида, т. пл. 35–38 °С (т. пл. 36–41 °С [18]).

Способ 2. В плоскодонную колбу загружают коллоидный раствор 0,1 г наночастиц меди в 5 мл (0,11 моль) формамида (Ia), затем добавляют 10,7 мл циклогексиламина (IIa). Избыток амина (IIa) отгоняют, остаток перегоняют. Получают 12,7 г (0,089 моль, 90 %) циклогексилформамида.

Циклогексилацетамид (IIб). Аналогично синтезу (IIa), способу 1, из 5 г (0,085 моль) ацетамиды (Iб), 1 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 8,2 г (0,085 моль) амина (IIa), при нагревании до 60 °С в течение 1 часа получают 10,3 г (0,063 моль, 86 %) циклогексилацетамиды, т. кип. 289–292 °С (т. кип. 291–293 °С [18]).

Формилморфолин (IIв). Способ 1. Аналогично синтезу (IIa), способу 1, из 5 г (0,11 моль) формамида, 1 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 9,6 г (0,11 моль) морфолина (IIб) получают 10,7 г (0,093 моль, 85 %) формилморфолина, т. кип. 238–241 °С (т. кип. 239–241 °С, т. пл. 20–23 °С [18]).

Способ 2. Аналогично синтезу (IIa), способу 1, из 5 г (0,067 моль) диметилформамида (Iв), 1 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 5,8 г (0,067 моль) морфо-

лина (IIб), при нагревании до 60 °С в течение 1 часа выделялся диметиламин. После аналогичного выделения получают 6,5 г (0,056 моль, 85 %) формилморфолина, т. кип. 239–241 °С.

2-Гидроксиэтилформамид (IIг). Аналогично синтезу (IIa), способу 2, из 5 г (0,11 моль) формамида (Ia), 1 г коллоидной меди, 6,8 г (0,12 моль) 2-аминоэтанола (IIв) получают 8,2 г (0,092 моль, 83 %) 2-гидроксиэтилформамида, т. кип. 347–350 °С (т. кип. 349,5 °С [18]).

Пиперидид 3-метилбутановой кислоты (IIд). Аналогично синтезу (IIa), способу 2, из 5 г (0,05 моль) амида 3-метилбутановой кислоты, 0,3 г коллоидной меди и 4,2 г (0,05 моль) пиперидина, получают 7,2 г (0,043 моль, 85 %) пиперидида 3-метилбутановой кислоты, т. кип. 142–145 °С/20 мм рт. ст. Спектр ЯМР¹H, δ , м. д.: 0,87 м (6H, 2CH₃); 1,58–1,79 м (7H, 3 CH₂, CH); 2,06 д (2H, CH₂CO, J = 4,2 Гц); 3,38 д т (4H, (CH₂)₂N, J₁=27,2 Гц, J₂=9,6 Гц).

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.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Bon E. D., Bigg C. H., Bertrand G.. Aluminum chloride promoted transamidation reactions // J. Org. Chem., V. 59, 1994, p. 4035–4036.
2. Eldred S. E., Stone D. A., Gellman S. H., Stahl S. S.. Catalytic transamidation under moderate conditions // J. Am. Chem. Soc., V. 125, 2003, p. 3422 – 3423.
3. Eldred S. E., Stone D. A., Gellman S. H., Stahl S. S.. Transamidation Catalyzed by a Recoverable and Reusable PolyDMAP-Based Hafnium Chloride and Montmorillonite // Chem. Soc., V. 125, 2003, p. 3422 – 3423.
4. Hoerter J. M., Otte K. M., Gellman S. H., Stahl S. S.. Mechanism of Al(III)-catalyzed transamidation of unactivated secondary carboxamides // Journal of the American Chemical Society, V. 128, № 15, 2006, p. 5177–5183.
5. Allen C. L., Atkinson B. N., Williams J. M. Transamidation of primary amides with amines using hydroxylamine hydrochloride as an inorganic catalyst // Angewandte Chemie-International Edition, V. 51, № 6, 2012, p. 1383–1386.
6. Dineen T. A., Zajac M. A., Myers A. G.. Efficient Transamidation of Primary Carboxamides by in Situ Activation with N,N-Dialkylformamide Dimethyl Acetals // Journal of the American Chemical Society, V. 128, 2006, p. 16406–16409.
7. Nguyen T. B., Sorres J., Tran M. Q., Ermolenko L.. Boric Acid: A Highly Efficient Catalyst for Transamidation of Carboxamides with Amines // Organic Letters, V. 14, № 12, 2012, p. 3202–3205.
8. Rao S. N., Mohan D. C., Adimurthy S.. L-Proline: An Efficient Catalyst for Transamidation of Carboxamides with Amines // Organic Letters, V. 15, № 7, 2013, p. 1496–1499.
9. Lanigan R. M., Starkov P., Sheppard T. D.. Direct Synthesis of Amides from Carboxylic Acids and Amines by Using

Heterogeneous Catalysts: Evidence of Surface Carboxylates as Activated Electrophilic Species // *Chem. Cat. Chem.*, V. 5, № 10, 2013, p. 2832–2834.

10. Atkinson B. N., Chhatwal A. R., Lomax H. V., Walton J. W., Williams J. M. Transamidation of primary amides with amines catalyzed by zirconocene dichloride // *Chem. Commun.*, V. 48, № 95, 2012, p. 11626–11628.

11. Ghosh Subhash Chandra, Li Cheng Chao, Hua Chun Zeng, Anqi Chen. Mesoporous Niobium Oxide Spheres as an Effective Catalyst for the Transamidation of Primary Amides with Amines // *Advanced Synthesis & Catalysis*, V. 356, № 3, 2014, p. 475–484.

12. Masazumi Tamura, Takuya Tonomura, Ken-ichi Shimizu and Atsushi Satsuma. Transamidation of amides with amines under solvent-free conditions using a CeO₂ catalyst // *Green Chem.*, V. 14, 2012, p. 717–724.

13. Мохов, В. М. Модификация реакции Лейкарта-Валлаха с использованием катализа наночастицами меди / Мохов В.М., Попов Ю.В., Чан Тхань Вьет // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7).* – С. 64–69.

14. Попов, Ю. В. Прямое алкилирование аминов спиртами при катализе наночастицами никеля и кобальта / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Нгуен Тхи Тху Тхео // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8).* – С. 32–36.

15. Мохов, В. М. О взаимодействии некоторых алкилгалогенидов с 2,4-пентандионом при катализе наночастицами меди / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Нгуен Тхи Тху Тхео // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8).* – С. 36–39.

16. Мохов, В. М. Прямое амидирование карбоновых кислот первичными и вторичными аминами в присутствии коллоидных частиц меди / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, И. И. Будко // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 12).* – С. 52–56.

17. Мохов, В. М. О реакции конденсации адамантана-2 с аминами в присутствии ультрадисперсных частиц металлов / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, И. И. Будко // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 12).* – С. 48–51.

18. Alfa Aesar. Research Chemicals, Metals and Materials. 2006–2007. – 2766 p.

REFERENCES

1. Bon E. D., Bigg C. H., Bertrand G.. Aluminum chloride promoted transamidation reactions // *J. Org. Chem.*, V. 59, 1994, p. 4035–4036.

2. Eldred S. E., Stone D. A., Gellman S. H., Stahl S. S.. Catalytic transamidation under moderate conditions // *J. Am. Chem. Soc.*, V. 125, 2003, p. 3422 – 3423.

3. Eldred S. E., Stone D. A., Gellman S. H., Stahl S. S.. Transamidation Catalyzed by a Recoverable and Reusable PolyDMAP-Based Hafnium Chloride and Montmorillonite // *Chem. Soc.*, V. 125, 2003, p. 3422 – 3423.

4. Hoerter J. M., Otte K. M., Gellman S. H., Stahl S. S. Mechanism of Al(III)-catalyzed transamidation of unactivated secondary carboxamides // *Journal of the American Chemical Society*, V. 128, № 15, 2006, p. 5177–5183.

5. Allen C. L., Atkinson B. N., Williams J. M.. Transamidation of primary amides with amines using hydroxylamine hydrochloride as an inorganic catalyst // *Angewandte Chemie-International Edition*, V. 51, № 6, 2012, p. 1383–1386.

6. Dineen T. A., Zajac M. A., Myers A. G. Efficient Transamidation of Primary Carboxamides by in Situ Activation with N,N-Dialkylformamide Dimethyl Acetals // *Journal of the American Chemical Society*, V. 128, 2006, p. 16406–16409.

7. Nguyen T. B., Sorres J., Tran M. Q., Ermolenko L.. Boric Acid: A Highly Efficient Catalyst for Transamidation of Carboxamides with Amines // *Organic Letters*, V. 14, № 12, 2012, p. 3202–3205.

8. Rao S. N., Mohan D. C., Adimurthy S. L-Proline: An Efficient Catalyst for Transamidation of Carboxamides with Amines // *Organic Letters*, V. 15, № 7, 2013, p. 1496–1499.

9. Lanigan R. M., Starkov P., Sheppard T. D. Direct Synthesis of Amides from Carboxylic Acids and Amines by Using Heterogeneous Catalysts: Evidence of Surface Carboxylates as Activated Electrophilic Species // *Chem. Cat. Chem.*, V. 5, № 10, 2013, p. 2832–2834.

10. Atkinson B. N., Chhatwal A. R., Lomax H. V., Walton J. W., Williams J. M.. Transamidation of primary amides with amines catalyzed by zirconocene dichloride // *Chem. Commun.*, V. 48, № 95, 2012, p. 11626–11628.

11. Ghosh Subhash Chandra, Li Cheng Chao, Hua Chun Zeng, Anqi Chen. Mesoporous Niobium Oxide Spheres as an Effective Catalyst for the Transamidation of Primary Amides with Amines // *Advanced Synthesis & Catalysis*, V. 356, № 3, 2014, p. 475–484.

12. Masazumi Tamura, Takuya Tonomura, Ken-ichi Shimizu and Atsushi Satsuma. Transamidation of amides with amines under solvent-free conditions using a CeO₂ catalyst // *Green Chem.*, V. 14, 2012, p. 717–724.

13. Mokhov, V. M. Modifikaciya reakcii Leykarta-Vallakha s ispol'zovaniem kataliza nanochastitsami medi / Mokhov V.M., Popov Yu.V., Chan Tkhan' V'et // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. - Volgograd, 2010. - S. 64-69. - (ser. «Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov» ; vyp. 7)*

14. Popov, Yu. V. Pryamoe alkilirovanie aminov spirtami pri katalize nanochastitsami nikelya i kobalt'a / Popov Yu. V., Mokhov V. M., Nguen Tkhi Tkhu Tkhaio // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. Sb. nauch. st. №2 (75) / VolgGTU. - Volgograd, 2011. - S. 32-36. - (ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. Vyp. 8).*

15. Mokhov, V. M. O vzaimodeystvii nekotorykh alkilgalogenidov s 2,4-pentandionom pri katalize nanochastitsami medi / Mokhov V. M., Popov Yu. V., Nguen Tkhi Tkhu Tkhaio // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. - Volgograd, 2011. - S. 36-39. - (ser. «Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov» ; vyp. 8).*

16. Mokhov, V. M. Pryamoe amidirovanie karbonovykh kislot pervichnymi i vtorichnymi aminami v prisutstvii kolloidnykh chastits medi / Mokhov V. M., Popov Yu. V., Budko I. I. // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. - Volgograd, 2014. - S. 52-56. - (ser. «Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov» ; vyp. 12).*

17. Mokhov, V. M. O reaktsii kondensacii adamantanona-2 s aminami v prisutstvii ul'tradispersnykh chastits metallov / Mokhov V. M., Popov Yu. V., Budko I. I. // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU.- Volgograd, 2014. -

S. 48-51. - (ser. «Khimiya i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; vyp. 12.).

18. Alfa Aesar. Research Chemicals, Metals and Materials. 2006–2007. – 2766 p.

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

ON THE TRANSAMIDATION REACTION OF CARBOXYLIC ACID AMIDES BY AMINES IN PRESENCE OF ULTRADISPERSED COPPER PARTICLES

Volgograd State Technical University

Abstract: Discovered an opportunity of carboxylic acid amides transamidation by amines in neutral conditions in presence of copper nanoparticles, used as catalyst. A possible mechanism of catalysis is discussed. The reaction proceeds in mild conditions and may be used, as useful synthetic method for some carboxylic amides preparation.

Keywords: transamidation, catalysis, nickel, copper nanoparticles, amines, amides.

УДК 542.97:546.226-31.547.413

А. И. Рахимов, О. Н. Кутыга

ВЛИЯНИЕ ТРИГИДРОПЕРФТОРАЛКИЛЬНОЙ ГРУППЫ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭТАНОЛИЗА α -ХЛОРПЕРФТОРАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vsnu.ru

Исследованы кинетические параметры этанолиза α -хлоралкилперфтор-алкиловых эфиров и сравнены с перфторированными аналогами. Установлено, что увеличение длины перфторированной цепи снижает реакционную способность α -хлорэфира.

Ключевые слова: α -хлорэфир, константа скорости этанолиза, активационный барьер и кинетические параметры реакции.

α -Хлорэфиры широко используются в органическом синтезе [1–4], включая реакции с гидроксилсодержащими соединениями [5].

Таблица 1

Кинетические параметры этанолиза 1-хлор-1-(1',1',3'-тригидроперфтор-пропокси)этана при 30 °С в гексане

| № п/п | Начальные концентрации реагентов, моль/л | | Константа начальной скорости реакции, $k_{эф} \cdot 10^4$ моль/л·сек |
|-------|--|--------|--|
| | α -хлорэфир | этанол | |
| 1 | 0,097 | 0,097 | 12,83 |
| 2 | 0,119 | 0,119 | 18,83 |
| 3 | 0,153 | 0,153 | 23,33 |
| 4 | 0,171 | 0,171 | 36,33 |
| 5 | 0,084 | 0,165 | 22,52 |
| 6 | 0,121 | 0,165 | 33,00 |
| 7 | 0,158 | 0,165 | 41,67 |
| 8 | 0,200 | 0,165 | 53,18 |
| 9 | 0,121 | 0,098 | 27,10 |
| 10 | 0,121 | 0,154 | 42,32 |
| 11 | 0,121 | 0,200 | 54,18 |

Нами в качестве объекта кинетических исследований выбраны α -хлорэфиры,



где R = HCF₂CF₂, H CF₂ (CF₂)₃, HCF₂(CF)₅, CH₃CH₂, CH₃(CH₂)₃.

Определение начальных констант скоростей реакции α -хлорэфиров проводили в н-гексане при температуре 30 °С, определяя количество выделяющегося хлористого водорода методом потенциометрического титрования [6].

Значения начальных констант скорости реакции $k_{эф}$ приведены в табл. 1.

Интересные результаты этанолиза получены при почти двукратном избытке спирта (опыт 5, табл. 1) и 20 % избытке α -хлорэфира (опыт 9, табл. 1). Так, в опыте 5 константа начальной скорости реакции увеличилась до $22,52 \cdot 10^4$ моль/л·сек, в то же время увеличение концентрации α -хлорэфира (опыты 7 и 8) оказывает меньшее влияние на константу начальной скорости реакции. Следует отметить, что увеличение начальной концентрации этанола (опыт 11) до 0,200 моль/л (эта концентрация почти в два раза превышает концентрацию α -хлорэфира) приводит к значительному повышению константы начальной скорости реакции

(до $54,18 \cdot 10^4$ моль/л·сек). Этот результат согласуется с общим порядком этанолиза ($1,81 \pm 0,103$). В случае отсутствия атомов фтора в молекуле α -хлорэфира (в качестве модели взят 1-хлор-1-пропоксигетан, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$) при эквимолярном соотношении реагентов этанолиз идет с большими значениями начальных скоростей (табл. 2).

Таблица 2

**Кинетические параметры этанолиза
1-хлор-1-пропоксигетана в гексане при 30 °С**

| № п/п | Начальные концентрации реагентов, моль/л | | Константа начальной скорости реакции, $k_{\text{эф}} \cdot 10^4$ моль/л·сек |
|-------|--|--------|---|
| | α -хлорэфир | этанол | |
| 1 | 0,083 | 0,083 | 15,50 |
| 2 | 0,097 | 0,097 | 22,17 |
| 3 | 0,119 | 0,119 | 32,50 |
| 4 | 0,153 | 0,153 | 50,67 |

Так, сравнение опытов 1–4 (табл. 1 и 2) показывает значительно большее значение начальных скоростей этанолиза для незамещенного α -хлорэфира: скорость этанолиза увеличивается в 1,7 раза (сравнение опыта 2, табл. 1 с опытом 2 в табл. 2) и в 1,4 раза (сравнение опытов 3 в табл. 1 с опытом 4 в табл. 2). При этом общий порядок реакции оказался идентичным

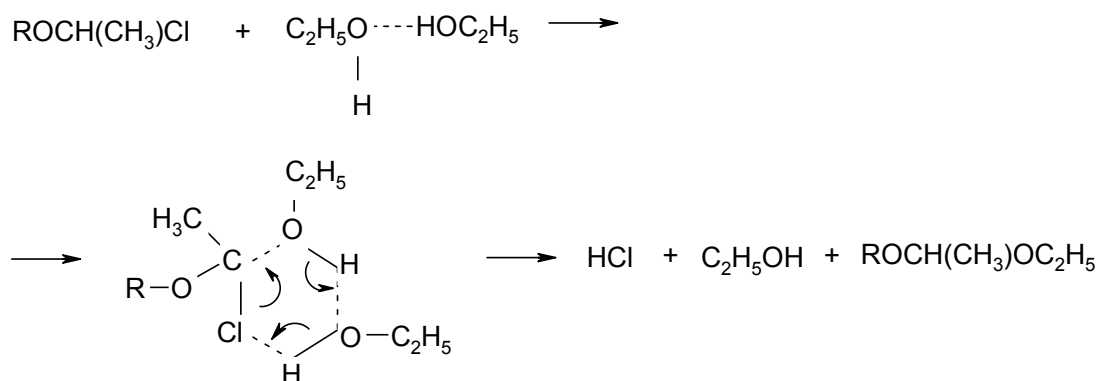
для незамещенного α -хлорэфира: порядок по α -хлорэфире и порядок по этанолу составляет $0,92 \pm 0,03$. Представленные закономерности нуклеофильного замещения хлора в α -хлорэфирах (полифторалкилированном и не-замещенном) описываются уравнением второго порядка.

Сравнение констант скорости этанолиза α -хлорэфиров (табл. 1 и 2), полученных в идентичных условиях, показывает, что замещение пропоксигруппы на тригидроперфторпропоксигруппу снижает реакционную способность α -хлорэфира в 1,4–1,7 раза, что объясняется $\text{S}_{\text{N}}2$ механизмом реакции нуклеофильного замещения хлора на этокси-группу.

С увеличением концентрации этанола наблюдается значительное увеличение константы начальной скорости этанолиза (опыты 1 и 5 в табл. 1, в которых начальная концентрация этанола была увеличена с 0,097 моль/л до 0,165 моль/л).

Этот факт, вероятно, связан с механизмом этанолиза α -хлорэфиров, включающим образование шестичленного переходного состояния.

В переходном шестичленном состоянии возможен синхронный переход атомов благодаря перераспределению электронной плотности между атомами, сопровождающийся образованием эфира, хлористого водорода и этанола:



Введение электроноакцепторной полифторированной группы ($\text{R}=\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2$) затрудняет переход электронной плотности к атому кислорода этокси группы и препятствует образованию эфирной связи с выделением хлористого водорода. В табл. 3 приведено влияние температуры на константу скорости этанолиза α -хлорэфиров. Очевидно, что замена этильной группы на $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2$ – заместитель приводит к снижению константы скорости этанолиза почти в два раза.

Таблица 3

**Влияние температуры на константу
скорости этанолиза α -хлорэфиров,
 $\text{RCH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ в гексане**

| R | 293 °К | 298 °К | 303 °К | 308 °К |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| CH_3CH_2 | 11,02 | 14,22 | 20,50 | 25,75 |
| HCF_2CF_2 | 6,17 | 8,12 | 11,25 | 14,85 |
| $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n$ | 5,28 | 6,95 | 9,72 | 13,08 |

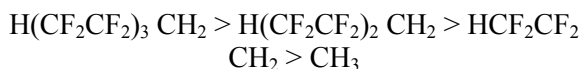
На это указывает также повышение энергии активации этанолиза при переходе от незамещенного к полифторированному α -хлорэфиру (табл. 4).

Таблица 4

Влияние полифторалкильного заместителя в α -хлорэфирах, $\text{ROCH}(\text{Cl})\text{CH}_3$ на величину энергии активации этанолиза

| Заместитель, R | Энергия активации, кДж/моль |
|---|-----------------------------|
| CH_3CH_2 | 184,6 |
| $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ | 187,2 |
| $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$ | 193,0 |
| $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2$ | 209,8 |

Энергия активации этанолиза максимальна для спирта с наибольшей длиной перфторуглеродной цепи:



Таким образом, исследование α -хлорэфиrow показало, что нуклеофильное замещение хлора на этокси-группу идет по второму порядку, а введение полифторалкильного заместителя снижает реакционную способность α -хлорэфира, связанную, скорее всего, с особенностью структуры шестичленного переходного состояния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимов, А. И. Синтез ди(1,1,3-тригидроперфторпропосиметана) и этана / А. И. Рахимов, О. Н. Кутыга, А. А. Бакшаева // ЖОХ. – 2009. – Т. 79. – Вып. 11. – С. 1926–1927.
2. Рахимов, А. И. Синтез α -хлорполифторалкиловых эфиров и ацеталей на их основе / А. И. Рахимов, О. Н. Ку-

тыга, А. А. Бакшаева // ЖОХ. – 2011. – Т. 81. – Вып. 3. – С. 463–466.

3. Рахимов, А. И. Синтез акрилатов и метакрилатов на основе трет.-бутилперокси- α -хлоралкоксиэтанов / А. И. Рахимов, О. С. Богданова // ЖОХ. – 2011. – Т. 81. – Вып. 11. – С. 1927.

4. Рахимов, А. И. Особенности радикального термализа эфиров 2-[трет.-бутилперокси]этокс]метанолов / А. И. Рахимов, О. С. Богданова // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 7 / ВолгГТУ. – Волгоград. 2014. – (Серия «Химия и технология элементарорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 82–84.

5. Поконова, Ю. В. Галоидэфиры. Способы получения, свойства, применение. Химия. – М. – Л. 1966. – 339 с.

6. Васильев, В. П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим специальностям. – М.: Дрофа. 2002. – 384 с.

REFERENCES

1. Rakhimov A.I., Kutyga O.N., Bakshaeva A.A. SYNTHESIS OF DI(1,1,3-TRIHYDROPERFLUOROPROPOXY)METHANE AND DI(1,1,3-TRIHYDROPERFLUOROPROPOXY)ETHANE // Russian Journal of General Chemistry. 2009. T. 79. № 11. C. 2452.
2. Rakhimov A.I., Kutyga O.N., Bakshaeva A.A. SYNTHESIS OF α -CHLOROPOLYFLUOROALKYL ETHERS AND ACETALS BASED ON THEM // Russian Journal of General Chemistry. 2011. T. 81. № 3. C. 559–561.
3. Rakhimov A.I., Bogdanova O.S. SYNTHESIS OF ACRYLATES AND METHACRYLATES BASED ON TERT-BUTYLPEROXY- α -CHLOROALKOXYETHANES // Russian Journal of General Chemistry. 2011. T. 81. № 11. – C. 2379–2380.
4. Rakhimov A.I. Osobennosti radikalnogo termaliza eh-firov 2-[tret.-butilperoksi]ehtoksi]metanolov / A.I. Raximov, O.S. Bogdanova // Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. N 7 / VolgGTU. – Volgograd. 2014. – (Serija «Ximija i texnologija ehlementorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»; vyp. 7). – S. 82-84.
5. Pokonova Ju.V. Galoidehfiry. Sposoby poluchenija, svojstva, primenenie. Ximija. M. – L. 1966. 339 s.
6. Vasiljev V.P. Analiticheskaja ximija. Fiziko-ximicheskie metody analiza: Uchebnik dlja studentov vuzov, obuchajuwixsja po ximiko-texnologicheskim specialqnostjam. – M.: Drofa. 2002. – 384 s.

A. I. Rakhimov, O. N. Kutiga

INFLUENCE OF TRIHYDROPERFLUOROALKYL GROUPS ON KINETIC PARAMETERS OF ETHANOLYSIS FOR α -CHLOROALKYL PERFLUOROALKYLILIC ETHERS

Volgograd State Technical University

Abstract. Investigated of kinetic parameters for ethenolysis of α -chloroalkylperfluoroalkilic ethers. It is shown the decrease of reaction activity with legthen of alkylperfluoroalkilic chain for α -chloroalkylperfluoroalkilic ethers.

Keywords: ethenolysis, α -chloroalkylperfluoroalkilic ethers, kinetic parameters.

УДК 547.26'122.05

Н. А. Рахимова, А. И. Рахимов, Э. В. Петросян, О. В. Вострикова, Т. В. Ущенко

ВЛИЯНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
НА СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИФТОРАЛКИЛХЛОРСУЛЬФИТОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

Методом *ab initio* рассмотрено влияние внутримолекулярных взаимодействий в молекулах пропилхлорсульфита и тетрафторпропилхлорсульфита с участием водорода метиленовой группы, связанной одновременно с заместителем (пропильным или тетрафторпропильным) и хлорсульфитной группой, приводящей к пятичленному внутримолекулярному комплексу, затрудняющему выделение SO_2 , HCl и образование тетрафторхлорпропана.

Ключевые слова: метод *ab initio*, тетрафторпропилхлорсульфит, внутримолекулярный комплекс, хлорсульфитная группа.

Известно [1], что CH и CH_2 -группы, связанные с электроноакцепторными заместителями, проявляют кислотность в газовой фазе и в органических растворителях. Ранее было показано [2–10], что полифторалкилхлорсульфиты, в отличие от алкилхлорсульфитов, обладают высокой стабильностью при комнатной температуре и легко перегоняются в вакууме.

В данной работе квантовохимическим методом *ab initio* проведен анализ влияния введения четырех атомов фтора на полярность CH -

связей в метиленовой группе, непосредственно связанной с хлорсульфитной группой. В табл. 1 приведены параметры электронной структуры пропилхлорсульфита (I) и тетрафторпропилхлорсульфита (II).



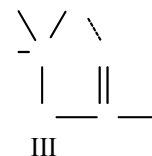
Таблица 1

Значения электронной плотности и полной энергии в структурах I–III

| Структура | Электронная плотность | | | Полная энергия $\cdot 10^{-3}$, кДж/моль |
|-----------|--|--|--|---|
| | атома углерода, граничащего с кислородом | приближенного к хлорсульфитной группе атома водорода | удаленного от хлорсульфитной группы атома водорода | |
| I | 4,872678 | 0,577633 | 0,583849 | -2958,07 |
| II | 5,458298 | 0,42751 | 0,484183 | -3969,63 |
| III | 5,560222 | 0,407916 | 0,428164 | -3969,67 |

Как видно из табл. 1 электронная плотность на атоме углерода, граничащем с атомом кислорода группы CH_2 , уменьшается под влиянием введения тетрафторэтильной группы.

На атомах углерода CH_2 -группы в исходной структуре I электронная плотность равна 4,872678 и она повышается под влиянием тетрафторэтильной группы до 5,458298 ($\Delta=0,5831518$). Таким образом, наблюдается значительное повышение полярности C-H в метиленовой группе с введением тетрафторэтильного заместителя. Это приводит к повышению C-H кислотности CH_2 -группы и повышению вероятности внутримолекулярного взаимодействия ее с атомом кислорода $>\text{S=O}$ – группы с образованием пятичленной циклической структуры:



В таблице также приведены геометрические параметры циклической структуры III, распределение в ней электронной плотности и значение электронной энергии.

В структуре III наблюдается дальнейшее возрастание CH -кислотности: электронная плотность на атоме водорода H уменьшается до 0,407916, Электронная плотность на атоме углерода, по сравнению с линейной структурой, увеличивается до 5,560222 ($\Delta=0,1043922$).

Кроме того, следует отметить значительное уменьшение полной энергии циклической структуры III, составляющее 9,62 ккал/моль, что также должно способствовать ее образованию.

В образующейся циклической структуре III атом хлора значительно удален от реакционно-го центра (положительно заряженного атома углерода) и атака положительно заряженного углеродного атома хлорсульфитной группой затруднена, что стабилизирует молекулу полифторалкилхлорсульфита.

Анализ возможности образования циклической структуры, не содержащей атомов фтора, как видно из значений полной электронной энергии, является затруднительным.

Следовательно, проведенный методом *ab initio* анализ электронной структуры пропи-лхлор-

сульфита и тетрафторпропилхлорсульфита, включая возможность образования внутримолекулярной пятичленной циклической структуры тетрафторпропилхлорсульфита, указывает на возможность образования цикла благодаря высокой С-Н кислотности CH_2 -группы и ее внутримолекулярного ассоциативного взаимодействия с атомом кислорода $>\text{S}=\text{O}$ – группы.

Расчетные данные согласуются с экспериментальными результатами по синтезу и свойствам полифторалкилхлорсульфитов: ПФАХС (табл. 2) обладают высокой стабильностью, что позволяет выделять и очищать эти соединения в условиях перегонки при достаточно высокой температуре (более 80 °С при вакууме 5 мм рт. ст.), тогда как незамещенные хлорсульфиты распадаются в момент их образования.

Таблица 2

Физико-химические свойства полифторалкилхлорсульфитов

| Полифторалкилхлорсульфит | Т. кип., °С / мм рт. ст. | d_{20}^{20} | n_D^{20} |
|--|-----------------------------|---------------|------------|
| 1,1,3-тригидроперфторпропилхлорсульфит | 36/5 | 1,6110 | 1,3710 |
| 1,1,5-тригидроперфторпентилхлорсульфит | 64/5 | 1,7830 | 1,3630 |
| 1,1,7-тригидроперфторгептилхлорсульфит | 61/1 | 1,7870 | 1,3430 |

Таким образом, обосновано повышение стабильности ПФАХС по сравнению с незамещенным хлорсульфитом, которая определяется возможностью образования пятичленного комплекса, за счет внутримолекулярной водородной связи, в которой удалены реакционные центры и маловероятно образование SO_2 , HCl и полифторхлоралкана.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Реутов, О. А. Равновесная кислотность С-Н связей в органических соединениях / О. А. Реутов, К. П. Бутин, И. П. Белецкая // Успехи химии. – 1974. – Т. 43. – № 1. – С. 35–63.
2. Рахимов, А. И. Синтез и свойства полифторалкилхлорсульфитов / А. И. Рахимов, О. В. Вострикова // Соединения фтора. Химия, технология, применение: сборник научных трудов (юбилейный выпуск) / РНЦ «Прикладная химия». – СПб., 2009. – С. 314–321.
3. 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.
4. Рахимов, А. И. Выделение, идентификация и полифторалкоголиз олигомеров из отходов производства поликапроамида / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганиче-

ских мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 97–98.

5. Рахимов, А. И. Синтез аллиловых эфиров полифторированных спиртов / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, До ЗыонгФыонгТхао // 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.

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

7. 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. 2). – С. 30–32.

8. 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.

9. Сторожакова, Н. А. Синтез полифторалкиловых эфиров олигомеров -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. 1). – С. 39–52.

10. 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 (Fluorinenotes). – 2011. – № 4.

REFERENCES

1. Reutov, O.A. Ravnovesnaja kislotsnost' C-H svyazej v organicheskikh soedinenijah / O. A. Reutov, K. P. Butin, I.P. Beleckaja // Uspehihimii – 1974 – T.43. №1 – S. 35–63.
2. Rakhimov, A. I. Sintez i svoystva polifloralkilhlorsul'fitov/A. I. Rakhimov, O. V. Vostrikova // Soedinenija ftora. Himija, tehnologija, primenenie: sbornik nauchnyh trudov (jubilejnyj vypusk) / RNC «Prikladnaja himija». –SPb., 2009. – S. 314–321.
3. Rakhimov, A.I. Polifloralkilirovanie proizvodnyh adamantana/ A.I. Rakhimov, O.V. Vostrikova//IzvestijaVolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2(62) / VolgGTU. -Volgograd, 2010. – S. 44–46. (Ser. Himija i tehnologijaj elementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov.Vyp. 7).
4. Rakhimov, A.I. Vydelenie, identifikacija i polifloralkogoliz oligomerov i zotodov proizvodstva polikaproamida/ A.I. Rakhimov [i dr.] // Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2(75)/VolgGTU. -Volgograd, 2011. –S. 97–98. (Ser. Himija i tehnologijaj elementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov.Vyp. 8).
5. Rakhimov, A.I. Sintezallilovyhjeftirovpoliflorirovannyhspirtov/A. I. Rakhimov, A. V. Miroshnichenko, Do ZyongFyongThao// IzvestijaVolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2(62)/VolgGTU. -Volgograd, 2010. – S. 47–48. (Ser. Himijaitehnologijajelemtorganicheskikhmonomerovipolimernyhmaterialov.Vyp. 7).
6. Rakhimov, A.I. Novajareakcijapoliflorirovannyhspirtov s tionilhloridom/A.I. Rakhimov, A.V. Miroshnichenko// Ftornyezametki (Fluorine notes). –2011. –№ 3.
7. Rakhimov, A. I. Reakcii karboksilsoderzhashhih soedinenij i ih solej s polifloralkilhlorsul'fitami / A. I. Rakhimov [i dr.] // Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2(50)/ VolgGTU. -Volgograd, 2009. -S. 30-32. (Ser. Himija i tehnologijaj elementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov.Vyp. 2).
8. Rakhimov, A.I. Novyj kataliticheskij metod sinteza polifloralkilhlorsul'fitov/A. I. Rakhimov, A. V. Nalesnaja, R. G. Fedunov, O. V. Vostrikova // Zhurnal obshhej himii. – 2004. –T. 74. –Vyp. 5. –C. 868–869.
9. Storozhakova, N. A. Sintez polifloralkilovyhjeftirov oligomerov –aminokapronovoj kisloty /N.A. Storozhakova, A.I. Rakhimov, A.V. Nalesnaja // Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 5(31) / VolgGTU. -Volgograd, 2007. –S. 39–52. (Ser. Himija i tehnologijaj elementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov.Vyp. 1).
10. Rakhimov, A. I. Vlijanie polifloralkil'nyh grupp v so-polimere akrilamid-akrilatnatrija na svoystva ego nizko koncentrirovannyh vodnyh rastvorov / A.I. Rakhimov, D.A. Ver-shinin, A.V. Miroshnichenko, O.S. Rakhimova // Ftornyezametki (Fluorine notes). –2011. –№ 4.

N. A. Rakhimova, A. I. Rakhimov, E. V. Petrosyan, O. V. Vostrikova, T. V. Uchenko

INFLUENCE OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS ON THE STABILITY OF POLYFLUOROCHLOROSULFITES

Volgograd State Technical University

Abstract. Ab initio method is shown the influence inside molecular interaction S(O)Cl – group with CH₂ – group into tetrafluoropropylchlorsulfite on its thermal stability.

Keywords: tetrafluoropropylchlorsulfite, intramolecular interactions, CH-acidity, thermal stability, ab initio method.

УДК 547.572.3

Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, В. С. Лобасенко, С. А. Павельев

СИНТЕЗ β-ДИКЕТОНОВ АЦИЛИРОВАНИЕМ ЕНАМИНОВ ХЛОРАНГИДРИДОМ 3-ФЕНОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: GSOM1@yandex.ru

В статье рассматриваются результаты исследований по разработке технологичных методов синтеза β-дикетон, содержащих дифенилоксидный фрагмент, ацилированием енаминов хлорангидридом 3-феноксибензойной кислоты. Для синтезированных дикарбонильных соединений прогнозируются различные виды биологической активности при отсутствии сколько-нибудь выраженных токсических и канцерогенных свойств.

Ключевые слова: синтез, diketony, дифенилоксидный фрагмент, ацилирование, енамины, биологическая активность.

Дикарбонильные соединения имеют широкое применение, как в промышленном, так и в лабораторном синтезе. Наличие дикарбонильного фрагмента в этих веществах обуславливает их высокую реакционную способности по отношению ко многим типам реагентов [1]. Дикетоны используются в качестве фоточувствительных материалов, мономеров для полимерных композиций и интермедиатов в органи-

ческом синтезе [2]. Они являются экстрагентами для лантаноидов и актиноидов, а также компонентами некоторых каталитических и люминесцентных систем. Многие дикарбонильные производные проявляют различные виды биологической активности [3].

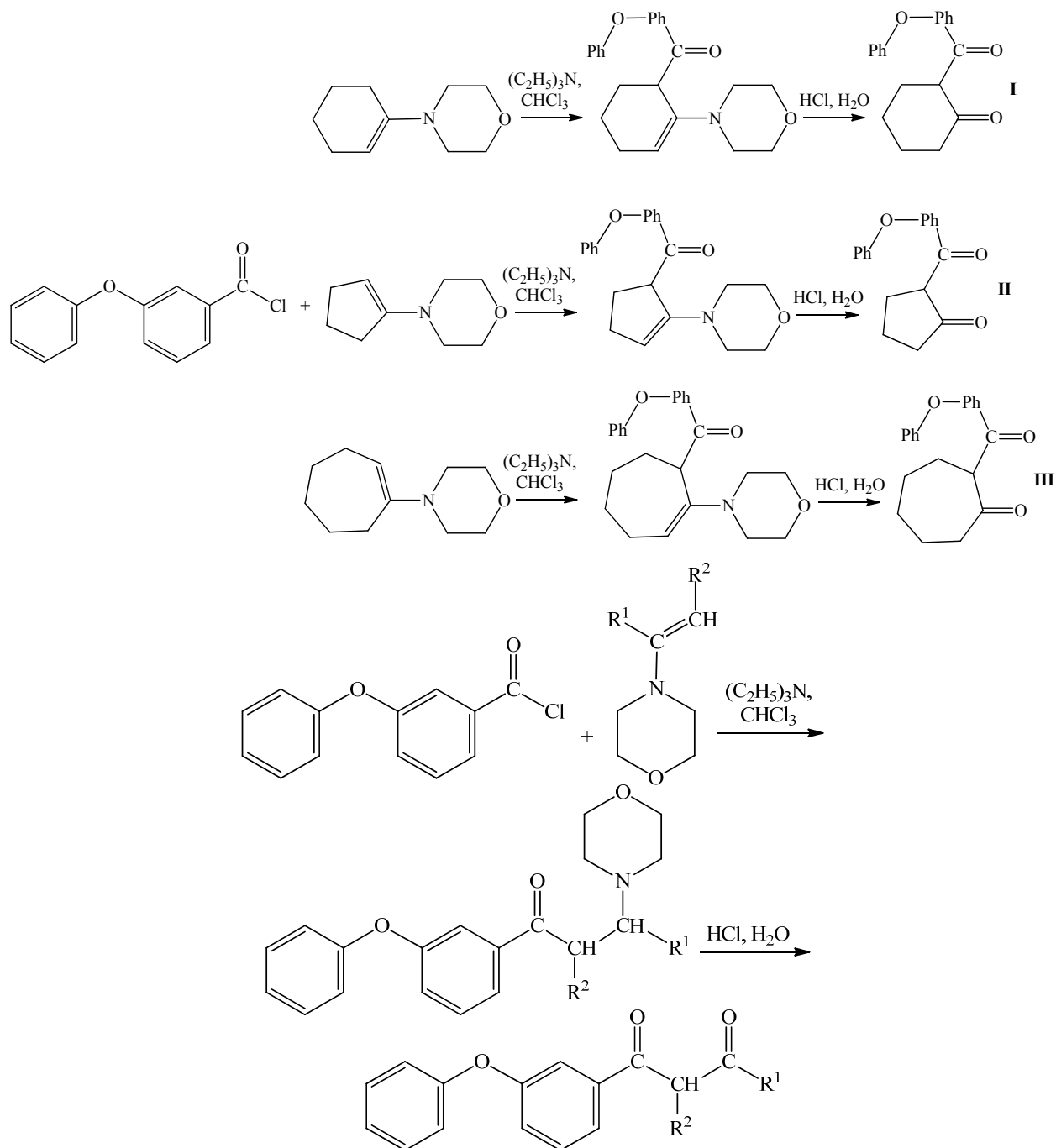
Введение дифенилоксидного фрагмента в молекулу открывает новые аспекты использования этих соединений. 1,3-Дикетоны, содержа-

щие дифенилоксидный фрагмент, обладают значительной стабильностью, проявляют различные виды биологической активности, а также могут служить исходными для синтеза различных карбо- и N,O,S-гетероциклических соединений, обладающих медико-биологическими свойствами [4].

Хлорангидриды ароматических карбоновых кислот обычно с хорошими выходами дают ацилированные енамины, причем образуется

как сопряженная структура, так и несопряженная. Оба продукта при гидролизе превращаются в β -дикетонильное соединение [5].

Основываясь на методике ацилирования енаминов хлорангидридом кислоты [6], нами проведено ацилирование енаминов различного строения хлорангидридом 3-феноксибензойной кислоты. Взаимодействие образовавшегося продукта с соляной кислотой приводит к получению 1,3-дикетонов:



IV, $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_3$; V, $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = CH_3$;
VI, $R_1 = Ph$, $R_2 = H$; VII, $R_1 = Ph$, $R_2 = CH_3$; VIII, $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$.

Синтез проводили при мольном соотношении хлорангидрид : енамин = 1:1, в присутствии триэтиламина в хлороформе при температуре 50–60 °С в течение 7–8 часов.

Образующийся при реакции хлористый водород улавливали вспомогательным основанием – безводным триэтиламином, так как иначе около 50 % взятого енамина оказалось бы связанным в виде соли.

Синтезированные 1,3-дикетоны представляют собой масло, медленно кристаллизующееся при охлаждении. Выходы составляют 37–92 %.

Была предпринята попытка повысить выход 2-(3-феноксibenзоил)циклогексанаона проведением реакции в более жестких условиях. Повышение температуры синтеза до 60 °С и его продолжительности до 17–18 часов, при проведении гидролиза серной кислотой не дало положительного результата. Как показали хромато-масс-спектрометрические исследования, в таких условиях целевой продукт был получен с еще меньшим выходом.

Физико-химические характеристики полученных соединений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики β -дикетонов, содержащих дифенилоксидный фрагмент

| № | Выход, % | T _{кип} , °С (P _{ост} , мм.рт.ст) | d ₄ ²⁰ | n _D ²⁰ |
|------|----------|---|------------------------------|------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| I | 70 | 141-143 (10) | 1,174 | 1,582 |
| II | 62 | 135-138 (10) | 1,204 | 1,596 |
| III | 42 | 155-160 (12) | 1,147 | 1,572 |
| IV | 45 | 135-137 (12) | 1,124 | 1,557 |
| V | 37 | 140-141 (10) | 1,109 | 1,547 |
| VI | 86 | 174-176 (10) | 1,182 | 1,608 |
| VII | 92 | 187-190 (10) | 1,163 | 1,596 |
| VIII | 74 | 125-130 (10) | 1,147 | 1,567 |

С помощью программы «PASS» института биомедицинский химии им. В. Н. Ореховича РАМН произведен вычислительный прогноз возможного наличия различных видов фармакологической активности у 10 синтезированных соединений, содержащих в своей структуре дифенилоксидный фрагмент. С целью получения высоко достоверных результатов прогноз выполнен с использованием жесткого критерия отбора ожидаемых видов активности P_A>0,7.

Для всех полученных соединений была произведена компьютерная оценка канцероген-

ности, ввиду чрезвычайной опасности этого свойства. Среди дикетонов, содержащих в своей структуре дифенилоксидный фрагмент, не выявлено ни одного вещества, которое может обладать канцерогенной опасностью.

Результаты прогноза фармакологической активности с вероятностью больше 70 %, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты прогноза фармакологических свойств синтезированных соединений

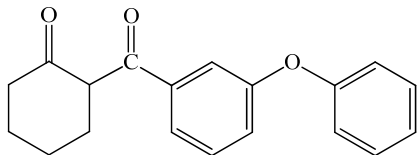
| № | P _A | Вид активности |
|------|----------------|----------------------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| I | 0,856 | Ингибитор лигазы |
| | 0,710 | Фибринолитическая |
| | 0,730 | Ингибитор фосфатазы |
| II | 0,853 | Ингибитор лигазы |
| | 0,706 | Фибринолитическая |
| | 0,730 | Ингибитор фосфатазы |
| III | 0,853 | Ингибитор лигазы |
| | 0,706 | Фибринолитическая |
| | 0,730 | Ингибитор фосфатазы |
| IV | 0,737 | Фибринолитическая |
| | 0,716 | Антисеборейная |
| | 0,734 | Ингибитор ацилглицероллипазы |
| V | 0,785 | Антисеборейная |
| | 0,717 | Фибринолитическая |
| | 0,706 | Цитопротекторная |
| VI | 0,905 | Агонист целостности мембран |
| | 0,776 | Фибринолитическая |
| | 0,744 | Антисеборейная |
| VII | 0,753 | Ингибитор лигазы |
| | 0,818 | Антисеборейная |
| | 0,893 | Агонист интеграции мембран |
| VIII | 0,725 | Цитопротекторная |
| | 0,848 | Фибринолитическая |
| | 0,721 | Ингибитор H ⁺ -АТФазы |

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЯМР ¹H-спектры снимали на ЯМР-спектрометре «Varian Mercury-300 BB», внутренний стандарт – ГМДС при частоте 300,73 МГц, растворитель CDCl₃.

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

Синтез 2-(3-феноксibenзоил)циклогексана (I)



Раствор 10,4 г (62,5 ммоль) 4-(циклогексен-1-ил)морфолина и 6,3 г (4,7 мл, 62,5 ммоль) безводного триэтиламина в безводном хлороформе (32 мл) помещают в круглодонную трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и механической мешалкой. Реакционную массу нагревают на глицериновой бане до 35 °С. К раствору в реакционной колбе прикапывают раствор 7,3 г (31,25 ммоль) хлорангидрида 3-феноксibenзойной кислоты в безводном хлороформе (12,5 мл). После прибавления раствора хлорангидрида, реакционную смесь перемешивают при 35 °С

еще 3 часа и разбавляют 32 мл 20 %-ной соляной кислотой. Полученную смесь кипятят при энергичном перемешивании 3 часа, охлаждают до комнатной температуры и водный слой отделяют. Органическую фазу промывают 6 раз по 10 мл воды. Органический слой сушат сульфатом магния, фильтруют и упаривают. Остаток вакуумируют при 10–50 мм.рт.ст. превращается в масло, медленно кристаллизующееся при охлаждении. Выход 2-(3-феноксibenзоил)циклогексана 6,4 г (21 ммоль, 70 % от теоретического). $T_{\text{кип}} = 141\text{--}143\text{ }^{\circ}\text{C}$ (10 мм.рт.ст.). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 197 (82%, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})]^+$), 294 (100%, $[\text{M}]^+$), 295 (25%, $[\text{M}+1]^+$). ЯМР ^1H -спектр, δ , м.д.: 1,81–2,27 с (8H, CH_2), 3,725 м (H, CH), 7,14–7,79 м (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$).

Дикетоны II–VIII были получены аналогично. Данные масс-спектров и ЯМР ^1H -спектров представлены в табл. 3.

Таблица 3

Сигналы ЯМР ^1H и масс-спектров β -дикетонов, содержащих дифенилоксидный фрагмент

| № | Сигналы спектров ЯМР ^1H , δ , м.д. | Сигналы масс-спектров, m/z |
|------|--|--|
| 1 | 2 | 3 |
| I | 1,81–2,27 с (8H, CH_2), 3,725 м (H, CH), 7,14–7,79 м (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$) | 197,0 (82%), 293,0 (55%), 294,0 (100 %), 295,0 (25 %) |
| II | 2,04–2,11 с (6H, CH_2), 3,561 м (H, CH), 7,14–7,79 м (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$) | 197,0 (74%), 280,0 (100 %), 282,0 (23 %), 283,0 (53 %) |
| III | 1,46–2,5 с (10H, CH_2), 3,852 м (H, CH), 7,14–7,79 м (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$) | 197,0 (91%), 308,0 (100 %), 309,0 (54 %), 310,0 (22%) |
| IV | 0,95–2,34 с (6H, CH_3), 4,05 м (H, CH), 7,14–7,79 м (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$) | 197,0 (87%), 268,0 (100 %), 269,0 (46 %), 270,0 (12 %) |
| V | 2,49 с (H, CH), 0,95–1,08 м (6H, CH_3), 4,03 с (H, CH), 7,14–7,79 м (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$) | 197,0 (71%), 283,0 (100 %), 284,0 (43 %), 285,0 (7 %) |
| VI | 7,978 с (H, OH), 3,81 с (2H, CH_2), 6,07 с (H, =CH), 6,92–7,73 м (14H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$, C_6H_5) | 197,0 (93%), 316,0 (100 %), 317,0 (52%), 318,0 (29 %) |
| VII | 1,06 с (3H, CH_3), 4,67 м (H, CH), 6,92–7,73 м (14H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$, C_6H_5) | 197,0 (68%), 330,0 (100 %), 331,0 (54 %), 332,0 (22 %) |
| VIII | 0,8–2,25 с (3H, CH_3), 16,0 с (H, OH), 4,2 м (2H, CH_2), 6,03 с (H, =CH), 6,94–7,76 м (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$) | 197,0 (54%), 254,0 (100 %), 255,0 (18 %), 256,0 (2 %) |

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Synthesis and Characterization of β -Diketone Ligands and Their Antimicrobial Activity / S. R. Vaidya, V. A. Shelke, S. M. Jadhav, S. G. Shankarwar, T. K. Chondhekar // Scholars Research Library. – 2012. – Vol. 4, № 4. – P. 1839–1843.
2. Properties and application of diketones and their derivatives / W. Urbaniak, K. Jurek, K. Witt, A. Goraczko // Chemik. – 2011. – Vol. 65, № 4. – P. 278–282.
3. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и В. Д. Оллиса. – М.: Химия, 1982. – 856 с., ил.
4. Synthesis of Ketones Containing a Diphenyl Ether Fragment / Yu. V. Popov, T. K. Korchagina, V. P. Ushchenko, A. I. Gross // Russ. J. Org. Chem. – 2004. – Vol. 40, № 6. – P. 912–913.
5. Hauptmann, S. Lehrbuch der Organischen Chemie / S. Hauptmann, J. Graefe, H. Remane. – Leipzig : Grundstoffindustrie, 1980. – 407 s.

6. Поиск путей синтеза кетонов, содержащих дифенил-оксидный фрагмент / Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, А. И. Гросс, С. А. Авдеев, В. П. Ущенко // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 4). – С. 49–52.

REFERENCES

1. Synthesis and Characterization of β -Diketone Ligands and Their Antimicrobial Activity / S. R. Vaidya, V. A. Shelke, S. M. Jadhav, S. G. Shankarwar, T. K. Chondhekar // Scholars Research Library. – 2012. – Vol. 4, № 4. – P. 1839-1843.

2. Properties and application of diketones and their derivatives / W. Urbaniak, K. Jurek, K. Witt, A. Goraczko // Chemik. – 2011. – Vol. 65, № 4. – P. 278-282.

3. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и В. Д. Оллиса. – М.: Химия, 1982. – 856 с., ил.

4. Synthesis of Ketones Containing a Diphenyl Ether Fragment / Yu. V. Popov, T. K. Korchagina, V. P. Ushchenko, A. I. Gross // Russ. J. Org. Chem. – 2004. – Vol. 40, № 6. – P. 912-913.

5. Hauptmann, S. Lehrbuch der Organischen Chemie / S. Hauptmann, J. Graefe, H. Remane. – Leipzig : Grundstoff-industrie, 1980. – 407 s.

6. Poisk putej sinteza ketonov, soderzhawix difeniloksidnyj fragment / Ju. V. Popov, T. K. Korchagina, A. I. Gross, S. A. Avdeev, V. P. Uwenko // Izv. VolgGTU. Serija «Ximija i texnologija ehlementoorganicheskix monomero i polime-rnyx materialov»: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2007. – Vyp. 4, N 5. – S. 49-52.

Yu. V. Popov, T. K. Korchagina, V. S. Lobasenko, S. A. Pavelyev

**SYNTHESIS OF β -DIKETONES BY ACYLATION OF THE ENAMINES
WITH 3-PHENOXYBENZOIC ACID CHLORIDE**

Volgograd State Technical University

Abstract. The article discusses the results of studies on the development of technological methods for the synthesis β -diketones containing diphenyloxide fragment by acylation of enamines with 3-phenoxybenzoic acid chloride. Various kinds of biological activity in the absence of any marked toxic and carcinogenic properties for synthesized dicarbonyl compounds was projected.

Keywords: synthesis, diketones, diphenyloxide fragment, acylation enamines, biological activity.

УДК [547.534:66.095.21]:541.124

В. А. Козловцев, Т. П. Алейникова, М. В. Мылая, З. С. Алейникова, В. П. Триполев, Д. В. Носов

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА В СТИРОЛ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: kozlovcev_va@vstu.ru

Каталитические процессы обусловлены организацией взаимного обмена энергией в системе «реагент-катализатор-реактор», которую следует рассматривать как квантовый усилитель или генератор. Методами квантовой химии проведено моделирование изменения внутренней энергии этилбензола в стирол при температурах 577 и 955 К. Установлены кванты энергии необходимые для селективного активирования С-Н связей в α и β положениях молекулы этилбензола.

Ключевые слова: стирол, этилбензол, катализ, квантовый генератор, энергия, излучение, координата реакции, дипольный момент.

Ранее проведенные теоретические и экспериментальные исследования [1–9] показали эффективность применения физико-химических принципов для выбора катализатора синтеза стирола из этилбензола. Термодинамический анализ процесса указал на возможность его проведения при температурах 450–577 К путем совмещения реакций гидрирования – дегидрирования [10]. Как следует из этих принципов, в каталитическом дегидрировании важна роль не только температуры процесса, но и спектральный состав излучения катализатора при конкретной температуре, который активирует не всю молекулу реагента, а конкретные атомы,

группы атомов, вступающих в реакцию с образованием целевых продуктов. В каталитических превращениях основное изменение структуры реагента определяется величиной энергии, которой он обменивается с катализатором. Организация и устройство системы реагент-катализатор-реактор должна создавать взаимный обмен энергией между ее компонентами, обеспечивающий генерирование оптимального спектрального состава излучения. При таком подходе к гетерогенному катализу указанную систему следует рассматривать как квантовый усилитель или генератор, в котором селективность химического превращения с наименьшими энер-

гетическими затратами определяется и конст-рукцией реактора, и свойствами катализатора, и параметрами протекающего процесса, глав-ным в котором является создание индуциро-ванного излучения требуемого спектрального состава и мощности.

Внутренняя энергия молекулы ($E_{\text{вн}}$), если не учитывать энергию химических связей и внутри-ядерного взаимодействия, включает энергию движения электронов ($E_{\text{эл}}$), колебательную энер-гию атомов ($E_{\text{кол}}$), энергию вращательного ($E_{\text{вр}}$) и поступательного движения ($E_{\text{пост}}$) молекул [14].

$$E_{\text{вн}} = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{пост}}$$

Эти физические соображения подтвержда-ются экспериментальными данными молеку-лярной спектроскопии, показывающими, что $E_{\text{вн}}$ во многих случаях определяется путем сум-мирования указанных составляющих [11]. Энер-гия $E_{\text{эл}}$ по своей абсолютной величине, значи-

тельно превышает $E_{\text{кол}}$, которая в свою очередь на порядки превышает $E_{\text{вр}}$ и $E_{\text{пост}}$.

В соответствии с формулой Эйнштейна $E=mc^2$ масса вещества – это определенным об-разом организованный вид энергии. Управлять организацией этой массы, ее структурой, сле-довательно, можно за счет энергии, которыми излучатель (катализатор) и приемник (реагент) будут наиболее интенсивно обмениваться при резонансных процессах, при переносе энергии в виде квантов с определенной частотой (табл.). Энергия электромагнитного излучения, в види-мой и УФ области, по своей величине сравнима с $E_{\text{эл}}$. В ближней и средней ИК области, она со-ответствует $E_{\text{кол}}$, в дальней ИК и микроволно-вой области – $E_{\text{вр}}$. Энергия квантов излучения в инфракрасном диапазоне ($E_{\text{кол}}$) является тем инструментом, которым можно управлять хи-мическим превращением.

Области электромагнитного излучения

| Область спектра | Волновое число, см^{-1} | Энергия, кДж/моль | Причина поглощения |
|-----------------|-------------------------------------|-------------------|------------------------------------|
| Микроволновая | 1–10 | 0,0012–0,12 | Вращение молекул |
| ИК дальняя | 10–200 | 0,12–2,4 | Колебания атомов и ядер в молекуле |
| ИК средняя | 200–5000 | 2,4–60 | |
| ИК ближняя | 5000–13000 | 60–155 | |
| Видимая | $1,3 \cdot 10^4$ – $2,5 \cdot 10^4$ | 155–300 | Переходы валентных электронов |
| УФ | $2,5 \cdot 10^4$ – $10 \cdot 10^6$ | 300–12000 | |

Для того, чтобы происходило поглощение излучения, его энергия должна совпадать с раз-ностью энергий квантовых уровней ΔE , соот-ветствующих различным состояниям молеку-лы. ИК спектры отражают энергию переходов между колебательными уровнями молекулы в основном электронном состоянии и наблю-даются как спектры поглощения в этой области [15]. Величины энергии, лежащие в средней и ближней области ИК спектра до 150 кДж/моль, соизмеримы с энергией структурных превра-щений за счет валентных и деформационных колебаний атомов в молекулах и, следователь-но, способны селективно активировать химиче-ские реакции. Однако следует учитывать, что для химического превращения молекулы долж-ны обладать также определенным запасом $E_{\text{эл}}$, и только при оптимальном сочетании всех ви-дов энергии возможны селективные процессы.

Методы квантовой химии позволяют опре-делить вклад $E_{\text{эл}}$, $E_{\text{кол}}$, $E_{\text{вр}}$ и $E_{\text{пост}}$ в изменение конфигурации реагентов в ходе элементарной

химической реакции. Квантовая химия, рас-сматривая совокупность ядер и электронов, подчиняющихся законам квантовой механики, принимает полуклассическое приближение Борна–Оппенгеймера – ядра следуют вдоль классических траекторий, определяемых рас-считанной поверхностью потенциальной энер-гии (ППЭ) всей системы [11, 15]. Зная положе-ние ядер атомов молекулы, можно установить величины энергии активации, конфигурации переходных состояний, вычислить любые тер-модинамические функции. Квантовая химия, устанавливая взаимосвязь между термодинами-кой и кинетикой, открывает новые возможно-сти изучения химических реакций, позволяет расчетным путем проследить движение реаги-рующей системы от реагентов к продуктам. Теоретическое изучение протекающих реакций существенно сокращает количество экспери-ментальных исследований. Результатом моде-лирования является теоретический прогноз ус-ловий проведения реакции, который часто со-

поставим с экспериментальными данными, что позволяет более глубоко проникнуть в суть протекающих химических превращений.

Целью данного исследования является моделирование процесса дегидрирования этилбензола в стирол методами квантовой химии и установление влияния спектрального состава излучения на активацию атомов водорода в α и β положениях при температурах 577 и 955 К. Выбор температур обусловлен термодинамическими условиями ведения совмещенного процесса низкотемпературного дегидрирования – гидрирования и основной реакции дегидрирования [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В основе статистической термодинамики и теории химической кинетики лежат представления Аррениуса, развитые в теории абсолютных скоростей химических реакций [11, 12], такие как:

- ППЭ как вещественный образ химической реакции;
- минимумы ППЭ в долинах реагентов и продуктов реакции, соответствующие равновесным состояниям;
- переходное состояние или активированный комплекс – точка максимума ППЭ;

• координаты химической реакции – траектория поступательного движения реагентов в продукты через активированный комплекс.

Квантовая теория выявила физический смысл вышеперечисленных представлений и дала им строгие определения. Это позволило разработать методы их расчета и ответить на вопрос, как следует учитывать эти величины для практической реализации химических реакций [13].

Следует помнить, что успех компьютерного моделирования определяется не только точностью вычислений, но и разумностью модели, положенной в основу расчетной схемы. Схема протекающих реакций и параметры процесса зависят от состава катализатора, точнее, от спектрального состава вынужденного излучения, создаваемого в системе реагент – катализатор – реактор. Поэтому таким расчетам должен предшествовать поиск теоретической и экспериментальной информации, позволяющий правильно составить схему реакции. Модель реакции, использованная в данной работе, обоснована физико-химическими принципами [5], в соответствии с которыми порядок активации атомов водорода в α и β положениях (2) и (3) определяется частотой излучения, создаваемого каталитической системой.

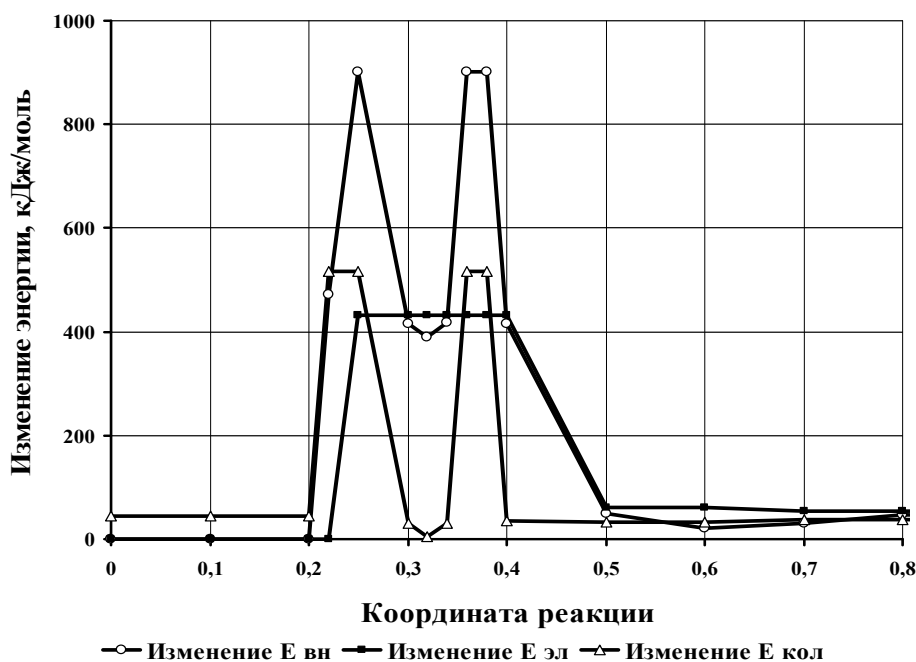
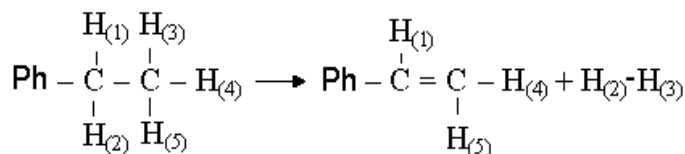


Рис. 1. Изменение $E_{\text{вл}}$ и ее составляющих при 577 К

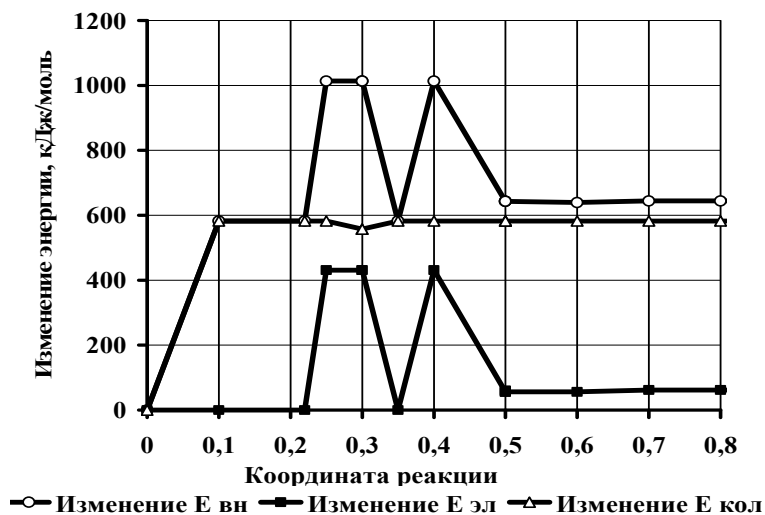


Рис. 2. Изменение $E_{вв}$ и ее составляющих при 955 К

Основной задачей данной работы является построение профиля ППЭ реагирующих фрагментов и определение координат ядер, отвечающих минимальной энергии, соответствующей равновесной конфигурации молекулы. На основании квантово-химических расчетов установлены энергетические профили изменения $E_{вв}$ и ее составляющих при изменении координаты реакции дегидрирования этилбензола, протекающей при 577 и 955 К с отрывом атомов водорода в указанных положениях. Абсолютные изменения профилей $E_{вв}$, $E_{эл}$ и $E_{кол}$ приведены на рис. 1 и 2. $E_{вр}$ и $E_{пост}$ не изменяются в ходе реакции, но вносят вклад в $E_{вв}$ процесса дегидрирования и зависят от температуры. Так, при 577 К и 955 К эти величины равны 7,2 и 11,9 кДж/моль соответственно.

Процесс изменения структуры этилбензола, характеризуемый изменением $E_{вв}$, протекает в диапазоне 0,2 - 0,5 координаты реакции, в котором наблюдаются два максимальных экстремума при координате 0,25 и 0,35 при 577 К и 0,25 и 0,4 при 955 К и минимальный в их промежутке. Изменение $E_{вв}$ характеризует переходы ядер атомов водорода в активированное состояние с вероятным образованием моно $Ph-\dot{C}H-CH_3$ и бирадикала $Ph-\dot{C}H-\dot{C}H_2$. Этот процесс сопровождается резким изменением длины связей $C-H_{(2)}$ и $C-H_{(3)}$ в молекуле реагента при координате реакции 0,35 (955 К) и 0,40 (577 К) с последующим образованием продуктов реакции – молекулярного водорода и стирола при координате 0,5 (рис. 3, 4).

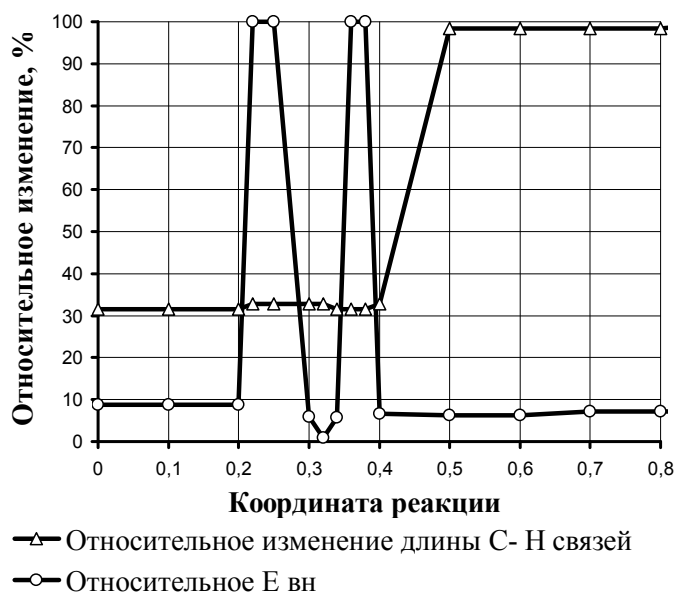


Рис. 3. Изменение длины C-Н связей и $E_{вв}$ при 577 К

Изменение $E_{\text{кол}}$ и $E_{\text{эл}}$ при 577 К отличается на 100 кДж/моль с преобладанием $E_{\text{кол}}$. Однако, отношение изменения $E_{\text{эл}}$, затраченной на создание переходного комплекса, к $E_{\text{вн}}$, подведенной к системе, составляет приблизительно 0,4 %. Изменение $E_{\text{эл}}$ в интервале координат реакции

0,22–0,4 имеет вырожденное значение. В тоже время для $E_{\text{кол}}$ эта величина составляет более 50 %. Это указывает на возможность селективного управления процессом дегидрирования $E_{\text{кол}}$ с использованием ИК излучения (табл.) при температуре 577 К.

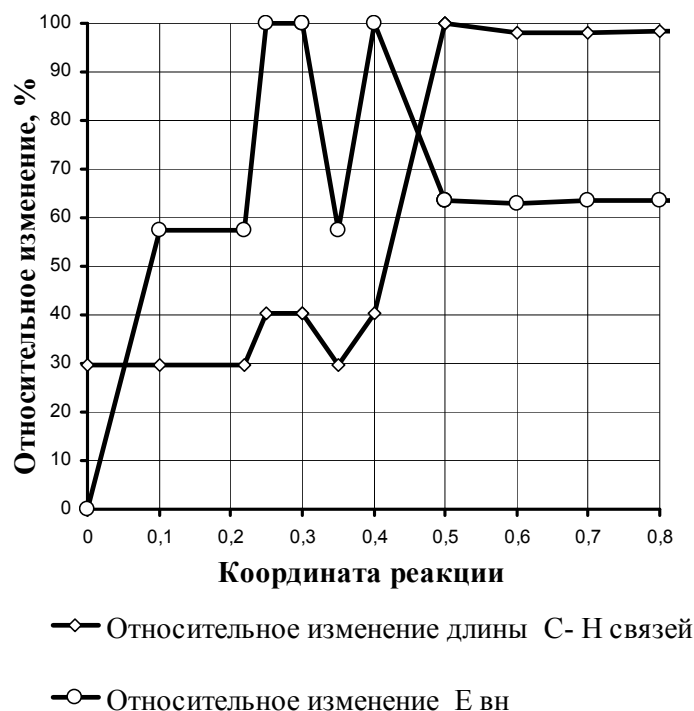


Рис. 4. Изменение длины С-Н связей и $E_{\text{вн}}$ при 955 К

При температуре 955 К $E_{\text{эл}}$, в интервале координаты реакции 0,22–0,5 имеет два максимальных экстремума и один минимальный (рис. 2). В этом случае отношение изменения $E_{\text{эл}}$, затраченной на образование активированного комплекса, к $E_{\text{вн}}$ составляет 0,7 %. $E_{\text{кол}}$ увеличивается на 580 кДж/моль при координате реакции 0,1 и остается практически вырожденной (рис. 2). Таким образом, при высоких температурах, $E_{\text{кол}}$ создает необходимый запас энергии, а $E_{\text{эл}}$ приводит к изменению структуры, но управлять $E_{\text{эл}}$ затруднительно.

Кроме энергетических характеристик исследовано изменение дипольного момента системы реагент – активированный комплекс – продукт. Установлено, что существенное изменение дипольного момента (рис. 5, 6) вне зависимости от исследованных температур начинается с 0,33 D при координате реакции 0,22, достигая наибольшей величины 1,02 D в интервале координат 0,22 – 0,40, и снижается до величины 0,39 D. Увеличение дипольного момента связано с поглощением энергии

и переходом реагента в активированный комплекс. В свою очередь уменьшение дипольного момента системы связано с переходом активированного комплекса в продукты. Однако изменение дипольного момента при 955 К носит экстремальный характер с минимальным значением 0,33 при координате реакции 0,35, в то время как при 577 К его изменение в вышеуказанном интервале, имеет вырожденное значение 1,02 D. Причиной такого поведения дипольного момента в зависимости от температуры является различная скорость диссипации энергии в активированном комплексе. В квантовой электронике такое явление рассеяния энергии называют релаксацией, которая существенно возрастает с увеличением температуры [16]. Для селективного активирования С-Н связей в молекуле этилбензола в α и β положениях, такая минимальная температура может быть ориентировочно оценена по закону смещения Вина [17] для абсолютно черного тела. Для частоты осциллятора 1132 см^{-1} эта минимальная температура составит 577 К

[4–10]. Катализаторы, способные создавать такое монохроматическое излучение, будут ре-

зонансно переносить энергию к С–Н связям в молекуле этилбензола.

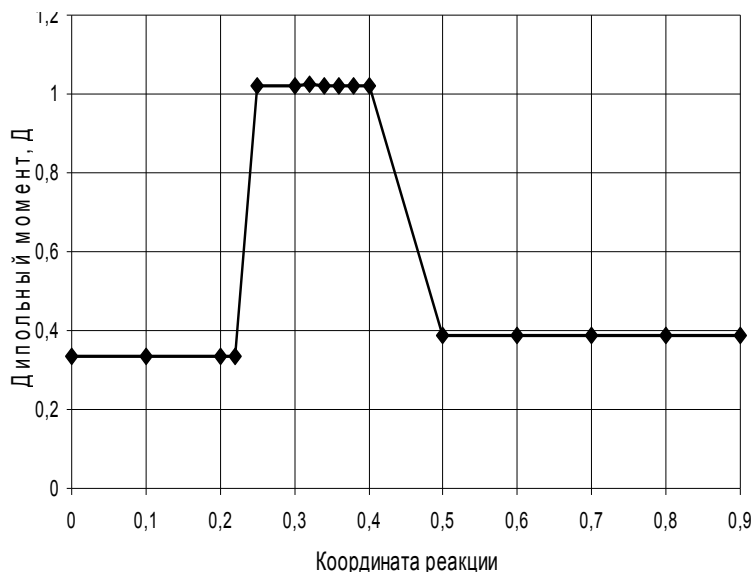


Рис. 5. Изменение дипольного момента при 577 К

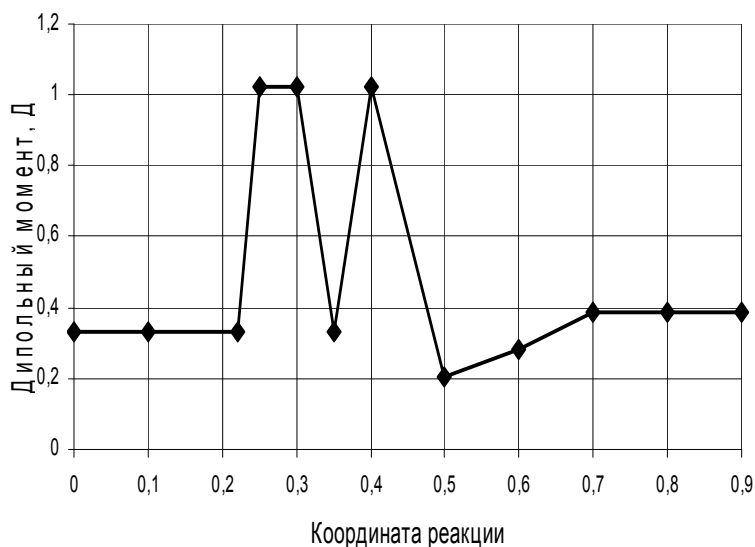


Рис. 6. Изменение дипольного момента при 955 К

На основе проведенного анализа можно сделать следующие выводы:

1) реакция дегидрирования ЭБ при высоких и низких температурах протекает с образованием бирадикала $C_6H_5-\dot{C}H-\dot{C}H_2$. Подобное заключение приведено в работе [18];

2) ведение реакций при пониженных температурах позволяет увеличить селективность переноса квантов энергии к активируемым группам в реагенте и увеличить время релаксации активированного комплекса, что должно отразиться на степени превращения. При низких

температурах $E_{эл}$ создает необходимый энергетический запас в молекуле реагента, в то время как $E_{кол}$ управляет селективным изменением структуры активированного комплекса. При высоких температурах наблюдается обратная картина;

3) отношение величины изменения $E_{кол}$ к величине подведенной $E_{кол}$ указывает, что энергия ИК излучения является эффективным инструментом для управляемого синтеза;

4) сочетание УФ и ИК излучений позволит проводить синтез стирола при более низких температурах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Einstein, A. Quantentheorie der Strahlung / A. Einstein // *Physikalische Zeitschrift*. – 1917. – V. 18. – P. 121–128.
2. Ададунов, И. Е. Зависимость между совпадающей длиной волны катализатора, абсолютной температурой начала реакции и направлением реакции / И. Е. Ададунов // *Журнал физической химии*. – 1931. – Т. 2. – № 1. – С. 142–146.
3. Ададунов, И. Е. Катализ как следствие возбуждения одного из компонентов реакции излучениями, исходящими из катализатора / И. Е. Ададунов // *Журнал физической химии*. – 1931. – Т. 2. – № 1. – С. 130–141.
4. Пат. 2349381 РФ, МПК В 01 J 37/00. Способ подбора состава катализатора / В. А. Козловцев [и др.]. – Заявл. 29.01.2008; опубл. 20.03.2009, Бюлл. № 8.
5. Физико-химические принципы прогнозирования гетерогенных катализаторов / В. А. Козловцев [и др.] // *Бутлеровские сообщения*. – 2011. – Т. 25. – № 5. – С. 64–74.
6. Применение результатов квантово-химических расчетов для прогнозирования состава катализатора изомерных превращений ароматических углеводородов С8 / И. Ю. Максименко, В. А. Козловцев, В. А. Навроцкий // *Известия ВолГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолГТУ*. – Волгоград, 2007. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 4). – С. 66–69.
7. Исследование образования переходных состояний при изомеризации ароматических углеводородов С8 в пара-ксилол / И. Ю. Климова, В. А. Козловцев, В. А. Навроцкий // *Известия ВолГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолГТУ*. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 49–52.
8. Физико-химические принципы выбора катализатора и температурных параметров синтеза бутадиена-1,3 / И. Ю. Климова, В. А. Козловцев, В. А. Навроцкий, А. В. Навроцкий // *Известия ВолГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолГТУ*. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 72–78.
9. Квантово-химический подход к выбору гетерогенного катализатора синтеза N-метиланилина / В. А. Козловцев [и др.] // *Бутлеровские сообщения*. – 2008. – Т. 14, № 4. – С. 38–45.
10. Подбор катализатора низкотемпературного дегидрирования этилбензола в стирол / В. А. Козловцев [и др.] // *Известия ВолГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолГТУ*. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 147–153.
11. Краснов, К. С. Физическая химия. В 2 т. Т. 1 / К. С. Краснов [и др.]. – М.: Высшая школа, 1995. – 512 с.
12. Эйринг, Г. Основы химической кинетики / Г. Эйринг, С. Г. Лин, С. М. Лин. – М.: Мир, 1983. – 528 с.
13. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
14. Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. – Долгопрудный: Интеллект, 2010. – 504 с.
15. Уманский, С. Я. Теория элементарного акта химических превращений в газовой фазе / С. Я. Уманский // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. – 2006. – № 4. – Т. 28. – С. 1–26.
16. Тарасов, Л. В. Физика процессов в генераторах когерентного оптического излучения / Л. В. Тарасов. – М.: Радио и связь, 1981. – 440 с.

17. Блох, А. Г. Теплообмен излучением. Справочник / А. Г. Блох, Ю. А. Журавлев, Л. Н. Рыжов. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 432 с.

18. Повышение эффективности дегидрирования этилбензола. Влияние на процесс обработки воды микроволновым, акустическим и ультразвуковым излучением / Л. М. Юнусова [и др.] // *Бутлеровские сообщения*. – 2011. – Т. 24, № 1. – С. 133–141.

REFERENCES

1. Einstein, A. Quantentheorie der Strahlung / A. Einstein // *Physikalische Zeitschrift*. – 1917. – V. 18. – P. 121–128.
2. Adadurov, I. Ye. Zavisimost mezhdu sovpadayushchey dlinoy volny katalizatora, absolyutnoy temperaturoy nachala reaksii i napravleniem reaksii / I. Ye. Adadurov // *Zhurnal fizicheskoy khimii*. – 1931. – T. 2. – № 1. – S. 142–146.
3. Adadurov, I. Ye. Kataliz kak sledstvie возбуждения одного из компонентов reaksii izlucheniymi, isk-hodyashchimi iz katalizatora / I. Ye. Adadurov // *Zhurnal fizicheskoy khimii*. – 1931. – T. 2. – № 1. – S. 130–141.
4. Pat. 2349381 RF, MPK B 01 J 37/00. Sposob podbora sostava katalizatora / V. A. Kozlovcev, [i dr.]. – Zayavl. 29.01.2008; opubl. 20.03.2009, Bjull. № 3
5. Fiziko-khimicheskie printsipy prognozirovaniya get-erogennykh katalizatorov / V. A. Kozlovcev [i dr.] // *But-lerovskie soobshcheniya*. – 2011. – T. 25. – № 5. – С. 64–74.
6. Primenenie rezul'tatov kvantovo-himicheskikh raschetov dlja prognozirovaniya sostava katalizatora izomernykh prevrash-henij aromaticeskikh uglevodorodov S8 / I. Ju. Maksimenko, V. A. Kozlovcev, V. A. Navrockij // *Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 5 / VolgGTU*. – Volgograd, 2007. – (Ser. «Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; vyp. 4). – С. 66–69.
7. Issledovanie obrazovaniya perehodnykh sostojanij pri izomerizacii aromaticeskikh uglevodorodov S8 v para-ksilol / I. Ju. Klimova, V. A. Kozlovcev, V. A. Navrockij // *Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2 / VolgGTU*. – Volgograd, 2009. – (Ser. «Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; vyp. 6). – С. 49–52.
8. Fiziko-himicheskie principy vybora katalizatorov i tem-peraturnykh parametrov sinteza butadiena-1,3 / I. Ju. Klimova, V. A. Kozlovcev, V. A. Navrockij, A. V. Navrockij // *Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2 / VolgGTU*. – Volgograd, 2010. (Serija «Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; vyp. 7). – С. 72–78.
9. Kvantovo-himicheskij podhod k vyboru geterogennogo katalizatora sinteza N-metilaniлина / V. A. Kozlovcev [i dr.] // *Butlerovskie soobshheniya*. – 2008. – Т. 14, № 4. – С. 38–45.
10. Podbor katalizatora nizkotemperaturnogo degidriro-vaniya jetilbenzola v stiroл / V. A. Kozlovcev [i dr.] // *Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 5 / VolgGTU*. – Volgo-grad, 2012. - (Serija «Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; vyp. 9). – С. 147–153.
11. Krasnov, K. S. Fizicheskaya khimiya. V 2 t. T. 1 / K. S. Krasnov [i dr.]. – М.: Vysshaya shkola, 1995. - 512 s.
12. Eyring, G. Osnovy khimicheskoy kinetiki / G. Eyring, S. G. Lin, S. M. Lin. – М.: Mir, 1983. – 528 s.
13. Nakamoto, K. IK spektry i spektry KR neorgani-cheskikh i koordinatsionnykh soedineniy / K. Nakamoto. – М.: Mir, 1991. - 536 s.
14. Chorkendorf, I. Sovremennyy kataliz i khimicheskaya kinetika / I. Chorkendorf, Kh. Naymantsvedrayt. – Dolgo-prudny: Intellekt, 2010. – 504 s.

15. *Umanskiy, S. Ya.* Teoriya elementarnogo akta khimicheskikh prevrashcheniy v gazovoy faze / S. Ya. Umanskiy // Fiziko-khimicheskaya kinetika v gazovoy dinamike. – 2006. – № 4. – Т. 28. С. 1-26.

16. *Tarasov, L. V.* Fizika protsessov v generatorakh kogerentnogo opticheskogo izlucheniya / L. V. Tarasov. – М.: Radio i svyaz, 1981. – 440 s.

17. *Blokh, A. G.* Teploobmen izlucheniem. Spravochnik / A. G. Blokh, Yu. A. Zhuravlev, L. N. Ryzhov. – М.: Energoatomizdat, 1991. – 432 s.

18. Povyshenie jeffektivnosti degidrirovaniya jetilbenzola. Vliyanie na process obrabotki vody mikrovolnovym, akusticheskim i ul'trazvukovym izlucheniem / L. M. Junusova [i dr.] // Butlerovskie soobshheniya. – 2011. – Т. 24, № 1. – С. 133 – 141.

V. A. Kozlovtssev, T. P. Aleynikova, M. V. Mylaya, Z. S. Aleynikova, B. P. Tripolev, D. V. Nosov

QUANTUM - CHEMICAL MODELING OF THE PROCESS DEHYDROGENATION OF ETHYLBENZENE TO STYRENE

Volgograd State Technical University

Abstract. Catalytic processes due to the organization of a mutual exchange of energy in the system "reagent-catalyst-reactor", which should be regarded as a quantum amplifier or generator. Methods of quantum chemistry simulations of the changes in the internal energy of ethylbenzene to styrene at temperatures 577 and 955 K. Installed quanta of energy required for selective activation of C-H bonds in the α and β positions of the molecule of ethylbenzene.

Keywords: styrene, ethylbenzene, catalysis, quantum generator, energy, radiation, reaction coordinate, the dipole moment.

УДК [547.534:66.095.21]:541.124

В. А. Козловцев, Т. П. Алейникова, М. В. Мылая, З. С. Алейникова, Д. В. Носов, К. С. Михеева

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА В ИЗОБУТИЛЕН

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: kozlovtssev_va@vstu.ru

Методами квантовой химии проведено моделирование процесса дегидрирования изобутана в изобутилен и установлены виды энергетического воздействия на активацию C – H связей третичного углеродного атома и метильных групп в молекуле изобутана в диапазоне температур 320 ÷ 958 К. Показано, что активация молекулы изобутана осуществляется внешней электронной энергией, передаваемой молекуле реагента за счет теплового, видимого, УФ излучений или их комбинации.

Ключевые слова: изобутилен, изобутан, катализ, энергия излучения, координата реакции, энергия активации, дипольный момент.

Взаимодействие излучения с веществом определяется поглощением молекулой больших порций – квантов $h\nu$ энергии, распределяющейся в форме энергии электронного возбуждения других молекул, либо в колебательную энергию атомов, либо в кинетическую [1]. Спектральный состав излучения катализатора и его интенсивность – одни из главных факторов, определяющих направление химических превращений в каталитических процессах [2–8]. В соответствии с законом Кирхгофа спектральные излучательная и поглощательная способности совпадают только в случае термодинамического равновесия, так как поглощение определяется не только температурой, но и спектром падающего излучения [9]. Это указывает на возможность селективного взаимодействия атомов и групп атомов в молекулах с внешним монохроматическим излучением.

Современная экспериментальная техника позволяет исследовать химический процесс на

уровне элементарного акта. Но таким образом исследован узкий круг реакций. Обычно механизм химической реакции, причины различий реакционной способности реагентов получают лишь косвенные обоснования. Учет свойств переходного состояния и расчет изменения поверхности потенциальной энергии химической реакции позволяет предсказывать реакционную способность молекул. Любая химическая реакция может протекать лишь при условии, когда реагенты преодолеют энергетический барьер, а для этого они должны приобрести определенную энергию E_a , которая характеризует изменение общей энергии молекулы реагента при ее переходе в активированный комплекс с последующим превращением в продукты. При этом путь химического превращения зависит не только от количества подведенной энергии к реагенту, но и отведенной от активированного комплекса. Квантовая химия позволяет про-

следить изменение геометрических и энергетических свойств системы в ходе реакции и предсказать ее поведение при различных видах энергетического воздействия.

Целью данного исследования является моделирование процесса дегидрирования изобутана в изобутилен методами квантовой химии с использованием программы *HyperChem v.8,0* и установление вида энергетического воздействия на активацию C – H связей третичного уг-

леродного атома и метильных групп в молекуле изобутана в диапазоне температур 320 ÷ 958 К. Выбор температур обусловлен термодинамическими условиями ведения процесса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дегидрирование изобутана проводят в стационарном или в подвижном слое катализатора при 820-890 К [10], что соответствует термодинамическим расчетам реакции (рис. 1).

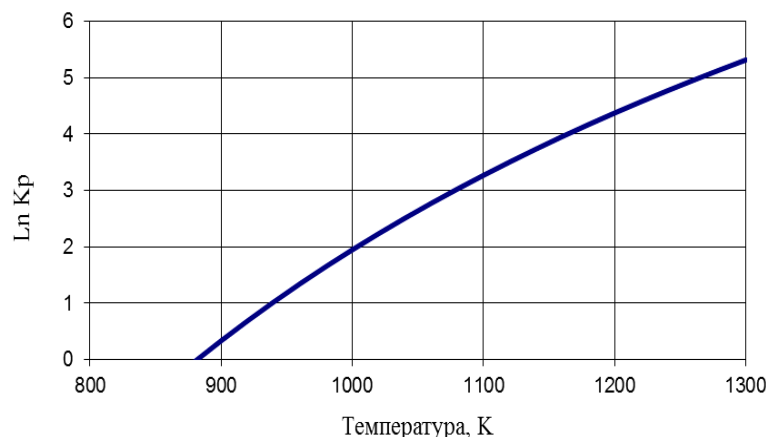
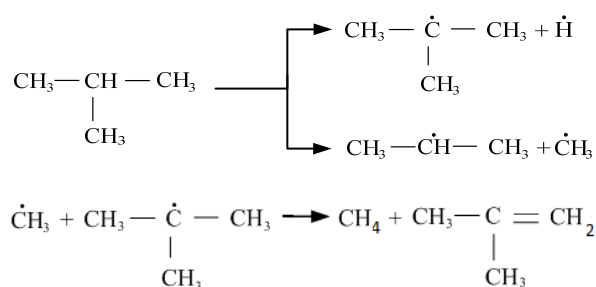


Рис. 1. Зависимость логарифма константы равновесия реакции дегидрирования изобутана в изобутилен от температуры

Процесс дегидрирования при температурах выше 890 К приводит к увеличению константы равновесия реакции, но при этом наблюдается деструкция реагента и изобутилена. Процесс протекает по радикальному механизму с образованием побочных продуктов метана, пропилена, этана и *n*-изомеров от которых изобутилен трудно отделить [11]:



Эффективность процесса дегидрирования в значительной степени определяется не только температурой, но и способностью катализатора селективно активировать C-H связи у третичного и первичного атомов углерода в молекуле изобутана. Равновесная термодинамика, учитывающая только термическое воздействие, указывает на сложность селективного активирования этих связей ввиду близости энергий диссоциации C-C и C-H связей в молекулах изобутана и изобутилена соответственно (см. таблицу).

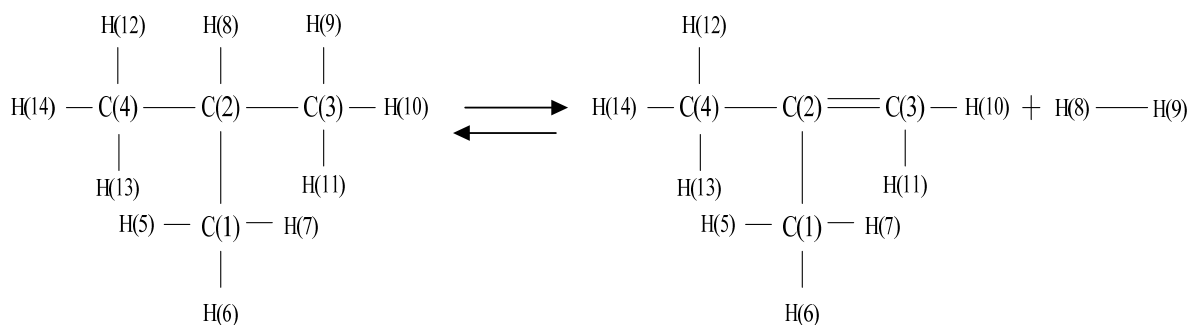
Энергии диссоциации связей в молекулах изобутана и изобутилена [12]

| Разрыв связи* | Е _{дис} , кДж/моль |
|---|-----------------------------|
| $ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $ | 419,2 ± 4,2 |
| $ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $ | 400,4 ± 2,9 |
| $ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $ | 369,0 ± 3,8 |
| $ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $ | 372,8 ± 3,1 |

* пунктирной линией отмечены диссоциирующие связи

Методы квантовой химии позволяют проследить изменение структуры и энергетических составляющих внутренней энергии ($E_{\text{вн}}$) системы при переходе от реагентов к продуктам. Таким расчетам должен предшествовать поиск теоретической и экспериментальной информации, позволяющий правильно составить схему реакции, зависящую от качества и количества

энергии, излучаемой катализатором. Модель реакции, использованная в данной работе, обоснована физико-химическими принципами [3], в соответствии с которыми порядок активации атомов водорода C – H связей третичного углеродного атома (2) и метильных групп в молекуле изобутана определяется частотой излучения, создаваемого каталитической системой:



Квантово-химические расчеты изменения длин связей в процессе дегидрирования изобутана в диапазоне температур 320 ÷ 958 К позволили установить основные закономерности протекания этой реакции. На рис. 2–7 в качестве

примера представлены зависимости изменения расстояния между указанными атомами в молекуле изобутана и энергетических параметров от координаты (ϕ) реакции при температурах процесса 577 и 958 К.

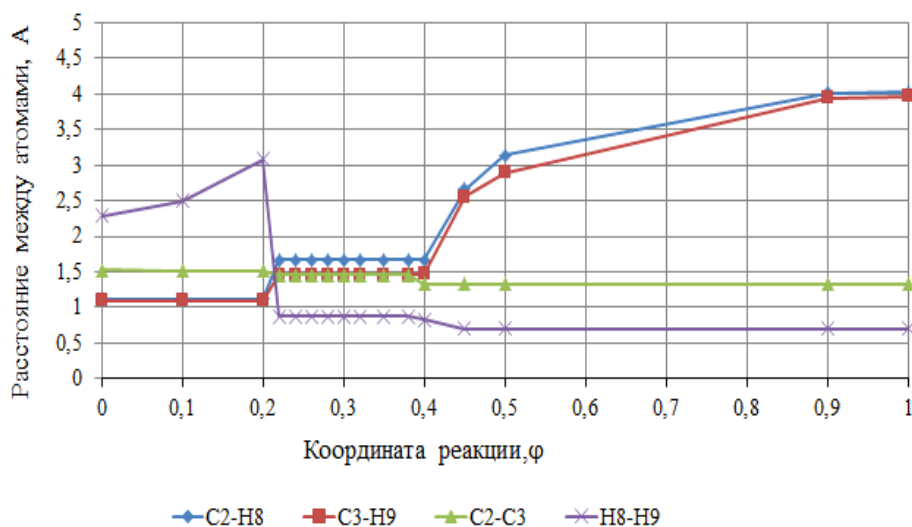


Рис. 2. Изменение расстояния между атомами в молекуле изобутана от ϕ реакции дегидрирования при 577 К

Анализ полученных результатов показывает, что образование активированного комплекса протекает, в основном, при ϕ реакции 0,2–0,4 и сопровождается изменением длин связей. Превращение активированного комплекса в изобутилен наблюдается при $\phi \sim 0,4$. Следует отметить, что при 958 К происходит быстрая релаксация энергии возбужденного состояния, приво-

дящая к образованию целевого продукта, в то время, как при 577 К и более низких температурах процесс перехода комплекса в изобутилен и H_2 протекает более плавно до $\phi = 0,9$, что указывает на возможность контроля и управления процессом дегидрирования при селективном отводе квантов энергии от активированного комплекса. Поясним это следующим.

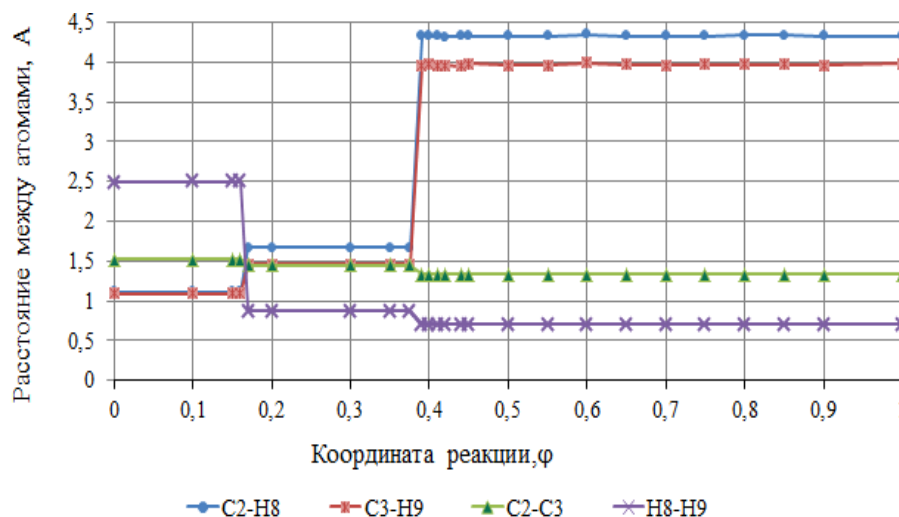


Рис. 3. Изменение расстояния между атомами в молекуле изобутана от ϕ реакции дегидрирования при 958 К

Изменение структуры изобутана в соответствии с полуклассическим приближением Борна–Оппенгеймера [13, 14] обусловлено перемещением электронно-возбужденных атомов водорода и углерода под действием $E_{\text{вн}}$ системы. Однако, как следует из проведенных расчетов энергетических составляющих $E_{\text{вн}}$ в диапазоне температур 320 ÷ 958 К, электронная энергия ($E_{\text{эл}}$), несмотря на значительную абсолютную величину, практически не зависит от температуры:

$$E_{\text{эл}} = -60255 + 6 \cdot 10^{-7} T \text{ кДж/моль},$$

в то время, как колебательная энергия ($E_{\text{кол}}$), представленная уравнением:

$$E_{\text{кол}} = 313 + 153 \cdot 10^{-4} T + 10^{-4} T^2 \text{ кДж/моль},$$

вращательная ($E_{\text{вр}}$) и поступательная ($E_{\text{пост}}$):

$$E_{\text{вр(пост)}} = -1 \cdot 10^{-4} + 125 \cdot 10^{-4} T \text{ кДж/моль},$$

определяют изменение $E_{\text{вн}}$ в зависимости от температуры.

Энергетические параметры процесса дегидрирования изобутана от ϕ реакции, протекающего при 577 и 958 К с отрывом атомов водорода в указанных положениях, приведены на рис. 4–7. Отметим, что $E_{\text{вр}}$ и $E_{\text{пост}}$ при фиксированных температурах не изменяются в ходе реакции, но вносят вклад в $E_{\text{вн}}$ процесса дегидрирования.

Уменьшение $E_{\text{кол}}$ в процессе дегидрирования обусловлено образованием двойной связи в молекуле изобутилена и молекулярного водорода, что также отражается на величине изменения межатомных расстояний, приведенных на рис. 2 и 3.

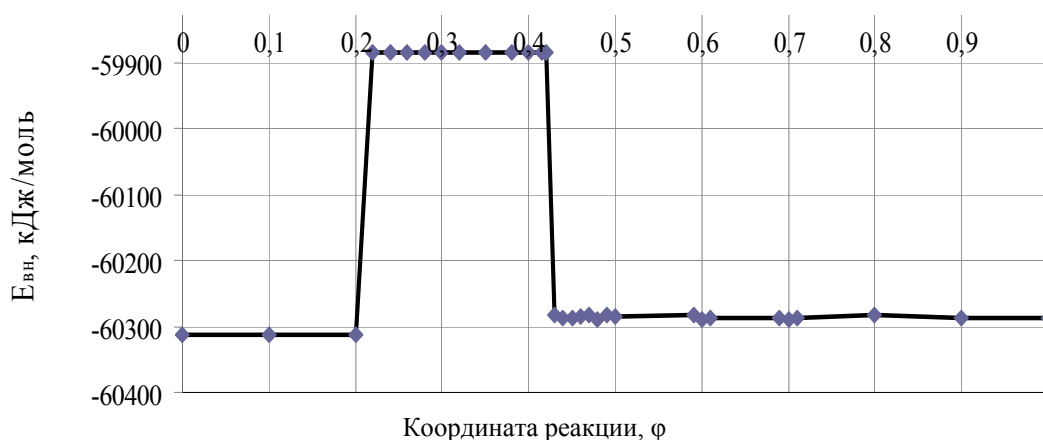
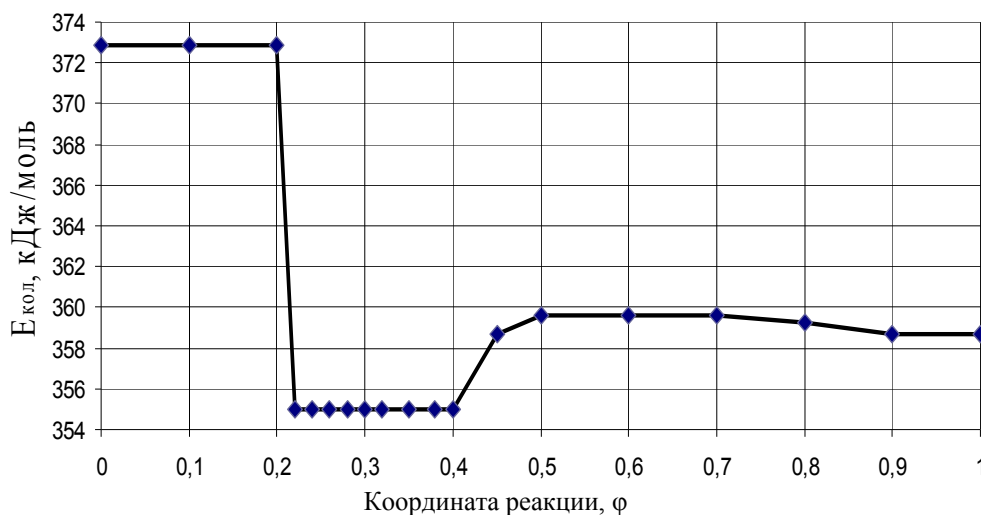
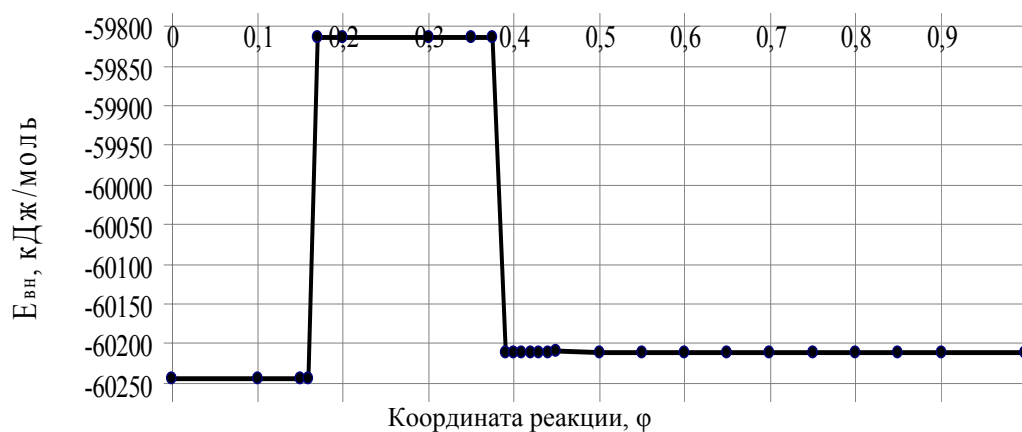
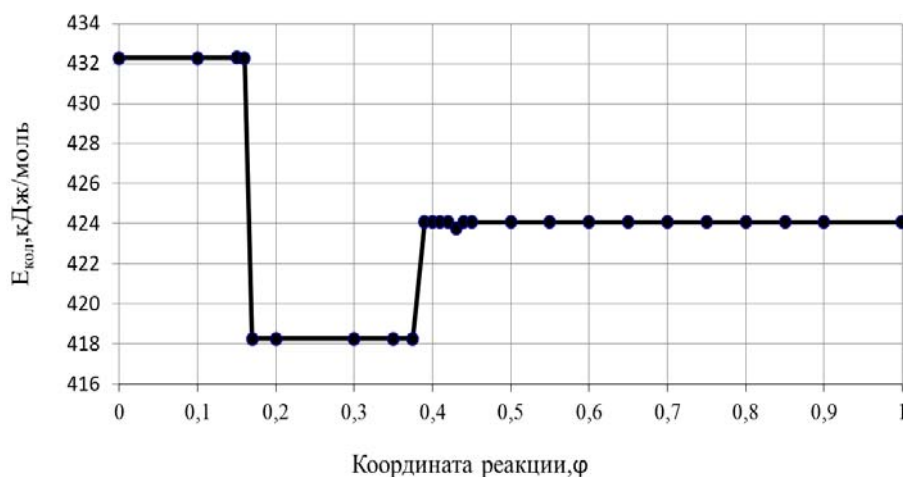


Рис. 4. Изменение $E_{\text{вн}}$ от ϕ реакции дегидрирования изобутана в изобутилен при 577 К

Рис. 5. Изменение $E_{\text{кол}}$ от ϕ реакции дегидрирования изобутана в изобутилен при 577 КРис. 6. Изменение $E_{\text{вн}}$ от ϕ реакции дегидрирования изобутана в изобутилен при 958 КРис. 7. Изменение $E_{\text{кол}}$ от ϕ реакции дегидрирования изобутана в изобутилен при 958 К

Анализ полученных результатов, представленных на рис. 4–7, показывает, что главным фактором, влияющим на образование активированного комплекса и его превращения в изобутилен, является $E_{\text{эл}}$. Следовательно, управ-

лять процессом активации молекулы изобутана можно не только за счет изменения температуры, но и воздействием излучения, лежащего в диапазоне видимой и (или) УФ области.

Интенсивность взаимодействия молекулы

с внешним электромагнитным полем определяется величиной ее дипольного момента (μ), который является характеристикой несимметричного распределения зарядов в молекуле. Молекула изобутана малополярна ($\mu < 0,1$ D), поэтому селективно активировать атомы водорода

C–H связей у третичного углеродного атома (2) и метильных групп в молекуле изобутана только за счет резонансного переноса энергии излучением определенной частоты весьма затруднительно. На рис. 8, 9 представлены зависимости изменения $\mu = f(\varphi, T)$

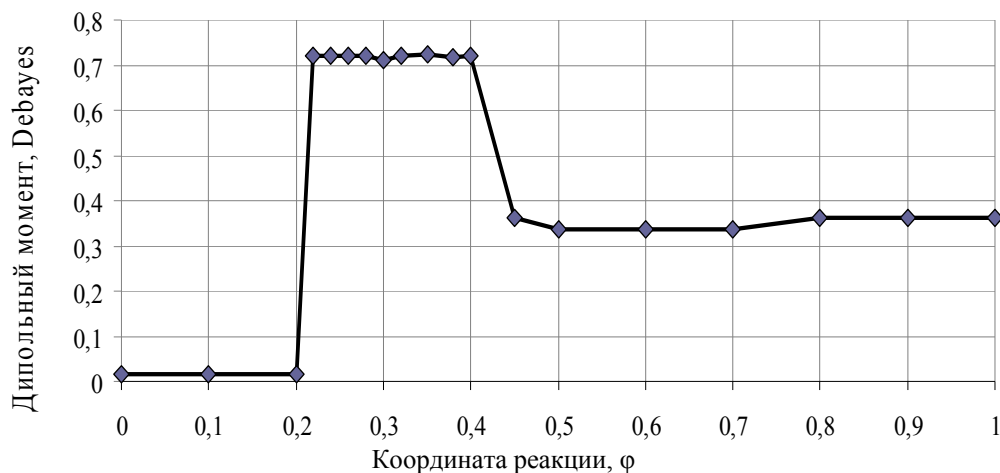


Рис. 8. Изменение дипольного момента от φ реакции дегидрирования изобутана в изобутилен при 577 К



Рис. 9. Изменение дипольного момента от φ реакции дегидрирования изобутана в изобутилен при 958 К

Результаты квантово-химического расчетов показывают, что переход молекулы изобутана в активированный комплекс сопровождается увеличением μ до 0,7 D. Изменение $\mu = f(\varphi, T)$ показывает, что его максимальная величина в исследованной области температур 320–958 К остается постоянной, но наступает и заканчивается при меньших значениях φ реакции с увеличением температуры. Однако, поляризуемость (α_{op}) молекул, связанная с дипольным моментом соотношением ($\alpha_{op} = \mu^2 / 3kT$), с ростом температуры снижается вследствие увеличения теплового движения, препятствующего ориентации частиц в электромагнитном поле.

В свою очередь, α_{op} определяет дисперсионное взаимодействие молекул и играет важную роль в процессах адсорбции при гетерогенном катализе. Взаимодействие молекул с электромагнитным полем тем больше, чем больше их поляризуемость [13]. Поэтому процесс дегидрирования изобутана в изобутилен целесообразно проводить при низких температурах.

Таким образом, квантово-химическое моделирование процесса дегидрирования показало, что активация молекулы изобутана осуществляется $E_{эл.}$, которая может быть передана молекуле реагента за счет теплового, видимого, УФ излучений или их комбинации. Этим отличаются

ся процессы активирования неполярных и малополярных молекул от полярных.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Семенов, Н. Н. Цепные реакции / Н. Н. Семенов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука, 1986. – 535 с.
2. Пат. 2349381 РФ, МПК В 01 J 37/00. Способ подбора состава катализатора / В. А. Козловцев [и др.]. – Заявл. 29.01.2008; опубл. 20.03.2009, Бюлл. № 8.
3. Физико-химические принципы прогнозирования гетерогенных катализаторов / В. А. Козловцев [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 25. – № 5. – С. 64–74.
4. Применение результатов квантово-химических расчетов для прогнозирования состава катализатора изомерных превращений ароматических углеводородов C₈ / И. Ю. Максименко, В. А. Козловцев, В. А. Навроцкий // Известия ВолГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолГТУ. – Волгоград, 2007. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 4). – С. 66–69.
5. Исследование образования переходных состояний при изомеризации ароматических углеводородов C₈ в пара-ксилол / И. Ю. Климова, В. А. Козловцев, В. А. Навроцкий // Известия ВолГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 49–52.
6. Физико-химические принципы выбора катализаторов и температурных параметров синтеза бутадиена-1,3 / И. Ю. Климова, В. А. Козловцев, В. А. Навроцкий // Известия ВолГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 72–78.
7. Квантово-химический подход к выбору гетерогенного катализатора синтеза N-метиланилина / В. А. Козловцев [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2008. – Т. 14, № 4. – С. 38–45.
8. Подбор катализатора низкотемпературного дегидрирования этилбензола в стирол / В. А. Козловцев [и др.] // Известия ВолГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 147–153.
9. Блох, А. Г. Теплообмен излучением. Справочник / А. Г. Блох, Ю. А. Журавлев, Л. Н. Рыжов. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 432 с.
10. Платэ, Н. А. Основы химии и технологии мономеров / Н. А. Платэ, Е. В. Сливинский. – М.: Наука: МАИК «Наука / Интерпериодика», 2002. – 696 с.
11. Вацулик, П. В. Химия мономеров: В 2 т. Т. 1 / П. В. Вацулик. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960. – 738 с.
12. Yu-Ran., L. The Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies / L. Yu-Ran. – Boca Raton, London, New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. – 1658 s.
13. Краснов, К. С. Физическая химия. В 2 т. Т. 1 / К. С. Краснов [и др.]. – М.: Высшая школа, 1995. – 512 с.
14. Уманский, С. Я. Теория элементарного акта хими-

ческих превращений в газовой фазе / С. Я. Уманский // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. – 2006. – № 4. – Т. 28. С. 1–26.

REFERENCES

1. 1. *Semenov, N. N. Cerpnye reakcii* / N. N. Semenov. – 2-e izd., pererab. i dop. – M.: Nauka, 1986. – 535 s.
2. Pat. 2349381 RF, MPK B 01 J 37/00. Sposob podbora sostava katalizatora / V. A. Kozlovcev, [i dr.]. – Zjavil. 29.01.2008; opubl. 20.03.2009, Bjull. № 3
3. Fiziko-khimicheskie printsipy prognozirovaniya geterogennykh katalizatorov / V. A. Kozlovcev [i dr.] // Butlerovskie soobshcheniya. – 2011. – T. 25. – № 5. – С. 64–74.
4. Primenenie rezul'tatov kvantovo-himicheskikh raschetov dlja prognozirovaniya sostava katalizatora izomernykh prevrashhenij aromaticeskikh uglevodorodov S₈ / I. Ju. Maksimenko, V. A. Kozlovcev, V. A. Navrotskij // Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 5 / VolgGTU. – Volgograd, 2007. – (Ser. «Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; vyp. 4). – С. 66–69.
5. Research of formation of transition states during the isomerization of aromatic hydrocarbons C₈ to para-xylene. / I. J. Klimova, V. A. Kozlovcev, V. A. Navrotskij // Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2 / VolgGTU. – Volgograd, 2009. – (Ser. «Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; vyp. 6). – С. 49–52.
6. Physicochemical principles of catalyst selection and temperature parameters of butadiene-1,3 synthesis / I. J. Klimova, V. A. Kozlovcev, V. A. Navrotskij, A. V. Navrotskij // Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2 / VolgGTU. – Volgograd, 2010. (Serija «Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; vyp. 7). – С. 72–78.
7. Kvantovo-himicheskij podhod k vyboru geterogenного katalizatora sinteza N-metilnilina / V. A. Kozlovcev [i dr.] // Butlerovskie soobshheniya. – 2008. – T. 14, № 4. – С. 38–45.
8. Selection of a catalyst for low-temperature dehydrogenation of ethyl benzene to styrene / V. A. Kozlovcev [and other] // Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 5 / VolgGTU. – Volgograd, 2012. - (Serija «Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; vyp. 9). – С. 147–153.
9. *Blokh, A. G. Teploobmen izlucheniem. Spravochnik* / A. G. Blokh, Yu. A. Zhuravlev, L. N. Ryzhov. – M.: Energoatomizdat, 1991. – 432 s.
10. *Platje, N. A. Osnovy himii i tehnologii monomerov* / N. A. Platje, E. V. Slivinskij. – M.: Nauka: MAIK «Nauka/Interperiodika», 2002. – 696 s.
11. *Vaculik, P. V. Himija monomerov: V 2 t. T. 1* / P. V. Vaculik. – M.: Izd-vo inostr. lit., 1960. – 738 s.
12. *Yu-Ran., L. The Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies* / L. Yu-Ran. – Boca Raton, London, New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. – 1658 s.
13. *Krasnov, K. S. Fizicheskaya khimiya. V 2 t. T. 1* / K. S. Krasnov [i dr.]. – M.: Vysshaya shkola, 1995. – 512 s.
14. *Umanskiy, S. Ya. Teoriya elementarnogo akta khimicheskikh prevrashcheniy v gazovoy faze* / S. Ya. Umanskiy // Fiziko-khimicheskaya kinetika v gazovoy dinamike. – 2006. – № 4. – Т. 28. – S. 1–26.

V.A.Kozlovcev, T.P. Aleynikova, M.V. Mylaya, Z.S. Aleynikova, D.V. Nosov, K.S. Mikheeva

QUANTUM - CHEMICAL MODELING OF THE PROCESS DEHYDROGENATION OF ISOBUTANE INTO ISOBUTYLENE

Volgograd State Technical University

Abstract. Methods of quantum chemistry simulations of the process of dehydrogenation of i-butane i-butylene and established types of energy influence on the activation of C - H linkages tertiary carbon atom and methyl groups in the molecule isobutane in the temperature range 320 ÷ 958 K. It is shown that the control of the activation process molecule isobutane possible external electron energy transferred to the molecule reagent due to thermal, visible, UV radiation, or combinations thereof.

Keywords: isobutylene, isobutane, catalysis, energy radiation, reaction coordinate, the activation energy, dipole moment.

УДК 547.239

*В. В. Бурмистров, Г. М. Бутков, Д. А. Питушкин***СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ
АДАМАНТИЛСОДЕРЖАЩИХ 1,3-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ТИОМОЧЕВИН****Волжский политехнический институт (филиал)****Волгоградского государственного технического университета**

E-mail: butov@volpi.ru

Синтезированы адамантилсодержащие 1,3-дизамещенные тиомочевинны содержащие различные спейсеры между мочевиной группой и адамантильным фрагментом. Тиомочевинны получены с высокими выходами в мягких условиях. Полученные соединения могут быть использованы в качестве ингибиторов растворимой эпоксигидролазы человека.

Ключевые слова: адамантан, изотиоцианат, изоцианат, тиомочевина, эпоксигидролаза.

Тиомочевинны и их производные являются универсальными строительными блоками для синтеза разнообразных гетероциклических соединений и обладают широким спектром биологической активности: противомикробной, противотуберкулезной, противомаларийной, анальгетической и противовирусной, в том числе анти-ВИЧ активностью [1]. Тиомочевинны, содержащие 1-адамантильную группу, были использованы в качестве органокатализаторов для синтеза энантиомерно чистых аминокислот [2]. N-(1-Адамантил)-N'-(4-гуанидинобензил) тиомочевина является высокоселективным не пептидным ингибитором активатора плазминогена урокиназы (uPA), дезактивация которого предотвращает развития рака [3].

Адамантилсодержащий фрагмент, связанный с атомом азота тиомочевинны, оказывает важное влияние на ряд свойств тиомочевин, прежде всего на растворимость в воде и биодоступность. В отличие от адамантилсодержащих мочевины, которых синтезировано несколько тысяч, ассортимент тиомочевин значительно меньше, а их ингибирующая активность исследована слабо. Поэтому синтез тиомочевин, замещенных адамантилсодержащими группами различной структуры является и исследование их биологической активности актуальной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структуру синтезированных 1,3-дизамещенных тиомочевин и их индивидуальность подтверждали следующими методами анализа.

ЯМР ^1H спектры снимали на ЯМР-спектрометре («Bruker») «DRX500», внутренний стандарт TMS, частота 500.13 МГц, растворитель DMSO- d_6 .

Хроматомасс-спектральный анализ проводили на приборе («Agilent») GC 7820A, MSD 5975.

1-[1-(Адамант-1-ил)этил]-3-фенилтиомочевина (I). К раствору 250 мг (1.85 ммоль) фени-

лизотиоцианата, в 20 мл диметилформамида добавляли 399 мг (1.85 ммоль) гидрохлорида 1-адамантилэтиламина и 186 мг (1.85 ммоль) триэтиламина при температуре 15–25 °С. Реакционную смесь выдерживали перемешивая в течение 6 часов при температуре 70–80 °С. Затем смесь охлаждали до температуры 5–10 °С, в реакцию вводили водный раствор 1н HCl (25 мл) при комнатной температуре, и смесь перемешивали еще 30 минут. Кристаллический осадок отфильтровывали и промывали 25 мл воды, а затем 15 мл этилацетата. Полученное твердое вещество сушили в вакууме. Получено 558 мг (96 %), твердое вещество белого цвета. Т.пл. 174,2–175,1 °С. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 314 (36 %, $[\text{M}]^+$), 135 (27%, $[\text{Ad}]^+$), 222(5%, $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}]^+$). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 9.42 (с, 2H, 2NH); 7.54 (д, 2H, CH аром., $J = 7.60$ Гц); 7.29 (т, 2H, CH аром., $J = 7.90$ Гц); 7.06 (т, 1H, CH аром., $J = 7.35$ Гц); 4.19 (кв, 1H, CH); 1.64 (м, 6H, CH_2 Ad); 1.53 (с, 6H, CH_2 Ad); 1.01 (д, 3H, Me, $J = 6.85$ Гц). Найдено, %: C 72,61, H 8,28, N 8,95, S 10,16. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 72,56, H 8,33, N 8,91, S 10,20.

1-[1-(Адамант-1-ил)бутан-2-ил]-3-фенилтиомочевина (II). Аналогично I получают из 250 мг (1.85 ммоль) фенилизотиоцианата, 450 мг (1.85 ммоль) гидрохлорида 1-(адамант-1-ил)бутан-2-амина и 186 мг (1.85 ммоль) триэтиламина. Получено 620 мг (98 %), твердое вещество белого цвета. Т.пл. 148,6–150,7 °С. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 342 (100%, $[\text{M}]^+$), 135 (53%, $[\text{Ad}]^+$), 207 (15%, $[\text{M}-\text{Ad}]^+$). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 9.26 (с, 2H, 2NH); 7.47 (д, 2H, CH аром., $J = 7.50$ Гц); 7.29 (т, 2H, CH аром., $J = 7.87$ Гц); 7.06 (т, 1H, CH аром., $J = 7.30$ Гц); 4.46 (кв, 1H, CH); 1.64 (м, 6H, CH_2 Ad); 1.53 (с, 6H, CH_2 Ad); 0.84 (т, 3H, Me, $J = 7.37$ Гц). Найдено, %: C 73,54, H 8,89, N 8,15, S 9,42. $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 73,63, H 8,83, N 8,18, S 9,36.

Ранее нами была доказана высокая эффективность 1,3-дизамещенных мочевин, полученных из адамантилсодержащих изоцианатов [4–6] и аминов [7–9], как мишень-ориентированных ингибиторов растворимой эпоксигидролазы человека [10]. Некоторые симметричные димочевины нашли применение в качестве мономеров для супрамолекулярных циклодекстриновых полимеров [11, 12].

Такие широкие возможности для применения адамантилсодержащих 1,3-дизамещенных мочевин заставили нас обратить внимание на изотиоцианаты. Изотиоцианаты являются серо-содержащими аналогами изоцианатов и также вступают в реакции с аминами и спиртами. Однако с точки зрения технологии изотиоцианаты обладают неоспоримым преимуществом перед

изоцианатами – не вступают в реакцию с водой. Поэтому нет необходимости в тщательном обезвоживании растворителей и создании инертной среды, например осушенного азота, что значительно упрощает и удешевляет процесс. Развитию химии адамантилсодержащих тиомочевин способствует и разработанный недавно способ получения адамант-1-илизотиоцианата, который позволяет получать целевой продукт с высоким выходом [13].

Несколько меньшая реакционная способность изотиоцианатов по сравнению с изоцианатами не позволила провести процесс получения тиомочевин при комнатной температуре. Поэтому, синтез 1,3-дизамещенных тиомочевин проводили в диметилформамиде при температуре 70–80 °С в течение 6 часов. Выходы составили 96–98 %.

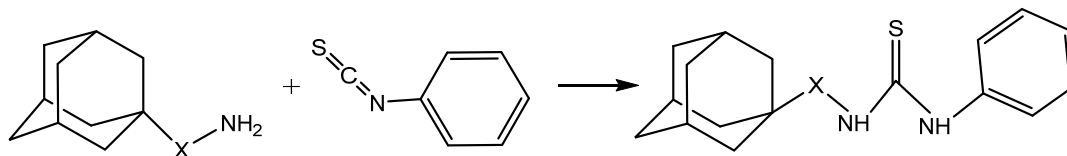


Схема 1. Получение исследуемых адамантилсодержащих тиомочевин.
X = -CH(CH₃)- (I), X = -CH₂-CH(C₂H₅)- (II)

Полученные тиомочевины были исследованы в качестве ингибиторов растворимой эпоксигидролазы (sEH) человека на кафедре «Энтомологии и нематологии» Калифорнийского университета в Дэвисе, США (Department of Entomology and Nematology, University of California, Davis, USA).

Несмотря на небольшие (для ингибиторов sEH) размеры 1,3-дизамещенные тиомочевины показали высокую ингибирующую активность. Концентрация полумаксимального ингибирования (IC₅₀) составила 2,5 мкмоль/л для соединения I и 50 мкмоль/л для соединения II.

| № | X | М, г/моль | Тпл, °С | IC ₅₀ , мкмоль/л | Выход, % |
|----|---|-----------|-------------|-----------------------------|----------|
| I | | 314 | 174.2-175.1 | 2,5 | 96 |
| II | | 342 | 148.6-150.7 | 50,0 | 98 |
| | | 409 | | 50,0[14] | |
| | | 230 | | 70,0[15] | |

Таким образом, синтезированы новые адамантилсодержащие 1,3-дизамещенные тиомочевины и установлена возможность их использования в качестве мишень-ориентированных ингибиторов растворимой эпоксигидролазы человека.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Anti-tumor and anti-angiogenic activity of novel hydantoin derivatives: Inhibition of VEGF secretion in liver metastatic osteosarcoma cells / C.S. Basappa [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2009. – V. 17, № 14. – p. 4928-4934.
2. Structurally simple chiral thioureas as chiral solvating agents in the enantiodiscrimination of α -hydroxy and α -amino carboxylic acids / M. Hernández-Rodríguez, E. Juaristi // *Tetrahedron*. – 2007. – V. 63, № 32. – p. 7673-7678.
3. Synthesis and evaluation of non-basic inhibitors of urokinase-type plasminogen activator (uPA) / M. Venkatraj [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2012. – V. 20, № 4. – p. 1557-1568.
4. Бурмистров, В. В. Синтез и химические свойства 1-изоцианато-3,5-диметиладамантана / В. В. Бурмистров, В. В. Першин, Г. М. Бутов // *Известия ВолгГТУ* : межвуз. сб. научн. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 62–66.
5. Синтез и химические свойства 1-изоцианатометил-3,5-диметиладамантана / В. В. Бурмистров, Г. М. Бутов // *Известия ВолгГТУ* : межвуз. сб. научн. ст. № 19 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 11). – С. 25–29.
6. Реакции 1,3-дегидроадамантана с органическими изоцианатами / Г. М. Бутов, В. В. Першин, В. В. Бурмистров // *Журнал органической химии*. – 2011. – Т. 47, № 4. – С. 601–602.
7. Синтез 2-амино-2-цианоадамантана и его производных / Попов Ю.В. [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2012. – Т. 85, № 9. – С. 1474–1481.
8. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с алифатическими аминами и амидами карбоновых кислот / Г. М. Бутов, В. М. Мохов // *Известия ВолгГТУ* : межвуз. сб. научн. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 3). – С. 21–25.
9. О взаимодействии 2-амино-2-адамантанкарбонитрила с аминами / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Н. А. Танкабекян // *Известия ВолгГТУ* : межвуз. сб. научн. ст. № 19 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 11). – С. 35–38.
10. Symmetric adamantyl-diureas as soluble epoxide hydrolase inhibitors / Burmistrov V., Morisseau C., Sing K.S.S., Shihadih D., Harris T., Butov G., Hammock B.D. // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2014. – V. 24, № 9. – p. 2193-2197.
11. Синтез 1,3-дизамещенных мочевины и бисмочевин – структурных элементов для супрамолекулярных соединений / Е. А. Зубович, В. В. Бурмистров [и др.] // *Бутлеровские сообщения*. – 2013. – Т. 33, № 1. – С. 65–68.
12. Синтез адамантилсодержащих мочевины, тиомочевины и бисмочевины – мономеров для циклодекстриновых супрамолекулярных полимеров / В. В. Бурмистров [и др.] // *Бутлеровские сообщения*. – 2014. – Т. 38, № 6. – С. 54–58.

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

14. Design, synthesis and evaluation of non-urea inhibitors of soluble epoxide hydrolase / Pecic S. [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2012. – V. 22. – p. 601-605.

15. Inhibition of soluble epoxide hydrolase by fulvestrant and sulfoxides / Morisseau C. [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2013. – V. 23. – p. 3818-3821.

REFERENCES

1. Anti-tumor and anti-angiogenic activity of novel hydantoin derivatives: Inhibition of VEGF secretion in liver metastatic osteosarcoma cells / C.S. Basappa [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2009. – V. 17, № 14. – p. 4928-4934.
2. Structurally simple chiral thioureas as chiral solvating agents in the enantiodiscrimination of α -hydroxy and α -amino carboxylic acids / M. Hernández-Rodríguez, E. Juaristi // *Tetrahedron*. – 2007. – V. 63, № 32. – p. 7673-7678.
3. Synthesis and evaluation of non-basic inhibitors of urokinase-type plasminogen activator (uPA) / M. Venkatraj [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2012. – V. 20, № 4. – p. 1557-1568.
4. Burmistrov, V.V. Sintez i ximicheskie svojstva 1-izocianato-3,5-dimetiladamantana / Burmistrov V.V., Pershin V.V., Butov G.M. // *Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauchn. st. # 5 / VolgGTU*. – Volgograd, 2012. – S. 62-66. – (Ser. «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»; vyp. 9).
5. Sintez i ximicheskie svojstva 1-izocianatometil-3,5-dimetiladamantana / Burmistrov V.V., Butov G.M. // *Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauchn. st. # 19 / VolgGTU*. – Volgograd, 2013. – S. 25-29. – (Ser. «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»; vyp. 11).
6. Butov G.M., Pershin V.V., Burmistrov V.V. REACTION OF 1,3-DEHYDROADAMANTANE WITH ORGANIC ISOCYANATES // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2011. T. 47. № 4. C. 606-607.
7. Popov Y.V., Mokhov V.M., Tankabekyan N.A., Safronova O.Y. SYNTHESIS OF 2-AMINO-2-CYANOADAMANTANE AND ITS DERIVATIVES // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2012. T. 85. № 9. C. 1387-1394.
8. Vzaimodejstvie 1,3-degidroadamantana s alifaticheskimi aminami i amidami karbonovykh kislot / Butov G.M., Moxov V.M. // *Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauchn. st. # 1 / VolgGTU*. – Volgograd, 2006. – S. 21-25. – (Ser. «Ximija i texnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»; vyp. 3).
9. O vzaimodejstvii 2-amino-2-adamantankarbonitrila s aminami / Moxov V.M., Popov Ju.V., Tankabekjan N.A. // *Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauchn. st. # 19 / VolgGTU*. – Volgograd, 2013. – S. 35-38. – (Ser. «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»; vyp. 11).
10. Symmetric adamantyl-diureas as soluble epoxide hydrolase inhibitors / Burmistrov V., Morisseau C., Sing K.S.S., Shihadih D., Harris T., Butov G., Hammock B.D. // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2014. – V. 24, № 9. – p. 2193-2197.
11. Sintez 1,3-dizamewennyx mochevin i bismochevin – strukturnyx ehlementov dlja supramolekuljarnyx soedinenij / Zubovich E.A., Burmistrov V.V. [i dr.] // *Butlerovskie soobwenija*. – 2013. – T. 33, # 1. – S. 65-68.

12. Sintez adamantilsoderzhawix mochevin, tiomochevin i bismochevin – monomeroi dlya ciklodekstrinovyx supramolekuljarnyx polimerov / Burmistrov V. V. [i dr.] // Butlerovskie soobweniya. – 2014. – T.38, #6. – S.54-58.

13. G. M. Butov, V. M. Mokhov, V. V. Burmistrov, K. R. Saad, D. A. Pitushkin Reactions of 1,3-Dehydroadamantane with Inorganic Oxygen-Free Acids // Russian Journal of

Organic Chemistry. 2014, Vol. 50, N 9, p. 1276-1278.

14. Design, synthesis and evaluation of non-urea inhibitors of soluble epoxide hydrolase / Pecic S. [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2012. – V. 22. – p. 601-605.

15. Inhibition of soluble epoxide hydrolase by fulvestrant and sulfoxides / Morisseau C. [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2013. – V. 23. – p. 3818-3821.

V. V. Burmistrov, G. M. Butov, D. A. Pitushkin

SYNTHESIS AND BIOCHEMICAL EVALUATION OF ADAMANTYLCONTAINING 1,3-DISUBSTITUTED THIOUREAS

Volzhsky Polytechnical Institute (branch) VSTU

Abstract. Adamantylcontaining 1,3-disubstituted thioureas with various spacers between urea group and adamantane part were synthesized. Thioureas were obtained with high yield in mild conditions. Biochemical activity of synthesized thioureas against human soluble epoxide hydrolase were investigated.

Keywords: adamantane, isothiocyanate, isocyanate, thiourea, soluble epoxy hydrolase.

УДК 547.239

В. В. Бурмистров, Г. М. Бутов, Д. В. Данилов

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДИАДАМАНТИЛСОДЕРЖАЩИХ 1,3-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ДИМОЧЕВИН

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета

E-mail: butov@volpi.ru

Осуществлены синтезы диадамантилсодержащих 1,3-дизамещенных димочевин, содержащих спейсеры различной длины между мочевиными группами. Выявлена зависимость температуры плавления от строения спейсера. Получены новые соединения, имеющие высокий потенциал в качестве мишень-ориентированных ингибиторов растворимой эпоксигидролазы (сЕН) человека.

Ключевые слова: мочевина, адамантил, изоцианат, растворимая эпоксигидролаза.

В последнее время большое внимание уделяется 1,3-дизамещенным мочевиным, имеющим в своем составе одну или две адамантильные группы. Интерес к подобным соединениям вызван не только благодаря их биологической активности [1], но и возможностью использовать диадамантилсодержащие мочевины в качестве мономеров для циклодекстриновых супрамолекулярных полимеров [2, 3].

Адамантилсодержащие 1,3-дизамещенные мочевины обладают высокой ингибирующей активностью в отношении растворимой эпоксигидролазы (сЕН) человека [4]. Размер адамантильного радикала совпадает с размером полости активного центра фермента, поэтому наличие в составе мочевины адамантильного фрагмента способствует ингибированию рекомбинантного энзима. На данный момент большое количество адамантилсодержащих мочевины исследовано в качестве ингибиторов (сЕН) [5]. Однако данные мочевины обладают рядом недостатков, снижающих их эффективность, а следовательно, и биодоступность. К таким недос-

татам относятся высокая температура плавления, их низкая растворимость в воде и жирах, а также высокая скорость распада в организме под действием цитохрома Р450.

Введение в структуру мочевины, адамантильных фрагментов, а так же спейсерных мостиков между мочевиными и адамантильными группами способствует увеличению растворимости и снижению температуры плавления.

Ранее было установлено, что ингибирующая активность диадамантилсодержащих 1,3-дизамещенных димочевин, зависит от длины спейсера и имеет оптимальную зависимость. Однако активность мочевины исследовалась на соединениях, содержащих четное число метиленовых мостиков, число которых не превышало восьми [6]. Исследования активности димочевин с нечетным числом метиленовых мостиков в спейсере, а также большей длины не проводились, что не позволяет сделать общий вывод о влиянии длины спейсера на активность мишень-ориентированного ингибитора. Кроме того, отсутствует зависимость некоторых важ-

ных физических свойств ингибитора, например температуры плавления, растворимости в воде от длины спейсера. В связи с этим, синтез указанных структур является актуальной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полученные соединения подтверждали с помощью ЯМР ^1H спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. Масс-спектры измерены на хромато-масс-спектрометре Hewlett Packard GC 5890 Series II/MSD 5972 Series. ЯМР ^1H спектры снимали на ЯМР-спектрометре Bruker DRX500, рабочая частота 500 МГц, растворитель ДМСО- d_6 .

Исходными соединениями для синтеза 1,3-дизамещенных димочевин были выбраны димиины с нечетным числом метиленовых групп: пропан-1,3-диамин, пентан-1,5-диамин, гептан-1,7-диамин, которые являлись коммерческими продуктами, а также декан-1,10-диамин (Aldrich). Так же был использован 1-адамантилметилизоцианат, который был получен по методу, описанному в литературе [7, 8].

1,1'-(пропан-1,3-диил)-бис-[3-(адамант-1-илметил)мочевина] (I). К раствору 250 мг (3,3 ммоль) пропан-1,3-диамина, в 20 мл диметилформамида добавляли 1,29 г (6,7 ммоль) 1-адамантилметил изоцианата при температуре 15–25 °С и перемешивали в течении 6 часов. После чего вводили водный 1N раствор HCl (25 мл) при комнатной температуре и перемешивали еще 30 минут. Полученные кристаллы отфильтровывали и промывали 25 мл воды и 15 мл этилацетата. Твердое вещество сушили в вакууме. Получено 1,46 г (3,2 ммоль, 95 %), твердое вещество белого цвета. Т.пл. 225–226 °С. Масс-спектр, m/z ($_{\text{отн.}}$, %): 456 (2%, $[\text{M}]^+$), Спектр ЯМР ^1H (DMSO- D_6) δ , м.д.: 5.95–5.85 (д, 4H, 4NH), 3.43–3.49 (т, 4H, 2CH $_2$), 3.05 (с, 4H, 2CH $_2$), 2.05–1.79 (м, 15H, Ad), 1.73–1.68 (м, 2H, CH $_2$).

1,1'-(пентан-1,5-диил)-бис-[3-(адамант-1-илметил)мочевина] (II). Аналогично I получают из 250 мг (2,4 ммоль) пентан-1,5-диамина и 936 мг (4,8 ммоль) 1-адамантилметил изоциа-

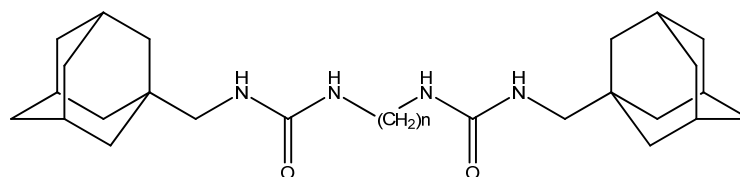
ната. Получено 1.11 г (2.3 ммоль, 94%), твердое вещество белого цвета. Т.пл. 243–244,5 °С. Масс-спектр, m/z ($_{\text{отн.}}$, %): 484 (1,5%, $[\text{M}]^+$). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- D_6) δ , м.д.: 5.95–5.85 (д, 4H, 4NH мочевины), 3.10–3.06 (т, 4H, 2CH $_2$), 2.94 (с, 4H, 2CH $_2$), 1.51–1.45 (м, 2H, 2CH $_2$), 2.13–1.86 (м, 15H, Ad), 1.64–1.53 (м, 4H, 2CH $_2$), 1.32–1.28 (м, 2H, CH $_2$).

1,1'-(гептан-1,7-диил)-бис-[3-(адамантилметил)мочевина] (III). Аналогично I получают из 250 мг (1,9 ммоль) гептан-1,7-диамина и 734 мг (3,8 ммоль) 1-адамантилметил изоцианата. Получено 945 мг (1.8 ммоль, 96 %), твердое вещество белого цвета. Т.пл. 166–165 °С. Масс-спектр, m/z ($_{\text{отн.}}$, %): 512 (1,0%, $[\text{M}]^+$). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- D_6) δ , м.д.: 6.33–6.17 (д, 4H, 4NH), 3.18–3.10 (т, 4H, 2CH $_2$), 2.81 (с, 4H, 2CH $_2$), 1.58–1.51 (т, 4H, 2CH $_2$), 1.42–1.38 (м, 6H, 3CH $_2$), 1.35–1.15 (м, 15H, Ad).

1,1'-(декан-1,10-диил)-бис-[3-(адамантилметил)мочевина] (IV). Аналогично I получают из 250 мг (1,4 ммоль) декан-1,10-диамина и 555 мг (2,8 ммоль) 1-адамантилметил изоцианата. Получено 757 мг (1.3 ммоль, 94 %), твердое вещество белого цвета. Т.пл. 155 °С. Масс-спектр, m/z ($_{\text{отн.}}$, %): 554 (2,5%, $[\text{M}]^+$). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- D_6) δ , м.д.: 6.05–5.89 (д, 4H, 4NH), 3.10–3.03 (т, 4H, 2CH $_2$), 2.93 (с, 4H, 2CH $_2$), 1.65–1.25 (м, 15H, Ad), 1.55–1.49 (т, 4H, 2CH $_2$), 1.28–1.23 (м, 12H, 6CH $_2$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разработанные недавно эффективные методы синтеза адамантилсодержащих изоцианатов, содержащие различные заместители в узловых и мостиковых положениях адамантана, а также спейсер между изоцианатной группой и адамантильным радикалом [9–11] позволили создать новый класс ингибиторов (sEH) с улучшенными физическими и медико-биологическими свойствами. Авторами [6], была доказана высокая ингибирующая активность у диадамантилсодержащих 1,3-дизамещенных димочевин, общей формулы:

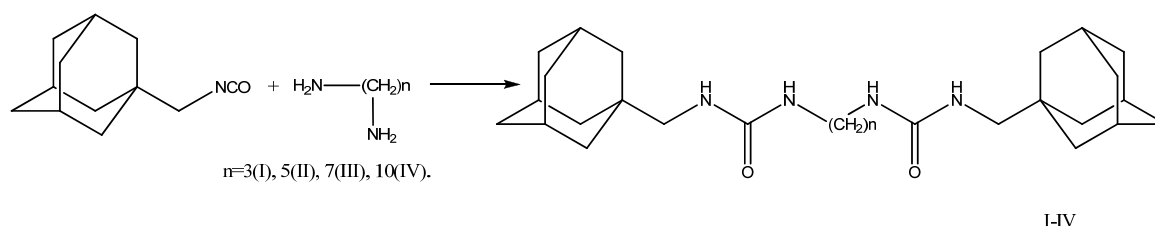


Нами была продолжена работа по синтезу подобных мочевины с другим количеством метиленовых мостиков ($n = 3, 5, 7$ и 10) с целью

дальнейшего исследования их биологической активности и физических свойств, в зависимости от числа мостиков.

Синтез диадамантилсодержащих 1,3-дизамещенных димочевин **I-IV** осуществляли в диметилформамиде в течении 6 часов при комнатной температуре. Реакции диаминов с 1-ада-

мантилметилизоцианатом проводили, при их мольном соотношении 1:2. Реакция протекала по нижеприведенной схеме:



Выход полученных соединений составил 94–96 %.

В своем большинстве адамантилсодержащие мочевины, обладая высокой ингибирующей способностью, имеют высокие температуры плавления и низкую водорастворимость, что делает их не самыми привлекательными соединениями для использования в качестве

медицинских препаратов.

Полученные нами соединения, наряду с различной длиной цепи спейсера между мочевиными группами, имеют метиленовые мостики между адамантильными и мочевиными группами, которые так же способствуют снижению температуры плавления за счет повышения подвижности этих групп.

Температуры плавления диадамантилсодержащих 1,3-дизамещенных димочевин с различной длиной спейсера

| n | 2* | 3 | 5 | 6* | 7 | 8* | 10 |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $T_{пл.}, ^\circ\text{C}$ | 211 | 225 | 243 | 218 | 165 | 163 | 155 |
| $M, \text{ г/моль}$ | 442 | 456 | 484 | 498 | 512 | 526 | 554 |

Примечание: * [6]

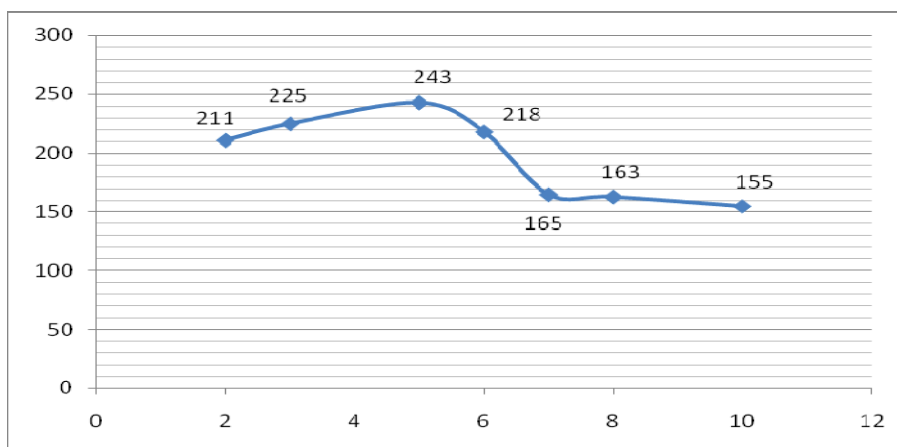


График зависимости температуры плавления от строения мочевины

На основании данных о температурах плавления был построен график ее зависимости от числа метиленовых групп n . Из графика зависимости температуры плавления от длины алифатического спейсера между мочевиными

группами, прослеживается рост температуры плавления и достижение максимума у мочевины **II**, спейсер которой насчитывает 5 метиленовых групп. Подобный рост можно связать с повышением молекулярной массы, при все еще

низкой конформационной подвижности молекулы. Далее наблюдается снижение температур плавления. Такая тенденция, по-видимому, является следствием увеличения вклада в снижении температуры плавления подвижности отдельных частей молекулы, приводящая к уменьшению межмолекулярных взаимодействий.

Таким образом, синтезированы ранее не известные диадамантилсодержащие 1,3-дизамещенные димочевины, содержащие нечетное количество метиленовых мостиков в спейсере, которые могут быть использованы в качестве ингибиторов растворимой эпоксигидролазы (sEH). Установлена зависимость температуры плавления мочевины от длины спейсера, проходящая через максимум при числе метиленовых мостиков, равном пяти.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Morisseau C., Hammock B.D.* Impact of Soluble Epoxide Hydrolase and Epoxyeicosanoides on Human Health // *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 2013, p. 37-58.
2. Синтез 1,3-дизамещенных мочевины и бисмочевин – структурных элементов для супрамолекулярных соединений / Е. А. Зубович, В. В. Бурмистров [и др.] // *Бутлеровские сообщения*. – 2013. – Т. 33, № 1. – С. 65–68.
3. Синтез адамантилсодержащих мочевины, тиомочевин и бисмочевин – мономеров для циклодекстриновых супрамолекулярных полимеров / В. В. Бурмистров [и др.] // *Бутлеровские сообщения*. – 2014. – Т. 38, № 6. – С. 54–58.
4. *S.H. Hwang, H.Tsai, B.D. Hammock.* Orally Bioavailable Potent Soluble Epoxide Hydrolase Inhibitors. *J.Med. Chem.* 2007. No.50. P.3825-3840.
5. *Scherman M.S.* Screening a library of 1600 adamantyl ureas for anti-Mycobacterium tuberculosis activity in vitro and for better physical chemical properties for bioavailability // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, # 20, 2012, p. 3255-3262.
6. Symmetric adamantyl-diureas as soluble epoxide hydrolase inhibitors / *Burmistrov V., Morisseau C., Sing K.S.S., Shihadih D., Harris T., Butov G., Hammock B.D.* // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2014. – V. 24, № 9. – P. 2193–2197.
7. *Бурмистров, В. В.* Синтез и химические свойства 1-изоцианато-3,5-диметиладамантана / В. В. Бурмистров, В. В. Першин, Г. М. Бутов // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 5 / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 62–66.
8. Синтез и химические свойства 1-изоцианатометил-3,5-диметиладамантана / В. В. Бурмистров, Г. М. Бутов // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 19 / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 11). – С. 25–29.
9. Реакции 1,3-дегидроадамантана с органическими изоцианатами / Г. М. Бутов, В. В. Першин, В. В. Бурмистров // *Журнал органической химии*. – 2011. – Т. 47, № 4. – С. 601–602.
10. Реакции 1,3-дегидроадамантана с неорганическими бескислородными кислотами / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, В. В. Бурмистров [и др.] // *Журнал органической химии*. – 2014. – Т. 50, № 9. – С. 1293–1295.
11. *Бурмистров, В. В.* Синтез (1-адамантил) арилизоцианатов на основе 1,3-дегидроадамантана и гидрохлоридов (1-адамантил)-ариламинов на их основе / В. В. Бурмистров, Г. М. Бутов, В. В. Першин // *В мире научных открытий*. – № 9.1(21). – 2011. – С. 307–314.

REFERENCES

1. *Morisseau C., Hammock B.D.* Impact of Soluble Epoxide Hydrolase and Epoxyeicosanoides on Human Health // *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 2013, p. 37-58.
2. Синтез 1,3-дизамещенных мочевины и бисмочевин – структурных элементов для супрамолекулярных соединений / *Zubovich E.A., Burmistrov V.V.* [и др.] // *Butlerovskiesoobsheniya*. – 2013. – Т. 33, N 1. – С. 65-68.
3. Синтез адамантилсодержащих мочевины, тиомочевин и бисмочевин – мономеров для циклодекстриновых супрамолекулярных полимеров / *Burmistrov V. V.* [и др.] // *Butlerovskiesoobsheniya*. – 2014. – Т. 38, N 6. – С. 54-58.
4. *S.H. Hwang, H.Tsai, B.D. Hammock.* Orally Bioavailable Potent Soluble Epoxide Hydrolase Inhibitors. *J.Med. Chem.* 2007. N50. P.3825-3840.
5. *Scherman M.S.* Screening a library of 1600 adamantyl ureas for anti-Mycobacterium tuberculosis activity in vitro and for better physical chemical properties for bioavailability // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, N 20, 2012, p. 3255-3262.
6. Symmetric adamantyl-diureas as soluble epoxide hydrolase inhibitors / *Burmistrov V., Morisseau C., Sing K.S.S., Shihadih D., Harris T., Butov G., Hammock B.D.* // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2014. – V. 24, N 9. – p. 2193-2197.
7. *Burmistrov, V.V.* Синтез и химические свойства 1-изоцианато-3,5-диметиладамантана / *Burmistrov V.V., Pershin V.V., Butov G.M.* // *Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauchn. st. N 5 / VolgGTU*. – Volgograd, 2012. – S. 62-66. – (Ser. «XimijaitexnologijaehlementoorganicheskixmonomeroVIPolimerixmaterialov»; vyp. 9).
8. Синтез и химические свойства 1-изоцианатометил-3,5-диметиладамантана / *Burmistrov V.V., Butov G.M.* // *Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauchn. st. N 19 / VolgGTU*. – Volgograd, 2013. – S. 25-29. – (Ser. «XimijaitexnologijaehlementoorganicheskixmonomeroVIPolimerixmaterialov»; vyp. 11).
9. Реакции 1,3-дегидроадамантана с органическими изоцианатами / Г. М. Бутов, В. В. Першин, В. В. Бурмистров // *Журнал органической химии*. – 2011. – Т. 47, N4. – С. 601–602.
10. *G. M. Butov, V. M. Mokhov, V. V. Burmistrov, K. R. Sad, D. A. Pitushkin* Reactions of 1,3-Dehydroadamantane with Inorganic Oxygen-Free Acids // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2014, Vol. 50, N 9, p. 1276-1278.
11. *Burmistrov V.V., Butov G.M., Pershin V.V.* Синтез (1-адамантил) арилизоцианатов на основе 1,3-дегидроадамантана и гидрохлоридов (1-адамантил)-ариламинов на их основе // *В мире научных открытий*. – N 9.1 (21). – 2011. – S. 307-314.

V. V. Burmistrov, G. M. Butov, D. V. Danilov

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF DIADAMANTYLCONTAINING 1,3-DISUBSTITUTED DIUREAS

Volzhsky Polytechnical Institute (branch) VSTU

Abstract. Diadamantylcontaining 1,3-disubstituted diureas with various spacers between urea groups were synthesized. Relation between the spacer length and the melting point of corresponding diurea were enclosed. New compounds are promising as human soluble epoxide hydrolase inhibitors.

Keywords: urea, adamantane isocyanate, soluble epoxy hydrolase.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 678.7-139

*Г. Д. Бахтина**, *А. Б. Кочнов**, *Л. Л. Краснов***, *З. В. Кирина***

ФОСФОРХЛОРСОДЕРЖАЩИЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

**Волгоградский государственный технический университет*

***ФГУП «ВИАМ», г. Москва*

E-mail: bachtina@vstu.ru

Представлены данные о возможности использования ряда фосфорхлорсодержащих метакрилатов в качестве связующих при получении огнезащитных покрытий.

Ключевые слова: фосфорхлорсодержащие метакрилаты, огнестойкие (со)полимеры, связующие для полимерных композиционных материалов, вспучивающиеся огнезащитные покрытия.

Для предотвращения возникновения пожара или существенного ограничения его распространения в помещениях различного назначения, в том числе, на объектах транспортной инфраструктуры большое значение приобретают противопожарная профилактика и применение огнезащитных материалов, изделий, установок. Эффективным способом повышения пожаробезопасности изделий или конструкций является применение вспучивающихся полимерных огнезащитных покрытий. При образовании под действием повышенных температур пенистого слоя значительно снижается коэффициент теплопередачи, что создает условия, препятствующие проникновению теплового потока к защищаемой поверхности изделий и распространению пламени [1]. Композиции, применяемые для изготовления вспучивающихся полимерных покрытий должны обладать технологичностью, хорошей адгезией к поверхностям, а после отверждения – пониженной горючестью и иными высокими эксплуатационными свойствами.

Существует два типа вспучивающихся покрытий: с полимерным связующим, обеспечивающим вспенивание за счет образования газообразных продуктов при его разложении, и полимерные композиции, содержащие специальные вспенивающие добавки [1]. В композиции вспучивающихся покрытий обычно включают: компоненты, снижающие возможность воспламенения и не поддерживающие горение; веще-

ства, способные к коксообразованию; вещества, способствующие процессам дегидратации, карбонизации и газообразованию; вещества, непосредственно образующие газы при воздействии повышенных температур.

Важным компонентом в огнезащитных композициях, определяющим в значительной мере технологичность изготовления покрытий и их эксплуатационные свойства, является полимерная матрица, выступающая в роли связующего при изготовлении огнезащитного материала.

Как известно, для снижения горючести полимерных материалов широко рекомендованы фосфорсодержащие антипирены [2, 3]. Введение инертных по отношению к полимерной матрице антипиренов, как правило, приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик модифицируемых материалов. Вследствие возможного выпотевания антипиренов из полимерных материалов в процессе эксплуатации повышается их горючесть, и снижаются физико-механические показатели. Использование полимеризационноактивных фосфорсодержащих соединений для получения полимерных композиционных материалов позволяет избежать этих недостатков за счет наличия в структуре композита химически связанного фосфора [4]. Имеющиеся данные [5–7] показывают, что применение связующих, содержащих фосфорорганические мономеры, в сочетании с наполнителями позволяет получать различные полимерные композиционные материалы и изделия

с показателями огнестойчивости, отвечающими соответствующим отраслевым нормам. Наряду с фосфорсодержащими мономерами в качестве таких связующих рекомендуется использовать галогенсодержащие полимеры [1, 2].

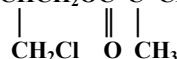
В данной работе представлены результаты изучения возможности применения в качестве связующих в композициях для вспучивающихся покрытий ряда фосфорхлорсодержащих метакрилатов, синтезированных взаимодействием дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты с глицидилметакрилатом (ФОМ-II, ТУ 2435-349-05763458-2003), а также хлорокиси фосфора с глицидилметакрилатом и эпихлоргидрином (ФОМ-II-ХП и ФОМ-II-ДХП) в присутствии катализаторов и ингибиторов. Структурные формулы этих мономеров и их характеристики представлены в табл. 1.

Мономеры данного класса обладают высокой активностью в условиях радикальной полимеризации, с их применением был разработан ряд полимерных композиционных материалов пониженной горючести [7–9]. В своей структуре наряду с атомом фосфора представленные соединения содержат и атомы хлора, что способствует усилению эффекта снижения горючести.

В композиции для получения вспучивающихся покрытий, содержащие метакрилат ФОМ-II, с целью обеспечения эффекта вспучивания вводили меламина, полифосфат аммония и пентаэритрит или меламина и окисленный графит. В качестве наполнителей были использованы окись титана и стеклянные микросферы, снижающие стоимость композиций без ухудшения указанного эффекта.

Таблица 1

Характеристики фосфорхлорсодержащих метакрилатов с ненасыщенным фрагментом R: $\text{OCHCH}_2\text{OC}-\text{C}=\text{CH}_2$



| Показатель | ФОМ-II | ФОМ-II-ХП | ФОМ-II-ДХП |
|--|---|--|---|
| Структура мономера | $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{R}_2$ | $(\text{ClCH}_2)_2\text{CHOP}(\text{O})\text{R}_2$ | $[(\text{ClCH}_2)_2\text{CHO}]_2\text{P}(\text{O})\text{R}$ |
| Внешний вид | Вязкие окрашенные жидкости | | |
| Содержание фосфора, % масс. | 7,4 | 6,2 | 5,8 |
| Содержание хлора, % масс. | 17,0 | 21,4 | 26,7 |
| Кислотное число, мг NaOH /г продукта | 11,0 | 22,0 | 40,0 |
| Бромное число, г Br_2 /100 г продукта | 75,6 | 64,2 | 57,2 |
| Остаточное содержание ГМА, % масс. | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Остаточное содержание ЭПХГ, % масс. | - | <1,0 | <1,0 |

Известно, что оптимальное соотношение полимерной матрицы и наполнителей, в том числе, вспучивающих ингредиентов составляет 30÷35 к 70÷65. При таком соотношении компонентов исследованные композиции являются устойчивыми, но недостаточно подвижными. С целью повышения подвижности композиций (снижения вязкости) в их состав добавляли разбавитель – ацетон в количестве 2–4 % от массы композиций. Для их отверждения использовали иницирующую систему: гидроперекись изопропилбензола – нафтенат кобальта (НК-2) – катализатор МОК-1, позволяющую осуществлять полимеризацию при комнатной температуре [10].

Было установлено, что указанные компоненты хорошо совмещаются друг с другом с об-

разованием однородной массы, которая могла быть нанесена на подложки кистевым и шпательным способом с получением образцов необходимой формы и размеров. Введение в композицию разбавителя в количестве 5–10 %, дает возможность нанесения покрытий краскораспылителем.

Оценка ряда показателей отвержденных композиций, представленных в табл. 2, позволила установить, что полученные опытные образцы по горючести могут быть отнесены к трудносгораемым материалам, практически мгновенно затухающим после удаления пламени. Из приведенных данных также видно, что они обладают достаточно высокими прочностными свойствами.

Таблица 2

Показатели отвержденных композиций для вспучивающихся покрытий

| Показатели | Используемые агенты вспучивания | |
|--|--|--|
| | меламин + полифосфат аммония + пентаэритрит | меламин + окисленный графит |
| Плотность, г/см ³ | 1,1 | 1,1 |
| Технологическая усадка, % | 0,6 | 0,8 |
| Прочность при сжатии, кг/см ² | 240÷450 | 570÷800 |
| Прочность при растяжении, кг/см ² | 70÷100 | 40÷70 |
| Относительное удлинение, % | 2-5 | 2-5 |
| Время остаточного горения, с | 0 Самозатухающий, без образования капель | 0 Самозатухающий, без образования капель |

Наряду с этим следует отметить, что полимерный композиционный материал, полученный на основе связующего ФОМ-II, имеет повышенную жесткость и низкий показатель относительного удлинения при растяжении, что является существенным недостатком в случае применения данного материала в конструктивных элементах, подвергающихся вибрационным нагрузкам.

Установлено, что кратность вспучивания отвержденных композиций при воздействии пламени невысока и составляет от 3 до 5, а образующийся вспученный кокс является неоднородным и малопрочным.

Указанные недостатки, в том числе невысокая кратность вспучивания, видимо, связаны с наличием в структуре фосфорсодержащего мономера ФОМ-II двух метакрилатных групп, что способствует при отверждении образованию сильно структурированных жестких полимерных материалов. Уменьшение количества катализатора МОК-1 в отверждаемой композиции, обычно приводящее к снижению глубины полимеризации и степени сшивки, оказалось неэффективным, так как это вызывало значительное увеличение времени желатинизации и отверждения.

Для оценки возможности получения вспучивающихся композиций пониженной горючести с более высоким относительным удлинением были исследованы свойства гомополимеров фосфорхлорсодержащего диметакрилата ФОМ-II-ХП и монометакрилата ФОМ-II-ДХП, отличающихся наличием объемных заместителей у атома фосфора, и их сополимеров с ФОМ-II.

Отверждение данных мономеров осуществляли с применением вышеуказанной иницирующей системы при комнатной температуре. Экстракцией образцов в хлороформе определе-

но содержание в них гель-фракции, средний уровень которого для гомополимеров ФОМ-II-ХП и ФОМ-II-ДХП составлял 93,8 % и 86,1 %, соответственно. Гомополимер ФОМ-II в этих же условиях отверждения имел более высокое содержание гель-фракции – 98 %. Соплимеры ФОМ-II-ХП и ФОМ-II-ДХП с ФОМ-II содержали количество гель-фракции в пределах 87–90 %. ИК-спектральные исследования этих гель-фракций показали, что не все двойные связи молекул изученных метакрилатов участвуют в процессе (со)полимеризации (наличие в спектрах полосы поглощения 1635 см⁻¹), что вполне согласуется с микрогетерогенным механизмом радикальной полимеризации олигоэфиракрилатов [11].

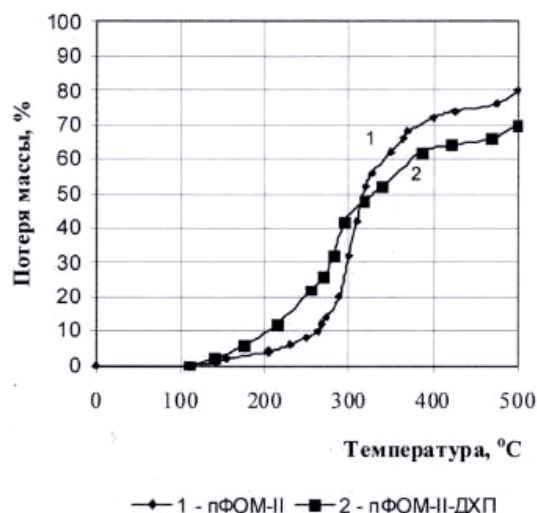


Рис. 1. Термогравиметрические кривые гомополимеров фосфорхлорсодержащих метакрилатов

Термогравиметрические кривые полимеров фосфорхлорсодержащих метакрилатов, полученные в режиме динамического подъема темпера-

туры в среде воздуха, приведены на рис. 1 и 2. Термомеханические кривые гомополимеров представлены на рис. 3. Отдельные свойства исследованных полимеров приведены в табл. 3.

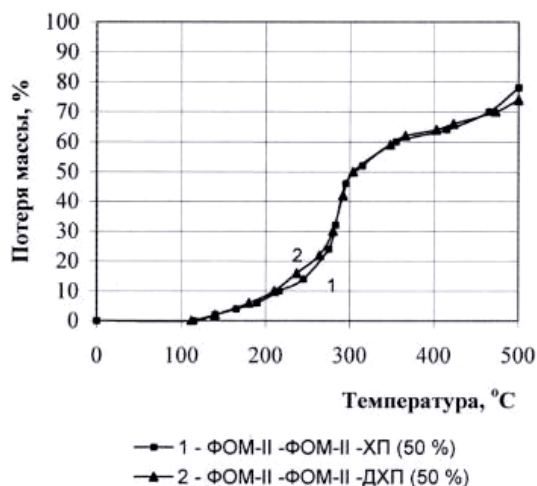


Рис. 2. Термогравиметрические кривые сополимеров фосфорхлорсодержащих метакрилатов

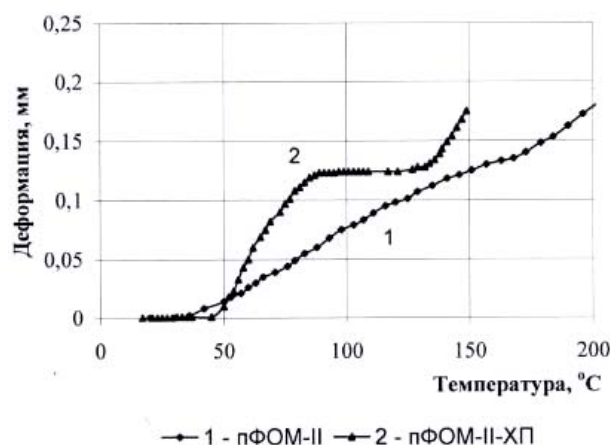


Рис. 3. Термомеханические кривые гомополимеров фосфорхлорсодержащих метакрилатов

Температура начала термоокислительной деструкции полученных полимеров практически не зависит от строения фосфорхлорсодержащих метакрилатов и составляет 130–140 °C, то есть имеет достаточно низкое значение. Необходимо отметить, что невысокая стойкость к термоокислению является общим свойством (со)полимеров фосфорорганических мономеров. Наличие в полимерах хлорсодержащих заместителей также не позволяет надеяться на увеличение термостойкости в среде воздуха. Однако именно склонность к термодеструкции фосфор- и хлорсодержащих полимеров обеспечивает снижение горючести за счет ингибирования процессов окисления в газовой фазе

и образования кокса в конденсированной фазе. Температурный интервал интенсивной потери массы исследованных образцов в условиях проведенных испытаний составляет 240–300 °C. Однако в дальнейшем с ростом температуры для них наблюдается замедление термоокислительной деструкции и образование значительного коксового остатка (20–30 % при температуре 500 °C), что, кроме всего прочего, должно способствовать снижению горючести таких полимеров.

Анализ результатов исследования термомеханических свойств гомо- и сополимеров ФОМ-II и ФОМ-II-ХП совместно с данными термогравиметрии, указывает на то, что они являются густосетчатыми полимерами, не переходящими при нагревании в вязкотекучее состояние, а рост деформации для них при температурах выше ~ 140 и 165 °C обусловлен протеканием термоокислительной деструкции. Гомополимер ФОМ-II-ХП при нагревании до ~ 80 °C способен переходить в высокоэластическое состояние (рис. 3). Теплостойкость по Вика данного полимера составляет 95 °C, что ниже соответствующего показателя гомополимера ФОМ-II (180 °C).

Гомополимер монометакрилата ФОМ-II-ДХП находится в высокоэластическом состоянии уже при комнатной температуре.

С увеличением содержания в сополимерах звеньев ФОМ-II-ХП и ФОМ-II-ДХП наблюдается рост водопоглощения, что, наряду с тенденцией снижения теплостойкости по Вика, косвенно свидетельствует о разрыхляющем влиянии на структуры этих сополимеров больших хлорпропильных заместителей у атома фосфора соответствующих метакрилатов.

Нацеленность проводимых исследований на поиск фосфорхлорсодержащих связующих для вспучивающихся композиций с пониженной горючестью и повышенной эластичностью вызвала необходимость оценки величин относительного удлинения при разрыве полученных образцов (со)полимеров (ϵ , %, табл. 3). В связи с этим следует отметить, что во многих случаях из-за высокой хрупкости образцов не удалось оценить этот показатель, что уже свидетельствует о недостаточной эластичности большинства исследованных (со)полимеров. Наиболее высоким относительным удлинением (~ 20 %) обладал гомополимер ФОМ-II-ДХП. Сополимеры ФОМ-II-ДХП с ФОМ-II при невысоком содержании последнего (5–20 %) имели относительное удлинение при разрыве 10–15 %.

Таблица 3

Свойства фосфорхлорсодержащих (со)полимеров

| Состав полимеров, % | | | T _{Вика} , °C | Относительное удлинение ε, % | Стойкость к термоокислительной деструкции | | | Водопоглощение за 10 суток, % |
|---------------------|-----------|------------|------------------------|------------------------------|---|----------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| ФОМ-II | ФОМ-II-ХП | ФОМ-II-ДХП | | | t ₀ , °C | t ₁₀ , °C | Коксовый остаток при 500 °C | |
| 100,0 | – | – | 180 | – | 140 | 265 | 20,0 | 1,2 |
| 70,0 | 30,0 | – | 160 | – | 135–140 | 240 | 20,0 | 1,2 |
| 50,0 | 50,0 | – | 148 | – | 135–140 | 215 | 22,0 | 1,2 |
| 30,0 | 70,0 | – | 135 | 3–4 | 140 | 220 | 22,0 | 1,6 |
| | 100,0 | – | 95 | 3–5 | 135–140 | 220 | 25,0 | 2,2 |
| 70,0 | – | 30,0 | 140 | – | 140 | 240 | 25,0 | 1,2 |
| 50,0 | – | 50,0 | 115 | – | 130–140 | 205 | 27,0 | 1,3 |
| | – | 100,0 | – | 15–20 | 140 | 210 | 30,0 | 2,9 |

Таблица 4

«Кислородный индекс» (со)полимеров фосфорхлорсодержащих метакрилатов

| Образец | Состав полимера | Содержание элементов, % | | КИ, % об. |
|---------|-----------------------------------|-------------------------|------|-----------|
| | | P | Cl | |
| 1 | ФОМ-II – 100 % | 6,4 | 15,4 | 34,0 |
| 2 | ФОМ-II-ДХП – 100 % | 5,3 | 24,3 | 35,5 |
| 3 | ФОМ-II – 50 % – ФОМ-II-ДХП – 50 % | 5,8 | 19,9 | 32,5 |
| 4 | ФОМ-II – 30 % – ФОМ-II-ХП – 70 % | 5,9 | 18,2 | 33,0 |
| 5 | ФОМ-II – 70 % – ФОМ-II-ХП – 30 % | 6,2 | 16,6 | 33,5 |

Для оценки огнестойкости исследуемых (со)полимеров фосфорхлорсодержащих метакрилатов были определены величины «кислородного индекса» (КИ) ряда образцов (табл. 4).

Как видно из представленных данных, испытанные образцы не поддерживают устойчивое горение в среде воздуха. Они имеют близкие значения кислородного индекса (32,5–35,5 %) при несколько отличающихся количествах фосфора и хлора в макромолекулах полимеров. Наиболее высокий показатель КИ достигнут для гомополимера ФОМ-II-ДХП.

Таким образом, гомополимеры и сополимеры фосфорхлорсодержащих метакрилатов ФОМ-II и ФОМ-II-ХП могут быть рекомендованы в качестве связующих для изготовления композиционных материалов, в том числе, вспучивающихся покрытий с пониженной горючестью, не подвергающихся вибрационным нагрузкам. Метакрилат ФОМ-II-ДХП или его сочетания с ФОМ-II целесообразно использовать для получения вспучивающихся полимерных композиционных материалов с понижен-

ной горючестью и удовлетворительными физико-механическими характеристиками, позволяющими адаптировать их к воздействию вибрационных нагрузок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Машляковский, Л. Н. Органические покрытия с пониженной горючестью / Л. Н. Машляковский, А. Д. Лыков, В. Ю. Репкина. – М.: Химия, 1989. – 184 с.
2. Кодолов, В. И. Замедлители горения полимерных материалов / В. И. Кодолов. – М.: Химия, 1980. – 274 с.
3. Кодолов, В. И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов / В. И. Кодолов. – М.: Химия, 1976. – 160 с.
4. Шулыдин, С. В. Сополимеризация непредельных фосфорорганических мономеров / С. В. Шулыдин, Я. А. Левин, Б. Е. Иванов // Усп. химии. – 1981. – Т. 50. – № 9. – С. 1653–1677.
5. Бахтина, Г. Д. Сополимеризация ненасыщенных полиэфиров с фосфорсодержащими мономерами (обзор) / Г. Д. Бахтина, О. И. Тужиков, Н. В. Крюков // Пластические массы. – 1987. – № 12. – С. 15–17.
6. Тужиков, О. И. Эластомеры и пластики с пониженной горючестью / О.И. Тужиков, Т.В. Хохлова и др. – Волгоград, 2005. – 214 с.
7. Новаков, И. А. Модифицирование полиэфирных связующих стеклопластиков фосфорсодержащими метак-

рилатами для снижения их горючести / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов, Ю. В. Ветютнева, Т. А. Аникина, С. А. Шокова // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – 2009. – Т. 53. – № 4. – С. 35–40.

8. Новаков, И. А. О возможностях применения фосфорсодержащих метакрилатов для получения полимерных материалов с пониженной горючестью / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов, Ю. В. Ветютнева // Химическая промышленность сегодня. – 2005. – № 6. – С. 26–33.

9. Новаков, И. А. Особенности (со)полимеризации фосфорсодержащих метакрилатов и полимерные материалы на их основе / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов, Л. И. Греков // Панорама современной химии России. Синтез и модификация полимеров: Сб. обзорных ст. – М.: Химия, 2003. – С. 87–108.

10. Цубина, Х. В. Эффективный катализатор сополимеризации олигоэфиров малеиновой и метакриловой кислот с фосфорсодержащими мономерами / Х. В. Цубина, П. Г. Антонов, И. М. Альшиц, А. В. Антонова, В. Ф. Шкредов // Химическая технология. Свойства и применение пластмасс: Сб. научн. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1976. – № 2. – С. 66–74.

11. Королев, Г. В. Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства / Г. В. Королев, М. М. Могилевич, И. В. Голиков. – М.: Химия, 1995. – 276 с.

REFERENCES

1. Mashljakovskij, L. N. Organicheskie pokrytija s ponizhennoj gorjuchestju / L. N. Mashljakovskij, A. D. Lykov, V. Ju. Repkina. – М.: Xi-mija, 1989. – 184 с.

2. Kodolov, V. I. Zamedliteli gorenija polimernyx materialov / V. I. Kodolov. – М.: Ximija, 1980. – 274 с.

3. Kodolov, V. I. Gorjuchestq i ognestojkostq polimernyx materialov / V. I. Kodolov. – М.: Ximija, 1976. – 160 с.

4. Shulyndin, S. V. Sopolimerizacija nepredelqnyx fosfororganicheskix monomerov / S. V. Shulyndin, Ja. A. Levin, B. E. Ivanov // Usp. ximii. – 1981. – Т.50. – № 9. – С.1653-1677.

5. Bakhtina, G. D. Sopolimerizacija nenasywennyx poliehfirov s fosforsoderzhawimi monomerami (obzor) / G. D. Bakhtina, O. I. Tuzhikov, N. V. Krjukov // Plasticheskie massy. – 1987. – № 12. – С.15-17.

6. Tuzhikov, O. I. Ehlastomery i plastiki s ponizhennoj gorjuchestju / O.I. Tuzhikov, T.V. Xoxlova i dr. – Volgograd, 2005. – 214 s.

7. Novakov, I. A. Modification of polyester binders for glass fiber-reinforced plastics with phosphorus-containing metacrylates for reduction of composite flammability / I. A. Novakov, G. D. Bakhtina, A. B. Kochnov, Ju. V. Vetjutneva, T. A. Anikina, S. A. Shokova // Russian Journal of General Chemistry. – 2010. – Vol. 80, № 10. – pp. 2115-2121.

8. Novakov, I. A. O vozmozhnostjax primeneniya fosforsoderzhawix me-takrilatov dlja poluchenija polimernyx materialov s ponizhennoj gorjuchestju / I. A. Novakov, G. D. Bakhtina, A. B. Kochnov, Ju. V. Vetjutneva // Xi-micheskaja promyshlennostq segodnja. – 2005. – № 6. – С. 26-33.

9. Novakov, I. A. Osobennosti (so)polimerizacii fosforsoderzhawix metakrilatov i polimernye materialy na ix osnove / I. A. Novakov, G. D. Bakhtina, A. B. Kochnov, L. I. Grekov // Panorama sovremennoj ximii Rossii. Sintez i modifikacija polimerov: Sb. obzornyx st. – М.: Ximija, 2003. – С. 87-108.

10. Cubina, H. V. Ehffektivnyj katalizator sopolimerizacii oligoehfirov maleinowoj i metakrilowoj kislot s fosforsoderzhawimi monomerami / H. V. Cubina, P. G. Antonov, I. M. Alshits, A. V. Antonova, V. F. Shkredov // Ximicheskaja texnologija. Svojstva i primenenie plastmass: Sb. nauchn. tr. / LTI im. Lensoвета. – Л., 1976. – № 2. – С. 66-74.

11. Korolev, G. V. Setchatye poliakrilaty. Mikrogeterogennye struktury, fizicheskie setki, deформационно-прочностные свойства / G. V. Korolev, M. M. Mogilevich, I. V. Golikov – М.: Ximija, 1995. – 276 с.

G. D. Bakhtina*, A. B. Kochnov*, L. L. Krasnov, Z. V. Kyrina****

PHOSPHORUS- AND CHLORINE-CONTAINING BINDERS FOR FIREPROOF COATINGS

*Volgograd state technical university

**FSUE «VIAM»

Abstract. The data of using several phosphorus- and chlorine-containing methacrylates as binders for fireproof coatings is presented.

Keywords: Phosphorus- and chlorine-containing methacrylates, fire-retardant copolymers, binders for polymeric composite materials, fireproof intumescent coatings.

УДК 678.074(075)

И. П. Петрюк*, В. Ф. Каблов**

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК БАЗОВЫХ РЕЦЕПТУР РЕЗИН*

*Южный научный центр Российской академии наук

**Волжский политехнический институт (филиал) ВолГГТУ

E-mail: lppm@vstu.ru

В работе предлагается модель эластомерного композита типа «состав – свойство», позволяющая оценить оптимальное содержание наполнителя, имеющего частицы нанометрового размера. Приведены уравнения, позволяющие рассчитать условную прочность базовых рецептур резин на основе этиленпропиленового каучука от содержания активного наполнителя.

Ключевые слова: эластомеры, резины, нанокомпозиты, моделирование свойств эластомерных композитов, этиленпропиленовый каучук.

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базовой части (госзадание № 2014/16, проект № 1949)

Усиление эластомеров дисперсными наполнителями является фундаментальным вопросом физико-химии полимеров. Особенно актуальны вопросы усиления для аморфных каучуков. К настоящему времени разработано достаточно много эластомерных композитов, имеющих различные механизмы упрочнения, и очень часто эти механизмы реализуются за счет введения в полимерную матрицу частиц нанометрового размера. При этом предполагается, что главными факторами усиления являются размер частиц или удельная поверхность наполнителя, связи полимер-наполнитель и образование вторичных структур частицами наполнителя в полимерной матрице [1–2].

Условная прочность при растяжении является одной из важнейших характеристик эластомеров, которая позволяет судить о механической работоспособности резинового технического изделия [3]. При этом она жестко связана со структурой полимерного материала [4–5].

Ранее были рассмотрены теоретические аспекты прогнозирования оптимальной дозировки $m_{\text{опт}}$ наполнения резин от типа наполнителя и физико-химических констант эластомерной матрицы в [6–7].

Целью работы являлся анализ использования математических моделей для прогнозирования прочностных характеристик эластомерных композиций по составу резиновой смеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали вулканизаты на основе тройного этиленпропиленового каучука СКЭПТ-40, содержащие стандартную серную или пероксидную вулканизирующую систему [8]. В качестве наполнителей композиции использовали технический углерод (К354, П234, П324, П803) или высокодисперсный диоксид кремния (А-175, БС-120, БС-100, БС-50). Время вулканизации образцов составляло 60 минут при температуре 150 °С. Деформационно-прочностные характеристики исследуемых резин определяли по ГОСТ 270-75.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе [9] показано, что зависимость условной прочности резин f_p , вулканизованных в оптимуме, от типа и содержания наполнителя (в области дозировок наполнителя $m \leq m_{\text{опт}}$) может быть описана уравнением:

$$f_p = f_0 + A_k S_{\text{уд}} m, \quad (1)$$

где f_0 – условная прочность ненаполненного вулканизата; A_k – коэффициент характеризующий активность наполнителя; $S_{\text{уд}}$ – удельная адсорбционная поверхность наполнителя, м²/г; m – содержание наполнителя в композиции, г (на 100 масс. ч. каучука).

Как видно из уравнения (1), известными величинами в нем являются: условная прочность ненаполненного вулканизата, удельная адсорбционная поверхность наполнителя и его содержание.

Значения условной прочности ненаполненных вулканизатов определялись из справочных данных [8] или устанавливались экспериментально для данной вулканизирующей системы. Значения $S_{\text{уд}}$ приводятся в [1–2, 8].

При этом, произведение $S_{\text{уд}} \cdot m$ в уравнении (1) характеризует общую поверхность частиц наполнителя в эластомерной композиции, от которой зависят механические характеристики резины. Правомочность такого подхода в расчетах подтверждается исследованиями, представленными в [10].

Расчет коэффициентов A_k проводился для вулканизатов, содержащих одинаковую вулканизирующую систему. Результаты расчета представлены в таблице. На рисунке приведены зависимости f_p от содержания и типа наполнителя для исследуемых композиций, рассчитанные по формуле (1).

Значения коэффициента A_k в формуле (1) для композиций на основе этиленпропиленового каучука

| Наполнитель | A_k | Коэффициент корреляции |
|---------------------|--------|------------------------|
| Технический углерод | 0,0049 | 0,91 |
| Белая сажа | 0,0041 | 0,92 |
| Аэросил А-175 | 0,0041 | 0,97 |

В ходе исследований было установлено, что коэффициенты, характеризующие активность технического углерода, от его природы практически не зависят и близки между собой. Поэтому в таблице приведен обобщенный коэффициент. Такая же закономерность наблюдается и для высокодисперсного диоксида кремния, полученного жидкофазным способом (БС-50, БС-100, БС-120). Обоснованность применения математической модели (1) подтверждается и коэффициентами корреляции между f_p и общей площадью частиц наполнителя на 100 масс. ч. каучука (см. таблицу).

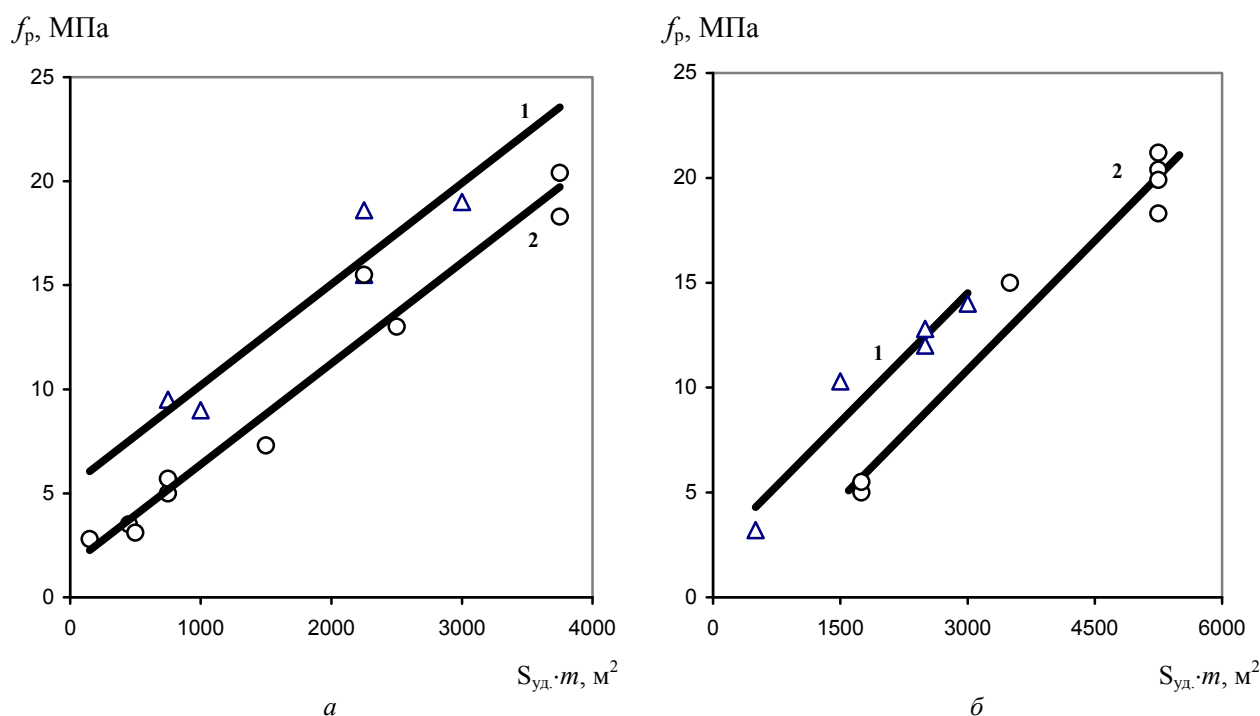
Допуская, что зависимость $f_p = f(S_{уд}, m)$ симметрична, относительно точки максимума [11], которая соответствует содержанию наполнителя, равному $m_{опт}$, то уравнение (1) для интервала $m > m_{опт}$ преобразуется к виду:

$$f_p = f_0 + A_K S_{уд} (2m_{опт} - m), \quad (2)$$

где $m_{опт}$ – оптимальная дозировка наполнителя.

Тогда в интервале дозировок наполнителя $m = 0 \div (2m_{опт})$ зависимость $f_p = f(S_{уд}, m)$ можно определить в виде сплайна:

$$\begin{cases} f_p = f_0 + A_K \cdot S_{уд} \cdot m, & \text{при } m \leq m_{опт} \\ f_p = f_0 + A_K \cdot S_{уд} \cdot (2m_{опт} - m), & \text{при } m > m_{опт} \end{cases} \quad (3)$$



Зависимость условной прочности f_p композиций на основе каучука СКЭПТ-40 от общей поверхности частиц наполнителя: а – технический углерод (серная (1) и пероксидная (2) вулканизирующая системы); б – высокодисперсный диоксид кремния БС (1), А-175 (2) (точки – экспериментальные данные, линии – расчет по уравнению (1))

Предлагается следующий алгоритм проектирования базовой рецептуры с заданными механическими показателями:

- 1) определить прочностные показатели не-наполненного вулканизата (из справочной литературы или экспериментально);
- 2) определить f_p композиции, учитывая тип и дозировку наполнителя;
- 3) оценить прочностные характеристики эластомерного материала с учетом коэффициента запаса прочности – 1,5.

Безусловно, предлагаемая математическая модель является идеализированной и не учитывает особенностей реальных структур, которые образуют в полимерной матрице частицы наполнителя. Но, тем не менее, она дает хорошие результаты при описании реальных эластомерных материалов. Таким образом, в ходе проведенных исследований, получены математические модели, которые могут найти применение в экспертных

системах и системах автоматизированного проектирования базовых рецептур резин.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: НППА «Исток», 2009. – 504 с.
2. Осошник, И. А. Производство резиновых технических изделий / И. А. Осошник, Ю. Ф. Шутилин, О. В. Карманова. – Воронеж: ВГТА, 2007. – 972 с.
3. Нарисава, И. Прочность полимерных материалов / И. Нарисава. – М.: Химия, 1987. – 400 с.
4. Новаков, И. А. Микро- и наноструктура и свойства эластомерных материалов / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2012. – 112 с.
5. Разработка и исследование динамических термоэластопластов на основе хлорсульфированного полиэтилена и полиэтилена высокого давления / С. А. Сафронов, А. Н. Гайдадин, В. А. Навроцкий, А. И. Серегин // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 159–165.

6. Каблов, В. Ф. Расчет оптимального наполнения на-
нокомпозитов с эластомерной матрицей / В. Ф. Каблов,
И. П. Петрюк // Фундаментальные проблемы современно-
го материаловедения. – 2006. – Т. 3, № 4. – С. 98–100.

7. Каблов, В. Ф. Расчет оптимального наполнения
эластомеров углеродными частицами нанометрового раз-
мера / В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк // Каучук и резина. –
2008. – № 1. – С. 22–24.

8. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки
и ингредиенты / Под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Моро-
зова. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ»
МАИ», 2012. – 744 с.

9. Петрюк, И. П. Разработка материалов на основе эти-
ленпропиленовых каучуков для высокотемпературной экс-
плуатации в условиях ограниченного доступа воздуха: дис.
... канд. техн. наук / И. П. Петрюк. – Волгоград, 1997. – 125 с.

10. Роль технического углерода в формировании свойств
резин в условиях гармонического динамического нагруже-
ния / Г. И. Раздьяконова, Е. А. Маратканова, Е. А. Стрижак,
Л. В. Адыева // Каучук и резина. – 2014. – № 1. – С. 36–39.

11. Усиление эластомеров: пер. с англ./ под ред.
Дж. Крауса. – М.: Химия, 1968. – 484 с.

REFERENCES

1. Kornev, A. E. Tekhnologiya elastomernykh materialov /
A.E. Kornev, A.M. Bukanov, O.N. Sheverdyayev. – М.: Istok,
2009. – 504 p.

2. Ososhnik, I. A. Proizvodstvo rezinovykh tekhnichesk-
kikh izdelii / I.A. Ososhnik, Yu.F. Shutilin, O.V. Karmanova. –
Voronezh: VGTA, 2007. – 972 p.

3. Narisawa, I. Prochnost polimernykh materialov / I. Na-
risawa. – М.: Khimiya, 1987. – 400 p.

4. Novakov, I. A. Mikro- i nanostruktura i svoystva elas-
tomernykh materialov / I.A. Novakov, V.F. Kablov, I.P.
Petruk. – Volgograd: VolgGTU, 2012. – 112 p.

5. Razrabotka i issledovanie dinamicheskikh termoelasto-
plastov na osnove CSM i PEHD / S.A. Safronov, A.N. Gai-
dadin, V.A. Navrotskii, A.I. Seregin // Izvestiya Volgo-
gradskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta.
Seriya "Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh
monomeroi i polimernykh materialov" / VolgGTU. – Volgo-
grad: Politekhnik, 2012. – Т. 9, № 5. – Р. 159–165.

6. Kablov, V. F. Raschet optimalnogo napolneniya nano-
kompozitov s elastomernoi matritsei / V.F. Kablov, I.P.
Petruk // Fundamentalnye problemy sovremennogo materia-
lovedeniya. – 2006. – Т. 3, № 4. – Р. 98–100.

7. Kablov, V. F. Calculation of the optimum filling of
elastomers with carbon nanoparticles / V.F. Kablov, I.P.
Petruk // International Polymer Science and Technology. –
2009. – Vol. 36, № 3. – Р. 23–25.

8. Bolshoi Spravochnik Rezinshchika. Т. 1. Kauchuki i
ingredienty / Pod red. S.V. Reznichenko, Yu.L. Morozova. –
М.: Tekhinform MAI, 2012. – 744 p.

9. Petruk, I. P. Razrabotka materialov na osnove EPDM
dlya vysokotemperaturnoi ekspluatatsii v usloviyakh ograni-
chennogo dostupa vozdukh: Dis. ... Kand. Tekhn. nauk / I.P.
Petruk. – Volgograd, 1997. – 125 p.

10. Rol tekhnicheskogo ugleroda v formirovanii svoystv
rezin v usloviyakh garmonicheskogo dinamicheskogo nagruzh-
eniya / G.I. Razdyakonova, E.A. Maratkanova, E.A. Strizhak,
L.V. Adyaeva // Kauchuk i Rezina. – 2014. – № 1. – Р. 36–39.

11. Reinforcement of elastomers / edited by G. Kraus. –
Bartlesville: Phillips Petroleum Company, 1968. – 484 p.

I. P. Petruk, V. F. Kablov***

FORECASTING OF STRENGTH CHARACTERISTICS OF BASIC COMPOUNDINGS OF RUBBERS

**Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences
**Volzhsky Polytechnical Institute Department of VSTU*

Abstract. In work is offered model of a elastomeric composite of type «composition – property», allowing to estimate the optimum maintenance stuff, having particles of the nanometer size. The equations, allowing to calculate the conditional durability of basic compoundings of rubbers on the basis of ethylen-propylenediene rubber from the maintenance of a filler are given.

Keywords: elastomers, rubbers, nanocomposites, modeling the properties of elastomeric composites, ethylen-propylenediene rubber

УДК 678.074

В.Ф. Каблов, А.Н. Гайдадин**, И.П. Петрюк***, К.С. Ключикова***

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СТАРЕНИЕ РЕЗИН НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА*

**Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ
**Волгоградский государственный технический университет
***Южный научный центр Российской академии наук*

E-mail: lppm@vstu.ru

Показано влияние теплоемкости наполнителя на теплостойкость резин на основе этиленпропиленового каучука при высокотемпературном старении в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха.

Ключевые слова: эластомеры, резины, высокотемпературное старение, этиленпропиленовый каучук.

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базовой части (госзадание № 2014/16, проект № 1949).

Ранее было показано, что стойкость резин на основе этиленпропиленового каучука к высокотемпературному старению (до 300 °С) зависит от содержания и типа наполнителя [1–3]. Варьированием типа и содержания наполнителя можно регулировать структуру материала, изменяющуюся в ходе высокотемпературного воздействия и, тем самым, регулировать уровень показателей эластомерной композиции после высокотемпературного воздействия [1].

Для резин, работающих при высоких температурах, наряду с механическими свойствами становятся важными и их теплофизические характеристики, одной из которых является удельная теплоемкость, которая аддитивно складывается из теплоемкостей эластомерной фазы и наполнителя [4–5] и характеризует способность ма-

териала поглощать тепловую энергию, что является существенным при работе полимерного изделия в условиях теплового нагружения.

Целью настоящей работы являлся анализ влияния теплоемкости наполнителя на высокотемпературное старение резин на основе этиленпропиленового каучука.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали модельные резины на основе тройного этиленпропиленового каучука СКЭПТ-40 со стандартной вулканизующей системой [6]. В качестве наполнителей композиции содержали аэросил А-175 и неорганические соли (табл. 1). Время вулканизации составляло 60 минут при температуре 150 °С.

Таблица 1

Состав и свойства исследуемых композиций

| Состав и содержание наполнителя | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---------------------------------|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| A-175 | 30 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| BaSO ₄ | – | 10 | – | – | – | 20 | – | – | – |
| CaF ₂ | – | – | 10 | – | – | – | 20 | – | – |
| AlF ₃ | – | – | – | 10 | – | – | – | 20 | – |
| LiF | – | – | – | – | 10 | – | – | – | 20 |
| Свойства | До старения | | | | | | | | |
| f _p , МПа | 21,2 | 13,6 | 14,8 | 14,7 | 13,9 | 13,1 | 14,0 | 14,6 | 12,9 |
| ε _p , % | 678 | 488 | 552 | 548 | 544 | 485 | 542 | 588 | 580 |
| θ, % | 20 | 8 | 11 | 8 | 10 | 12 | 14 | 12 | 15 |
| ρ, кг/м ³ | 1023 | 1030 | 1038 | 1032 | 1030 | 1044 | 1049 | 1046 | 1045 |
| H, усл. ед. | 59 | 58 | 55 | 55 | 55 | 57 | 57 | 53 | 53 |
| ΔH*, кДж | 20,2 | 12,0 | 23,6 | 24,6 | 44,4 | 24,0 | 47,2 | 49,2 | 88,8 |
| | После старения | | | | | | | | |
| f _p , МПа | 4,6 | 3,2 | 3,0 | 3,4 | 4,4 | 2,7 | 2,9 | 2,8 | 4,6 |
| ε _p , % | 173 | 120 | 160 | 148 | 147 | 116 | 157 | 130 | 130 |
| K _f | 0,20 | 0,24 | 0,20 | 0,23 | 0,32 | 0,21 | 0,21 | 0,19 | 0,36 |
| K _ε | 0,25 | 0,25 | 0,29 | 0,27 | 0,27 | 0,24 | 0,29 | 0,22 | 0,22 |

П р и м е ч а н и е : f_p – условная прочность при растяжении; ε_p – относительное удлинение при разрыве; θ – относительное остаточное удлинение после разрыва; ρ – плотность; H – твердость по Шору А; ΔH* – изменение энтальпии эластомерной композиции, содержащей 20 масс.ч. аэросила на 100 масс.ч. каучука, при введении неорганической соли и нагревании до температуры старения; K_f – коэффициент старения по условной прочности; K_ε – коэффициент старения по относительному удлинению при разрыве.

Старение в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха (ОДКВ) проводилось по методике, описанной в [7]. Плоские образцы вулканизатов толщиной 2 мм подвергались воздействию температуры 300 °С в течение 12 часов.

Определение деформационно-прочностных характеристик исследуемых эластомерных композиций проводилось на разрывной машине РМИ-60 в соответствии с ГОСТ 270-75. Определение твердости по Шор А проводилось по ГОСТ 265-75.

Коэффициент старения образцов определялся по формуле:

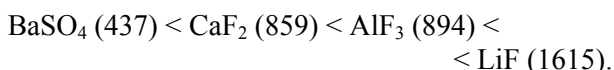
$$K = \frac{X_T}{X_0}, \quad (1)$$

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

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены составы и свойства исследуемых композиций. Как видно из представленных данных, физико-механические характеристики всех резин, наполненных модельными комбинациями аэросила с неорганической солью, находятся на одном уровне, что позволяет считать основным фактором, влияющим на высокотемпературное старение, тип соли и, как следствие, ее теплоемкость.

Исследуемые соли по значению удельной теплоемкости (C_p , Дж/(кг·К)) можно расположить в ряд (для аэросила $C_p = 736$ Дж/(кг·К)):



Как видно из представленных данных (табл. 1), при наполнении композиции разными солями не происходит существенного увеличения теплостойкости материала. Тем не менее, необходимо отметить некоторую эффективность использования соединений с высокой удельной теплоемкостью (например, резины с фторидом лития имеют коэффициент старения по условной прочности K_f в 1,6–1,8 раза выше, чем у состава 1).

Кроме того, в таблице приведены значения изменения энтальпии эластомерной композиции ΔH^* , содержащей 20 масс.ч. аэросила на 100 масс.ч. каучука (которую можно рассматривать, как базовую для всех составов), при введении в нее неорганической соли и нагревании до температуры старения, рассчитанные по формуле:

$$\Delta H^* = mC_p(T_C - T_0), \quad (2)$$

где m – дозировка исследуемого наполнителя на 1 кг каучука; C_p – его удельная теплоемкость; T_C – температура старения; T_0 – первоначальная (комнатная) температура.

Для установления взаимосвязи теплостойкости исследуемых вулканизатов с теплоемкостью наполнителя был проведен корреляционный анализ между коэффициентами старения и ΔH^* (табл. 2).

При этом, необходимо отметить хорошую корреляционную связь (значение коэффициента

корреляции больше 0,7) между теплоемкостью наполнителя и коэффициентом старения K_f , характеризующим теплостойкость исследуемых резин по условной прочности при растяжении.

Таблица 2

Корреляционная зависимость между коэффициентами старения и ΔH^* исследуемых композиций

| Содержание соли | K_f | K_e |
|-----------------|-------|-------|
| 10 м.ч. | 0,77 | 0,41 |
| 20 м.ч. | 0,87 | –0,35 |

Однако, между теплоемкостью наполнителя и коэффициентом старения K_e , характеризующим теплостойкость исследуемых резин по относительному удлинению при разрыве, наблюдается слабая корреляционная связь (значение коэффициента корреляции меньше 0,7). Это говорит о том, что эластические свойства резин после высокотемпературного старения в меньшей степени, чем прочностные, зависят от теплоемкости наполнителя.

Таким образом, в ходе проведенных исследований показано, что удельная теплоемкость наполнителя является дополнительным ресурсом, позволяющим повысить теплостойкость резин, работающих в условиях высокотемпературного воздействия; поэтому при разработке эластомерных материалов, предназначенных для таких режимов эксплуатации, следует отдавать предпочтение наполнителям с более высокой удельной теплоемкостью, наиболее перспективным из которых является фторид лития.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Особенности поведения эластомеров при высокотемпературном воздействии / А. Н. Гайдадин, И. П. Петрюк, Ж. Н. Малышева, В. Ф. Каблов // Каучук и резина. – 2002. – № 4. – С. 2–3.
2. Гайдадин, А. Н. Порообразование в пространственно сшитых эластомерах, подвергающихся высокотемпературному воздействию / А. Н. Гайдадин, И. П. Петрюк, В. Ф. Каблов // Каучук и резина. – 2008. – № 1. – С. 7–10.
3. Гайдадин, А. Н. Оценка кинетических параметров высокотемпературного старения резин на основе этиленпропиленового каучука / А. Н. Гайдадин, И. П. Петрюк, Д. В. Костерин // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 1. – С. 169–171.
4. Бухина, М. Ф. Техническая физика эластомеров / М. Ф. Бухина. – М.: Химия, 1984. – 224 с.
5. К вопросу расчета коэффициента теплопроводности многокомпонентных эластомерных систем / А. Н. Гайдадин, И. П. Петрюк, В. Ф. Каблов, В. В. Вебер // Каучук и резина. – 2006. – № 5. – С. 30–33.

6. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / Под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 744 с.

7. Чубарова, Г. В. Методика испытания резин из силоксановых каучуков на тепловое старение при малой удельной величине их открытой поверхности / Г. В. Чубарова, Е. А. Голдовский, А. С. Кузьминский // Каучук и резина. – 1973. – № 1. – С. 46–48.

REFERENCES

1. Characteristics of the behaviour of elastomers at high temperatures / A.N. Gaidadin, I.P. Petryuk, Zh.N. Malysheva, V.F. Kablov // International Polymer Science and Technology. – 2003. – Vol. 30, № 3. – P. 8-10.

2. Gaidadin, A. N. Pore formation in crosslinked elastomers exposed to high temperature / A.N. Gaidadin, I.P. Petryuk, V.F. Kablov // International Polymer Science and Technology. – 2009. – Vol. 36, № 2. – P. 1-4.

3. Gaidadin, A. N. High temperature aging of the ethylene-propylene rubber derivatives. Estimation of the kinetic parameters / A.N. Gaidadin, I.P. Petryuk, D.V. Kosterin // Vestnic Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta. – 2014. – Т. 17, № 1. – P. 169-171.

4. Bukhina, M. F. Tekhnicheskaya Fizika Elastomerov / M.F. Bukhina. – М.: Khimiya, 1984. – 224 p.

5. Calculating the thermal conductivity of multicomponent elastomer systems / A.N. Gaidadin, I.P. Petryuk, V.F. Kablov, V.V. Veber // International Polymer Science and Technology. – 2007. – Vol. 34, № 7. – P. 41-44.

6. Bolshoi Spravochnik Rezinshchika. Т. 1. Kauchuki i ingredienty / Pod red. S.V. Reznichenko, Yu.L. Morozova. – М.: Tekhninform MAI, 2012. – 744 p.

7. Chubarova, G. V. Metodika ispytaniya rezin iz siloksanovykh kauchukov na teplovoe starenie pri maloi udelnoi velichine ikh otkrytoi poverkhnosti / G.V. Chubarova, E.A. Gol'dovskii, A.S. Kuzminskii // Kauchuk i Rezina. – 1973. – № 1. – P. 46-48.

V. F. Kablov, A. N. Gaidadin**, I. P. Petryuk***, K. S. Klyuikova***

INFLUENCE OF THE THERMAL CAPACITY OF THE EXCIPIENT ON THE HIGH-TEMPERATURE AGEING OF RUBBERS ON THE BASIS OF ETHYLENE-PROPYLENE RUBBER

**Volzhsky Politechnical Institute Department of VSTU*

***Volograd State Technical University*

****Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences*

Abstract. Influence of a thermal capacity of an excipient on thermal stability of rubbers on the basis of EPDM is shown at a high-temperature ageing in the conditions of restricted access of oxygen of air.

Keywords: elastomers, rubbers, high-temperature aging, ethylene-propylenediene rubber.

УДК 678.5.01:536.686

В. К. Крыжановский, Ю. А. Необердин, В. В. Бурлов, М. В. Юрзанова*

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМОВАНИЯ ШТУЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

*СПбГТИ(ТУ), *ВНИИНЕФТЕХИМ, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: vikkr85502005@yandex.ru

Проанализирована возможность формования слоистого стеклопластика в условиях высокоэластического состояния его термореактивного связующего с последующей фиксацией и инверсированием созданной деформации. На модели изгибного формования показано развитие послойных деформаций и сформулированы рекомендации к технологии приготовления заготовок.

Ключевые слова: Эпоксидный, фенолоформальдегидный, стеклопластик, высокоэластичный, изгибание, температура формования, слои.

Традиционно слоистые стеклопластики на термореактивных связующих относят к конструкционным материалам с высокими значениями модуля упругости, твердости и прочности. Изделия из стеклопластиков получают либо в процессе отверждения текучего связующего, либо после отверждения, но уже с применением механической обработки. В то же время показана [1–3] и практически подтверждена [4–5] возможность (в случае использования определенных видов олигомерных связующих) по-

лучения армированных слоистых пластиков, способных, будучи превращенными в изделие или заготовки, деформироваться в высокоэластическом состоянии, сохранять созданную форму и при необходимости инверсировать ее к исходному геометрическому контуру [6, 7]. Отмеченные технологические возможности были установлены для изделий, полученных намоткой, и изделий, изготовленных из листовых заготовок, приготовленных с использованием промышленной стеклоткани марки Т-10, про-

питанной связующим по традиционной технологии. При этом выяснилось, что основные сложности процесса формования заключаются в деформационно-сдвиговом поведении перерабатываемого стеклопластика на участках его изгиба. В ряде случаев в зависимости от числа слоев в пластике и значения радиуса изгиба наблюдалось относительное смещение слоев стеклоткани в касательном направлении, что, разумеется, приводило к отбраковке изделия.

В связи с изложенным сформировалась научно-технологическая заинтересованность в более детальной оценке процесса изгиба и сохранения достигнутой деформации у формуемой многослойной пластины, представляющей собой конструкцию из слоев разнопрочных компонентов, а именно стеклоткани (разрывная нагрузка 2,6 кН) [8, с. 113'] и связующего, переходящего при нагревании в высокоэластическое состояние и имеющего практически нулевое сопротивление растягиванию.

Объектами исследования явились тонкослойные стеклопластики, у которых ранее была установлена способность к высокоэластическому деформированию [9]. В эксперименте в качестве связующих применялись эпоксидные смолы ряда ЭД, а именно ЭД-8, ЭД-16 и ЭД-20, отвердителем служил изо-метилтетрагидрофта-левый ангидрид (изо-МТГФА) и ускоритель отверждения 2,4,6 – трис(диметиламинометил)-фенол (УП 606/2).

С целью расширения номенклатуры связующих также применяли эпоксидно-новолачный блоксополимер (ЭНБС), являющийся продуктом совмещения эпоксидно-диановой смолы ЭД-16 и феноло-формальдегидной смолы новолачного типа марки СФ-010 [10, с. 337].

При определении физико-химических, термомодеформационных, термоинверсионных и технологических свойств объектов исследования использовали комплекс типовых и оригинальных измерительных устройств: термоскан Thermoscan, дилатометр Перкин-Элмер, модифицированный консистометр Хепплера, разрывные машины FM-1000 и Р-5, шариковый твердомер Бринелля AS102. Оценку температуры стеклования выполняли по методике [2], сравнение лабильности пространственных сечек полимерных связующих (коэффициент K_c) выполняли с помощью уравнения Уолла [11].

Анализ физико-химических параметров исследуемых полимерных связующих (табл. 1) свидетельствует, что они способны к переходу в высокоэластическое состояние, причем значение соответствующей деформативности (ВЭД) конкретных эпоксидных полимеров коррелирует с величиной молекулярной массы их олигомеров и возрастает (ϵ , %) в последовательности ЭД-20→ЭД-16→ЭД-8. Несмотря на то, что молекулярная масса этого полимера достигает 600–750, высокоэластическая деформативность ЭНБС в условиях эксперимента ($T = 100^\circ\text{C}$) оказалась минимальной ($\epsilon_{вз} = 1,2\%$). По-видимому, это связано со сложностью топологической структуры отвержденного ЭНБС, насыщенной неконтролируемыми ветвлениями и наличием пассивных боковых цепей [1, 10]. При длительном развитии ВЭД ($T = 135^\circ\text{C}$) в условиях ступенчато возрастающих напряжений сжатия образцы ЭНБС демонстрируют максимальную среди исследованных полимеров высокоэластическую деформативность, достигающую $\epsilon_{вз} = 40\%$, в отличие от эпоксидных полимеров ($\epsilon_{вз} = 15\text{--}25\%$).

Таблица 1

Значения температур размягчения, стеклования и высокоэластичности (T_p , T_c , $T_{вз}$) и структурно-деформационных параметров (K_c ; $\epsilon_{вз}$ при $\sigma_{сж} = 0,5$ МПа) эпоксидных и эпоксидно-новолачного полимеров

| Состав связующего олигомер модификатор | $\epsilon_{вз}$, % | Развитие ВЭД, по методике [2] | | | K_c , кДж/моль |
|--|---------------------|-------------------------------|-------|----------|------------------|
| | | T_p | T_c | $T_{вз}$ | |
| ЭД-20 | 1,4 | 100 | 121 | 135 | 190 |
| ЭД-16 | 2,0 | 94 | 116 | 122 | 290 |
| ЭД-8 | 3,0 | 80 | 110 | 115 | 410 |
| ЭНБС | 1,2 | 89 | 102 | 125 | 160 |

При увеличении числа слоев в листовом стеклопластике его сопротивление растяжению возрастает, но не линейно. Из гистограмм на

рис. 1 видно, что в условиях использованной технологии пропитки стеклоткани и ее прессования максимальная прочность достигается при

Таблица 2

Результаты испытаний листовых заготовок
стеклопластиков на связующем ЭД-20
на изгибаемость, при $T = 130^\circ\text{C}$

| Диаметр цилиндрической формы, мм | Количество слоев | | |
|-------------------------------------|------------------|---|----|
| | 1 | 2 | 3 |
| 64 | + | + | +- |
| 49 | + | + | — |
| 27 | + | + | — |
| 20 | + | — | — |

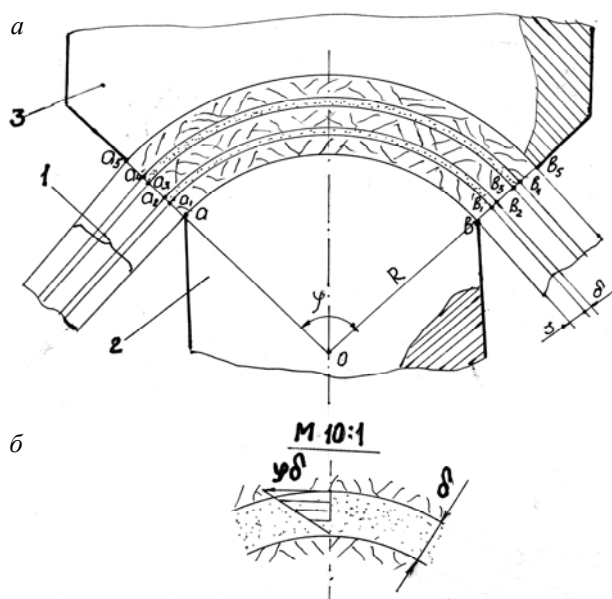


Рис. 3. Схема формирования участка изгиба слоистого стеклопластика (поз. 1) при смыкании матрицы (поз. 2) и пуансона (поз. 3)

Нагретая до требуемой температуры заготовка слоистого стеклопластика (поз. 1) помещается между матрицей (поз. 2) и пуансоном (поз. 3), при смыкании которых она изгибается, принимая конфигурацию, показанную на схеме. Далее, детали сомкнутой технологической оснастки охлаждаются, температура связующего в стеклопластике становится ниже его температуры стеклования, созданная деформация «замораживается», а заготовка становится изделием. По подобной схеме можно получать детали тарельчатых пружин или детали простой коробчатой формы. При использовании приемов пневмоформования возможно производство деталей, конструктивно относящихся к сифонам.

По содержанию принятой схемы (рис. 3) принимается следующее.

1. В зоне формирования находится слоистый гетерофазный материал, состоящий из высоко-

прочной стеклоткани (толщина s), способной под действием приложенного касательного усилия к перемещению составляющих ее высокомодульных стекловолокон в пределах неплотностей, образуемых при плетении стеклоткани.

2. Слои пропитанной полимером стеклоткани разделены прослойками полимерного связующего (толщина δ), способного к высокоэластическому деформированию.

3. Вследствие разности прочностных характеристик стеклоткани и связующего принимаем, что деформируемый отвержденный композиционный материал представляет собой сочетание слоев способных к продольной деформации, которые не сравнимы по прочностным характеристикам. Стеклоткань – абсолютно прочная, связующее в разделительных слоях – абсолютно деформируемое и отвечающее лишь за сохранение сплошности изгибаемого участка.

4. При изгибании заготовки длина дуги ab стеклопластика равна длине дуги ab матрицы оснастки (рис. 3). Это означает отсутствие каких бы то ни было напряжений и деформаций на поверхности изгибаемой стеклоткани, плотно прилегающей к матрице. Кроме того, это означает отсутствие как нейтрального слоя в сечении изгибаемой пластины из полимер-стеклопластикового композита, так и традиционных для свободного, привычного, изгиба зон «сжатия – растяжения» в материале деформируемого объекта.

5. В секторе заготовки, ограниченной углом φ , развивается деформация растяжения стеклоткани. При этом по мере удаления от центра изгиба точки O , слои стеклоткани испытывают все увеличивающуюся деформацию. Длина дуги отрезка стеклоткани, ограниченного точками a_4 – b_4 составляет

$$\overline{a_4 b_4} = \varphi(R + 2s + 2\delta), \quad (1)$$

где φ – угол в радианах; R , s , δ – соответственно радиус изгиба, толщина стеклоткани и толщина полимерной прослойки.

Удлинение $\Delta l_{ст}$ стеклоткани этого слоя имеет величину

$$\Delta l_{ст} = \varphi(R + 2s + 2\delta) - \varphi R = \varphi(2s + 2\delta). \quad (2)$$

В общем виде при числе слоев стеклоткани z удлинение последнего слоя составляет

$$\Delta l_i = \varphi(s + \delta)(z - 1), \quad (3)$$

Соответственно, относительное удлинение слоя стеклоткани, наиболее отстоящего от центра изгиба, составляет

$$\varepsilon_{ст} = \frac{\sum s + \sum (\delta - 1)}{R}. \quad (4)$$

Это означает, что при выборе вида стеклоткани для изготовления листовых заготовок, в дальнейшем перерабатываемых по технологии формования, необходимо ориентироваться на ткани такого плетения, которое обеспечивает наибольшую их деформативность при вытягивании (ТР1-04; ТС8/3(ВМ)-78; Т-10) [8, с. 113].

Деформирование разделительного полимерного слоя происходит между слоями стеклоткани, удаленными на разное расстояние от центра изгиба и потому совершающими различные по значению перемещения в касательном направлении. На схеме (рис. 3в), показано, что такое относительное смещение в пределах любого полимерного слоя составляет величину

$$\Delta l_{\pi} = \varphi \delta, \quad (5)$$

где δ – толщина полимерного слоя.

Отсюда, относительное удлинение полимерного слоя составляет

$$\varepsilon_{\pi} = \frac{\varphi \delta}{\varphi R} = \frac{\delta}{R} \cdot 100\% \quad (6)$$

Из уравнений 5 и 6 следуют важные технологические выводы.

1. В любом разделительном полимерном слое при условии равнотолщинности независимо от его расположения по отношению к вектору изгибной деформации возникают одинаковые сдвиговые деформации.

2. При сборке пакетов для последующего прессования слоистого стеклопластика можно ограничиваться использованием одного вида олигомерного связующего.

3. Для выравнивания величины деформационного воздействия на полимерный слой необходимо стремиться к уменьшению его толщины.

4. Из различных способов приготовления препрегов для сборки пакетов, превращающихся при прессовании в заготовку тонкослойного стеклопластика, предпочтительным является метод электростатического напыления, обеспечивающий высокую точность толщины слоя полимера на поверхности стеклоткани.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Крыжановский, В. К. Термодеформируемые инверсионные стекло- и углеаэропласты с принципиально новым комплексом технологических свойств и инженерно-технических возможностей / В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов, А. Д. Паниматченко // Сб. материалов 2й МНТК «Полимерные материалы XXI века» М., 5-6 сент. 2007. – С. 54–56.
2. Kryzhanovskii, V.K. Improved Method for Determining the Glass Transition Temperature of Highly Cross-Linked Polymers by Thermomechanical Means/ V.K. Kryzhanovskii, V.V. Burlov, A.D. Semenova and Yu.V. Zhorova// Polymer

Science, Series D / Glues and Sealing Materials. - 2012. - V. 5. - N. 3. - P.190-194.

3. Паниматченко, А. Д. Термостойкость и термомеханическое поведение армированных эпоксидных стекло- и углепластиков / А. Д. Паниматченко, В. В. Бурлов, В. К. Крыжановский // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: Сб. научн. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2002. – С. 175–179.

4. Патент РФ № 2248496 Способ защиты внутренней поверхности трубопровода // В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов, А. Д. Паниматченко.

5. Патент РФ № 2266455 Способ неразъемного соединения стеклопластиковых труб. В. В. Бурлов, А. Д. Паниматченко, В. К. Крыжановский.

6. Крыжановский, В. К. Изучение процесса инверсии высокоэластической деформации дисперсно- и нанонаполненных эпоксидно-фенольных олигомеров / В. К. Крыжановский, А. С. Деева, Ю. В. Жорова, В. В. Бурлов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – СПб., 2011. – № 12(38). – С. 32–33.

7. Бурлов, В. В. Деформируемые высокопрочные коррозионно-стойкие стеклоуглепластиковые оболочки для трубопроводных устройств / В. В. Бурлов, В. К. Крыжановский // Химическая техника. – № 3, 2014. – С. 28–34.

8. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.; под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.

9. Тонкослойные стеклопластики на модифицированном эпоксидном связующем с регулируемыми термоинверсионными свойствами / В. К. Крыжановский, А. Д. Семенова, Ю. В. Жорова, Н. С. Виноградова // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – СПб., 2012. – № 16(42). – С. 36–39.

10. Технология полимерных материалов: учеб. пособие / А. Ф. Николаев, В. К. Крыжановский, Н. А. Лавров [и др.]; под общ. ред. В. К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2008. – 544 с., ил.

11. Ван-Кревелен, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров / Пер. с англ.; под ред. А. Я. Малкина. – Химия, 1976. – 416 с.

REFERENCES

1. Kryzhanovskii V.K. / V.K. Kryzhanovskij, V.V. Burlov, A.D. Panimatchenko: Termodeformiruemye inversirujusie steklo- i uglereaktoplasty s principialno novym kompleksom tekhnologicheskix svojstv i inzhenerno-tekhnicheskix vozmozhnostej // Sb.materialov 2j MNTK «Polimernye materialy XXI veka» M., 5-6 sent. 2007 – S. 54-56.
2. Kryzhanovskii, V.K. Improved Method for Determining the Glass Transition Temperature of Highly Cross-Linked Polymers by Thermomechanical Means/ V.K. Kryzhanovskii, V.V. Burlov, A.D. Semenova and Yu.V. Zhorova// Polymer Science, Series D / Glues and Sealing Materials. - 2012. - V. 5. N. 3. - P. 190-194.
3. Panimatchenko A.D. / A.D. Panimatchenko, V.V. Burlov, V.K. Kryzhanovskii Termostojkostq i termomexanicheskoe povedenie armirovannyx ehпокsidnyx steklo- i ugleplastikov // Ximija I tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov I polimernyx materialov: Sb.nauchn.tr. / VolgGTU. – Volgograd, 2002. – S.175-179
4. Patent RF N 2248496 Sposob zawity vnutennej poveryxnosti truboprovoda // V.K. Kryzhanovskii, V.V. Burlov, A.D. Panimatchenko

5. Patent RF N 2266455 Sposob nerazjemnogo soedinenija stekloplastikovyx trub. V.V. Burlov, A.D. Panimatchenko, V.K. Kryzhanovskii

6. V.K. Kryzhanovskii, A.S. Deeva, Ju.V. Zhorova, V.V. Burlov Izuchenie processa inversii vysokoehlasticheskoy deformacii dispersno- I nanonapolnennykh ehpoksidno-fenolnykh sooligomerov / Izvestija Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (texnicheskogo universiteta). – SPb., 2011. – N 12(38). – S. 32-33

7. Burlov V.V. Deformiruemye vysokoprochnye korrozionno-stojkie steklougleplastikovye obolochki dlja truboprovodnykh ustrojstv / V.V. Burlov, V.K. Kryzhanovskii. Ximicheskaja tekhnika, N 3, 2014., S.28-34.

8. Polimernye kompozicionnye materialy: struktura, svo-

jstva, tehnologija / M.L. Kerber, V.M. Vinogradov, G.S. Golovkini dr.; pod red. A.A. Berlina. – SPb.: Professija, 2008. – 560 s.

9. Tonkoslojnye stekloplastiki na modifitsirovannom ehpoksidnom svjazujuwem s reguliruemyimi termoinversionnymi svojstvami / V.K. Kryzhanovskii, A.D. Semenova, Ju.V. Zhorova, N.S. Vinogradova // Izvestija Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (texnicheskogo universiteta). – SPb., 2012. – N 16(42). – S. 36-39.

10. Teknologija polimernyx materialov: ucheb. posobie / A.F. Nikolaev, V.K. Kryzhanovskii, N.A. Lavrov [i dr.]; pod obw. red. V.K. Kryzhanovskogo. – SPb.: Professija, 2008. – 544s.

11. Van-Krevelen D.V. Svojstva i ximicheskoe stroenie polimerov / Per. s angl.; pod rd. A.Ja. Malkina. – Ximija, 1976 – 416s.

V. K. Kryzhanovskii, U. A. Neoberdin, V. V. Burlov*, M. V. Yurzanova

TECHNOLOGY AND DEFORMATION FEATURES IN THE PROCESS OF FORMING OF SINGLE PRODUCTS, WHICH ARE MADE OF GLASS FIBER

State Institute of Technology Saint-Petersburg (Russia)

*NPO «NEFTEKHIM» Saint-Petersburg (Russia)

Abstract. Was analyzed the development of deformation on layers of glass fiber sheets which can be bent in high-elastic state of binder reticulation cross-linked.

Was suggested some recommendations of technology of blank preparations for products with a functional effect of memory.

Keywords: Epoxy, phenolic novolac, glass fiber, impregnating, condensation, high-elastic, temperature forming, inversion, strength.

УДК 678.01

В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков, Н. В. Костенко

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ*

Волжский политехнический институт (филиал)

ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет»

E-mail: nikol-kosten@yandex.ru

Изделия из эластомерных композиций применяются в ракетной, авиационной и морской технике, в том числе, для конструкций специального назначения, работающих при экстремальных температурах. Поэтому особый интерес представляют композиционные полимерные материалы с теплостойкостью выше 200 °С, изделия из которых могут длительное время эксплуатироваться при повышенных температурах. В работе показана возможность использования функционально активных наполнителей для создания эластомерных композиций. Рассмотрено их влияние на огнестойкость резин на основе каучуков общего назначения.

Ключевые слова: эластомеры, резины, наполнители, модифицирующие добавки, огнестойкость.

Изделия из эластомерных композиций применяются в ракетной, авиационной и морской технике, в том числе, для конструкций специального назначения, работающих при экстремальных температурах. Поэтому особый интерес представляют композиционные полимерные материалы с теплостойкостью выше 200 °С, изделия из которых могут длительное время эксплуатироваться при повышенных температурах.

Теплоогнестойкость полимерных материалов и изделий из них определяется в технике такими характеристиками, как горючесть, температура воспламенения или самовоспламенения, скорость выгорания и распространения пламени по поверхности, дымовыделение при горении, токсичность продуктов горения и пиролиза [1]. Следует отметить, что перечисленные выше характеристики часто являются противоречивыми и улучшение одного из свойств может сопровождаться ухудшением других. Введение добавок, веществ, повышающих тепло- и огнестойкость полимерных материалов, обычно приводит к не-

* Работа выполнена при поддержке проекта «Разработка модификаторов и функциональных наполнителей для огне-, теплозащитных полимерных материалов» выполняемого вузом в рамках государственного задания Минобрнауки России.

которому ухудшению физико-механических, диэлектрических и других эксплуатационных и технологических свойств, а также повышению стоимости материала. Поэтому повышение тепло- и огнезащитных свойств полимерных материалов является задачей по оптимизации комплекса характеристик создаваемого материала.

Одним из перспективных направлений повышения термостойкости таких материалов является использование в составе эластомерных композиций вспучивающихся (перлита, вермикулита, терморасширяющегося графита) и вы-

сокодисперсных наполнителей, и в том числе высокодисперсных карбидов кремния [2, 3].

Целью исследования является поиск способов повышения огнестойкости эластомерных материалов на основе различных типов каучуков путем введения наполнителей.

Объектом исследования являются вулканизаты на основе бутадиен-стирольного каучука СКМС-30АРКМ 15 с серной вулканизующей группой (табл. 1) [4, 5]. В качестве наполнителей предложены перлит и микродисперсный карбид кремния.

Таблица 1

Рецепт резиновой смеси

| Ингредиент | Дозировка, масс.ч на 100 масс частей каучука | | | | | | |
|-----------------|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Контрольный | С1 | С2 | С3 | П1 | П2 | П3 |
| СКМС 30 АРКМ 15 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Каптакс | 1,50 | 1,50 | 1,50 | 1,50 | 1,50 | 1,50 | 1,50 |
| Сера | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 2,00 |
| Оксид цинка | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 |
| Стеарин | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| ТУ ПЗ24 | 40,00 | 30,00 | 25,00 | 20,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 |
| Карбид кремния | – | 10 | 15,00 | 20,00 | – | – | – |
| Перлит | – | – | – | – | 10,00 | 15,00 | 20,00 |

При введении в состав резиновой смеси микродисперсного карбида кремния, оптимальное сочетание реологических показателей наблюдается у состава 3 – содержание техуглерода и карбида кремния по 20 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука (табл. 2). При таком сочетании техуглерода и кар-

бида кремния достигается увеличение скорости вулканизации при одновременном увеличении индукционного периода. Увеличение содержания карбида кремния приводит к ускорению вулканизации, что может быть вызвано каталитическим действием карбида кремния.

Таблица 2

Вулканизационные характеристики резиновых смесей*

| Показатель | Контроль- ный | С1 | С2 | С3 | П1 | П2 | П3 |
|---|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Минимальный крутящий момент (M_{\min}), Н·м | 1,23 | 1,46 | 1,25 | 1,32 | 1,30 | 1,23 | 1,95 |
| Максимальный крутящий момент (M_{\max}), Н·м | 9,24 | 7,39 | 9,20 | 9,41 | 9,17 | 9,86 | 11,78 |
| Время начала вулканизации (τ_s), мин | 2,83 | 3,31 | 3,31 | 4,02 | 3,54 | 3,54 | 4,02 |
| Оптимальное время вулканизации (τ_{90}), мин | 31,00 | 31,89 | 26,93 | 26,46 | 31,00 | 29,50 | 35,91 |
| Показатель скорости вулканизации (R_v), мин ⁻¹ | 3,55 | 3,59 | 4,23 | 4,32 | 3,51 | 3,85 | 3,14 |

* Температура вулканизации 155 °С

В случае введения перлита также наблюдается увеличение индукционного периода, однако скорость вулканизации практически не изменяется.

При одновременном введении в компози-

цию техуглерода и микродисперсного карбида кремния или перлита достигается приемлемый уровень физико-механических свойств (табл. 3). Это позволяет использовать карбид кремния и перлит для удешевления резин.

Таблица 3

Физико-механические свойства вулканизатов

| Показатель | Контроль- ный | С1 | С2 | С3 | П1 | П2 | П3 |
|--|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Условная прочность при растяжении (f_p), МПа | 10,2 | 11,1 | 6,3 | 4,5 | 11,1 | 10,8 | 8,8 |
| Относительное удлинение при разрыве ($\epsilon_{отн}$), % | 560 | 637 | 417 | 310 | 476 | 490 | 453 |
| Относительное остаточное удлинение после разрыва ($\epsilon_{ост}$), % | 21 | 8 | 8 | 4 | 16 | 13 | 20 |
| Твердость, Шор А | 59 | 45 | 50 | 51 | 60 | 61 | 60 |
| Плотность, г/см ³ | 1,06 | 1,13 | 1,10 | 1,08 | 1,08 | 1,06 | 1,05 |
| Скорость линейного горения, мм/мин | 24,45 | 15,50 | 13,90 | 14,30 | 22,86 | 18,38 | 20,64 |
| Время прогрева поверхности образца до 100 °С, с | 119 | 120 | 130 | 150 | 172 | 189 | 202 |
| Изменение показателей после старения (100 °С x 72 час.), %: | | | | | | | |
| Δf_p | -38 | -23 | +16 | +13 | -37 | -35 | -38 |
| $\Delta \epsilon$ | -60 | -43 | -32 | -35 | -57 | -48 | -50 |
| Режим вулканизации 155 °С x 40 мин | | | | | | | |

Для оценки теплостойкости полученных вулканизатов определялась температура на необогреваемой поверхности образца при действии на него открытого пламени плазматрона. На поверхности создавалась температура 2500 °С.

При воздействии пламени горелки на кон-

трольный образец практически не образуется «коксовая шапка» (рис. 1, а), а у образцов, содержащих карбид кремния и перлит (рис. 1, б, в) на поверхности образуется плотный и стойкий к пламени кокс, защищающий образец от горения.

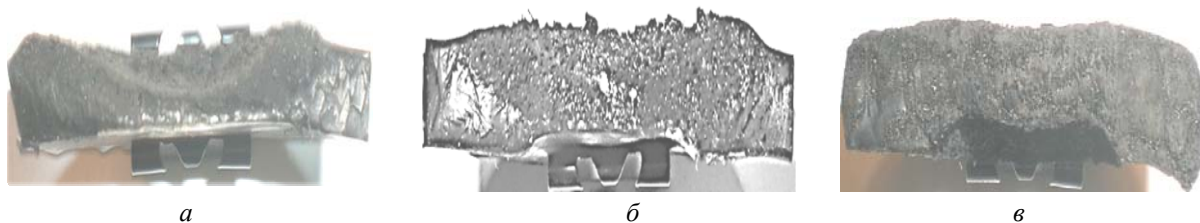


Рис. 1. Изменения в структуре образца, после воздействия пламени горелки:
а – контрольный; б – карбид кремния; в – перлит



Рис. 2. Вид поверхности кокса при воздействии на образец пламени горелки:
а – карбид кремния; б – перлит

Микропластины карбида кремния на поверхности кокса видны на рис. 2. Поскольку карбид кремния весьма термостойкий и трудноокисляемый материал, то барьерный слой карбида кремния эффективно защищает резину от прогорания под действием пламени. Пластинчатая форма частиц карбида кремния позволяет создать своего рода барьерный слой защищающий образец от воздействия пламени.

Таким образом, проведенные исследования показали, что перлит и микродисперсный карбид кремния, могут быть использованы в качестве наполнителей в составе эластомерных композиций, для повышения их огнестойкости.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Заиков, Г. Е. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Под ред. Г. Е. Заикова. – СПб: Научные основы технологии, 2008. – 420 с.
2. Исследование эластомерных материалов с микродисперсными отходами карбида кремния / В. С. Лифанов [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 4. – С. 38–42.
3. Каблов, В. Ф. Влияние наполнителя перлит на теплостойкость резин на основе этиленпропилендиенового каучука / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 3. – С. 56–59.
4. Каблов, В. Ф. Теплозащитные покрытия на полимерной основе, содержащие перлит / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева // Сб. тез. науч.-практ. конф. мол. ученых по

направл.: Химия – наука будущего. Инновации в энергосбережении и энергo-эффективности. Информ. технологии – локомотив инновац. развития: в рамках молодеж. конгресса «Интеграция инноваций: регион. аспекты», 19–21 апр. 2012 г. / ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – С. 25–26.

5. Теплозащитные покрытия, содержащие перлит / В. Ф. Каблов [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2012. – № 1. – С. 174–175.

REFERENCES

1. Zaikov G.E. Gorenje, destrukcija i stabilizacija polimerov / Pod red. G.E. Zaikova – SPb: Nauchnye osnovy tehnologii, 2008 – 420 s.
2. Issledovanie ehlastomernyx materialov s mikrodispersnymi otkodami karbida kremnija / V.S. Lifanov [i dr.] // Sovremennye problem nauki i obrazovanija. – 2013. – N4. – S. 38-42.
3. Kablov V.F. Vlijanie napolnitelja perlit na teplostojkostq rezin na osnove ehilenpropilendienovogo kauchuka / Kablov V.F., Novopoltseva O.M., Kochetkov V.G. // Sovremennye problemynaukiio obrazovanija. – 2013. – N3. – S. 56-59.
4. Kablov V.F. Teplozawitnyepokrytijanapolimernojosnove, so-derzhawieperlit / V.F. Kablov, O.M. Novopoltseva // Sb. tez. nauch.-prakt. konf. mol. Uchenyx po napravl.: Ximija – nauka buduwego. Innovacii v ehnergosberezhennii i ehnergoehffektivnosti. Inform. tehnologii – lokomotiv innovac. razvitija: v ramkax molodezh. kongressa "Integracija innovacij: region. aspekty", 19–21 apr. 2012 g. / VPI (filial) VolgGTU. – Volgograd, 2012. – C. 25-26.
5. Teplozawitnye pokrytija, soderzhawie perlit / Kablov V.F. [i dr.] // Mezhdunarodny zhurnal prikladnyx i fundamentalqnyx issledovanij. – 2012. – N 1. – S. 174-175.

V. F. Kablov, O. M. Novopoltseva, V. G. Kochetkov, N. V. Kostenko

INVESTIGATION OF HEAT PROTECTIVE POLYMERIC MATERIALS CONTAINING FUNCTIONAL FILLERS

Volzhsy Polytechnical Institute (branch) VSTU

Abstract. Articles of elastomeric compositions are used in missilery, aircraft and marine engineering, including constructions for special purposes, operating at extreme temperatures. Therefore, of particular interest are polymeric composite materials with heat resistance above 200 ° C, the product of which can be operated for a long time at elevated temperatures. In this paper, the possibility of using functionally active fillers to create elastomeric compositions is shown. Their impact on flame and heat resistance of rubbers based on general-purpose rubbers has been considered.

Keywords: elastomers, rubbers, fillers, modifying additives, fire resistance

УДК 678.01

В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков, А. В. Лапина

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОГНЕТЕПЛОСТОЙКОСТЬ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Волжский политехнический институт (филиал)

ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет»

E-mail: nov@volpi.ru

Развитие современной промышленности требует увеличение температурного предела эксплуатации эластомерных материалов, что достигается использованием новых компонентов, обеспечивающих протекание физико-химических превращений, способствующих повышению их эксплуатационной стойкости. В работе показана возможность использования оксидов переходных для создания эластомерных композиций. Рассмотрено их влияние на огнестойкость резин на основе каучуков общего назначения.

Ключевые слова: эластомеры, резины, наполнители, модифицирующие добавки, d-элементы, огнестойкость.

Развитие современной промышленности требует увеличение температурного предела эксплуатации эластомерных материалов, в том числе для экстремальных условий в области термического разложения, что достигается использованием новых компонентов, обеспечивающих протекание физико-химических превращений, способствующих повышению их эксплуатационной стойкости.

В повышении эксплуатационной устойчивости важную роль играют добавки, меняющие свою структуру при внешних воздействиях (слоистые, вспучивающиеся и т. п.) [1, 2].

В экстремальных условиях эксплуатации – при температурах вблизи и выше температуры работоспособности материала функционально-активные наполнители могут играть стабилизирующую роль при температурном разрушении материала [1, 2].

Одним из перспективных направлений для решения задачи является использование в составе эластомерных композиций вспучивающихся и высокодисперсных металлосодержащих наполнителей, алюмосиликатов, наполнителей с каталитической активностью, высокодисперсных карбидов кремния [3–5], а так же соединений переходных металлов.

Некоторые из металлов, относящихся к *d*-элементам, обладают свойствами, позволяющими использовать их в качестве защитных и износостойких покрытий, огнеупорных материалов для авиационных и ракетных двигателей, компонентов многослойных покрытий лазерных

зеркал и разделителей лучей [6], для производства огнеупоров, для увеличения кампании в печах для варки стекла и алюминия. Такие огнеупоры применяются в металлургической промышленности для желобов, стаканов при непрерывной разливке сталей, тиглей для плавки редкоземельных элементов. Также применяются в некоторых керамикометаллических покрытиях, которые обладают высокой твердостью и устойчивостью ко многим химическим реагентам и выдерживают кратковременные нагревания до 2750 °С.

Известно также применение металлоорганических веществ, содержащих данные элементы, в качестве сшивающего агента для полимеров [7].

Исследовано влияние введения соединений переходных металлов на свойства резиновых смесей и их вулканизатов на основе каучуков общего назначения.

Резиновые смеси изготавливались по стандартной рецептуре на основе бутадиен-стирольного каучука с серной вулканизующей группой с частичной заменой технического углерода на диоксид циркония (табл. 1).

Таблица 1

Содержание наполнителя
в исследуемых композициях

| Наполнитель | Z-0 | Z-1 | Z-2 | Z-3 | Z-4 | Z-5 |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| ТУ ПЗ24 | 40 | 35 | 30 | 25 | 20 | 15 |
| ZrO ₂ | – | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |

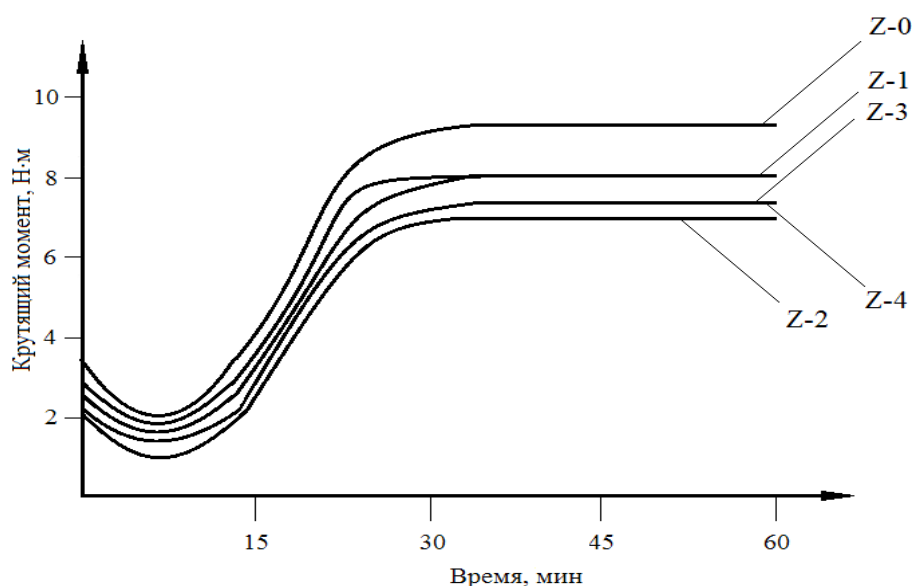


Рис. 1. Кинетические кривые вулканизации:
1 – Контрольная резиновая смесь Z-0; 2 – Резиновая смесь Z-1; 3 – Резиновая смесь Z-2;
4 – Резиновая смесь Z-3; Резиновая смесь Z-4

Кинетические параметры резиновых смесей определялись с помощью реометра Monsanto 100S. Исследование показало, что их введение увеличивает индукционный период, но при этом практически не изменяет скорость вулканизации (рис. 1). Так же происходит снижение упруго-прочностных характеристик, однако возрастает стойкость к термоокислительному старению и сопротивление действию пламени

(табл. 2). Для оценки огнестойкости определялась зависимость температуры на необогреваемой поверхности образца от времени воздействия открытого пламени плазмотрона (рис. 2). На поверхности образца создавалась температура порядка 2000 °С. У опытных образцов увеличивается время прогрева, и разрушение наступает при более высоких температурах, по сравнению с контрольным образцом.

Таблица 2

Физико-механические свойства вулканизатов*

| Показатель | Z-0 | Z-1 | Z-2 | Z-3 | Z-4 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| Условная прочность при растяжении (f_p), МПа | 18,0 | 14,0 | 15,0 | 12,2 | 13,3 |
| Относительное удлинение при разрыве ($\epsilon_{отн}$), % | 420 | 410 | 590 | 560 | 490 |
| Относительное остаточное удлинение после разрыва ($\epsilon_{ост}$), % | 12 | 9 | 11 | 9 | 9 |
| Изменение показателей после старения (100 °С x 72 час.), %: | | | | | |
| Δf_p | -45 | -36 | -40 | -34 | -31 |
| $\Delta \epsilon$ | -67 | -61 | -63 | -64 | -59 |
| Скорость линейного горения, мм/мин | 24,56 | 23,96 | 22,72 | 15,96 | 15,18 |
| Время прогрева поверхности образца до 100 °С, с | 60 | 60 | 60 | 80 | 90 |
| Время прогорания образца, с | 100 | 110 | 110 | 120 | 130 |
| *Режим вулканизации 145 °С, 30 мин | | | | | |

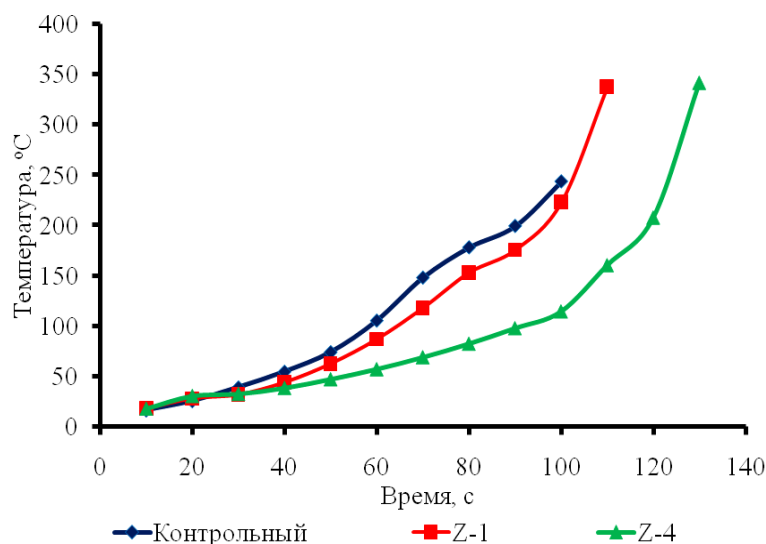


Рис. 2. Зависимость температуры на необогреваемой поверхности образца от времени нагрева

При воздействии пламени горелки на опытные образцы на их поверхности образуется плотный и стойкий к пламени кокс, защищающий образец от горения.

Таким образом, проведенные исследования показали, что диоксид циркония может быть использован для эффективного повышения ог-

нестойкости эластомерных материалов и их удешевления.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Каблов, В. Ф. Разработка и исследование огнетеплозащитных материалов для экстремальных условий эксплуатации / В. Ф. Каблов, О. М. Новополицева, В. Г. Ко-

четков [и др.] // 24-ый Симпозиум «Проблемы шин и резинордных композитов» Москва, 14–18 окт. 2013 г., ООО НТЦ «НИИШП» [и др.]. – М., 2013. – С. 42–46.

2. Каблов, В. Ф. Влияние наполнителя перлит на теплостойкость резин на основе этиленпропилендиенового каучука / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 3. – URL: www.science-education.ru/109-9370

3. Каблов, В. Ф. Теплозащитные покрытия, содержащие перлит / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2012. – № 1. – С. 174.

4. Каблов, В. Ф. Исследование эластомерных материалов с микродисперсными отходами карбида кремния / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 4. – URL: www.science-education.ru/110-9971

5. Каблов, В. Ф. Эластомерные материалы с микродисперсными отходами карбида кремния / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков [и др.] // Каучук и резина – 2013 – № 6. – С. 8–10.

6. Раков, Э. Г. Разработки углеродных наноматериалов / Э. Г. Раков, В. В. Голубков, Хыу Ван Нгуен // Вестник национального исследовательского ядерного университета «МИФИ». – 2012. – Т. 1, № 2. – С. 167–171.

7. S.J. Monte, Kenrich Petrochemicals. Titanates and zirconates in thermoplastic and elastomer compounds // Rubber World. – 2012. – P. 40–45.

REFERENZES

1. Kablov, V.F. Razrabotka i issledovanie ogneteplozawitnyx materialov dlja ehkstremlqnyx uslovij ehkspluatatsii / V.F. Kablov, O.M. Novopoltseva, V.G. Kochetkov [i dr.] // 24-yj Simpozium «Problemyshin i rezinokordnyx kompozitov» Moskva, 14-18 okt. 2013 g., ООО NTC «NIISHP» [i dr.]. - M., 2013. - s. 42-46

2. Kablov, V.F. Vlijanie napolnitelja perlit na teplostojkostq rezin na osnove ehilenpropilendienovogo kauchuka / V.F. Kablov, O.M. Novopoltseva, V.G. Kochetkov [i dr.] // Sovremennye problem nauki i obrazovanija. - 2013. - N 3. - URL: www.science-education.ru/109-9370

3. Kablov, V.F. Teplozawitnye pokrytija, sodержawie perlit / V.F. Kablov, O.M. Novopoltseva, V.G. Kochetkov [i dr.] // Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyx i fundamentalnyx issledowanij. - 2012. - N 1. - S. 174.

4. Kablov, V.F. Issledovanie ehlastomernyx materialov s mikrodispersnymi otxodam karbida kremnija / V.F. Kablov, O.M. Novopoltseva, V.G. Kochetkov [i dr.] // Sovremennye problem nauki i obrazovanija. - 2013. - N 4. - URL: www.science-education.ru/110-9971

5. Kablov, V.F. Ehlastomernye materialy s mikrodispersnymi otxodami karbida kremnija / V.F. Kablov, O.M. Novopolqceva, V.G. Kochetkov [i dr.] // Kauchuk i rezina – 2013 – № 6 – s. 8-10

6. Rakov, E.G. Razrabotki uglerodnyx nanomaterialov / E.G. Rakov, V.V. Golubkov, XyuVanNguen // Vestniknacionalnogoissledowatelqskogojadernogouniversiteta "MIFI". - 2012. - T. 1, N 2. - S. 167-171.7.

7. S.J. Monte, Kenrich Petrochemicals. Titanates and zirconates in thermoplastic and elastomer compounds // Rubber World. – 2012. – P. 40–45.

V. F. Kablov, O. M. Novopoltseva, V. G. Kochetkov, A. V. Lapina

INVESTIGATION OF IMPACT OF COMPOUNDS OF TRANSITION METALS TO FLAME AND HEAT RESISTANCE OF RUBBER MIXTURES

Volzhsky Polytechnical Institute (branch) VSTU

Abstract. Development of modern industry requires increasing temperature limit of exploitation of elastomer materials, which is achieved by using the new components that provide the behaviour of physical and chemical transformations that enhance their operational stability. In this paper, the possibility of using metal oxides with variable valence to create elastomer compositions is shown. Their impact on flame and heat resistance of rubbers based on general-purpose rubbers is considered.

Keywords: elastomers, rubbers, fillers, modifying additives, d-elements, fire resistance.

УДК 541.64

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

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

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: kolesnichenko-eugenia@mail.ru

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

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

* Работа выполнена при частичной поддержке гранта Президента Российской Федерации: НШ-1981.2014.3, МК-2693.2013.3, гранта РФФИ 13-03-00122.

Данная работа является продолжением исследований закономерностей образования комплексов полиэлектролитов с ионами серебра в водных растворах, начатых в работе [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали полиметакриловую кислоту (ПАК), $M_w=36000$, синтезированную полимеризацией метакриловой кислоты (ВЕКТОН) в 3 %-ном водном растворе, в качестве инициатора использовался $K_2S_2O_8$.

Полимеризация проводилась в течение 6 часов при температуре 60 °С. Молекулярная масса была определена вискозиметрическим методом в 0,002 н растворе HCl на вискозиметре Уббелюде (Cannon, $d_{\text{кап}}=0,25$ мм) при $30\pm 0,1$ °С. В работе также использовали нитрат серебра марки чда, соляную кислоту и гидроксид натрия марки хч, фирмы «Sigma-Aldrich».

Натриевую соль полимакриловой кислоты (ПАК-Na) готовили путем прибавления эквива-

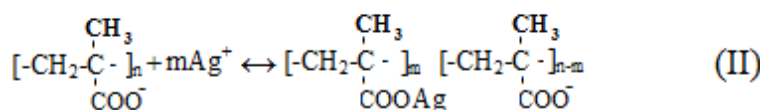
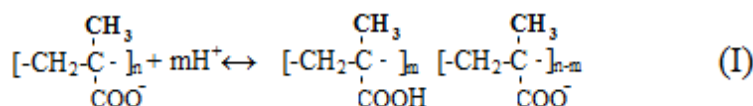
лентного количества гидроксида натрия к водному раствору ПАК.

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

Потенциометрические исследования проводили на вольтметре В7-40/4 с помощью серебряного электрода. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ЭСр-10103.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из литературных данных известно, что ПМАК-Na является слабым основанием и в водных растворах способна как к присоединению ионов гидроксония (I), так и к комплексообразованию с ионами серебра, которые имеют незаполненную d-орбиталь (II) [2-4].



Закономерности взаимодействия ПМАК-Na с ионами Ag^+ исследовали методом потенциометрического титрования, результаты которого представлены на рис. 1 в виде зависимости концентрации ионов серебра ($[Ag^+]$) от объема добавленного $AgNO_3$.

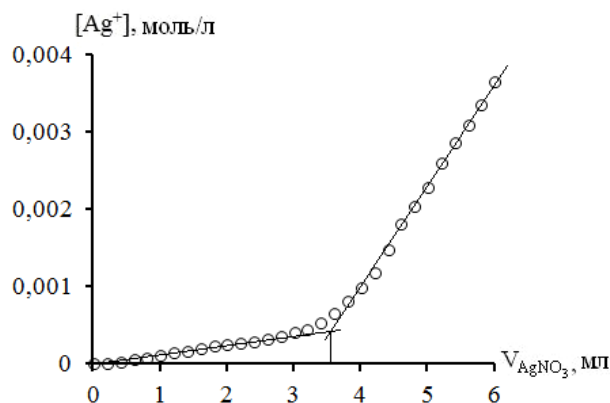


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов серебра от объема титранта, полученная титрованием 50 мл раствора ПМАК-Na концентрацией 0,01 осново-моль/л 0,1 н раствором $AgNO_3$

Из рисунка видно, что точка эквивалентности соответствует добавлению 3,6 мл водного

раствора нитрата серебра. В точке эквивалентности предельный состав комплекса ПМАК-Ag ($\Phi_{\text{пред}}$) равен составу смеси. Таким образом, $\Phi_{\text{пред}} = [ПМАК^-]/[Ag^+] = 0,73$.

Также было проведено потенциометрическое титрование водного раствора ПМАК-Na раствором HCl, результаты которого представлены в виде зависимости концентрации ионов гидроксония ($[H^+]$) от объема добавленной HCl (рис. 2).

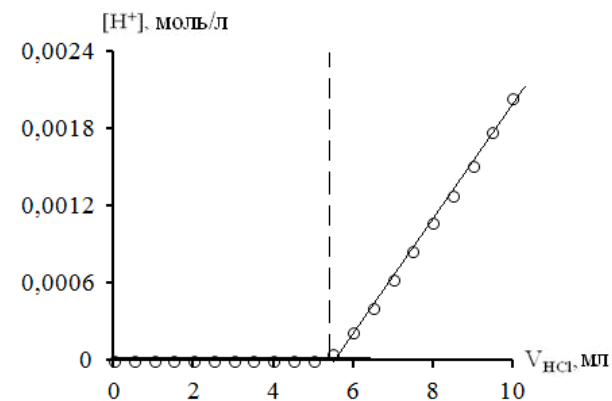


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов гидроксония от объема титранта, полученная титрованием 50 мл раствора ПМАК-Na концентрацией 0,01 осново-моль/л 0,1 н раствором HCl

Для определения характеристических значений показателей констант диссоциации ПМАК и комплекса ПМАК-Ag из данных потенциометрического титрования по уравнениям (1, 2) были рассчитаны значения показателей констант диссоциации ПМАК – pK_a и комплекса ПМАК-Ag – $pK_{дис}$ при их различных степенях диссоциации и построены зависимости pK_a и $pK_{дис}$ от α , представленные на рис. 3. Из рис. 3 видно, что эти зависимости линейны.

$$pK_a = pH - \lg(\alpha/(1-\alpha)). \quad (1)$$

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

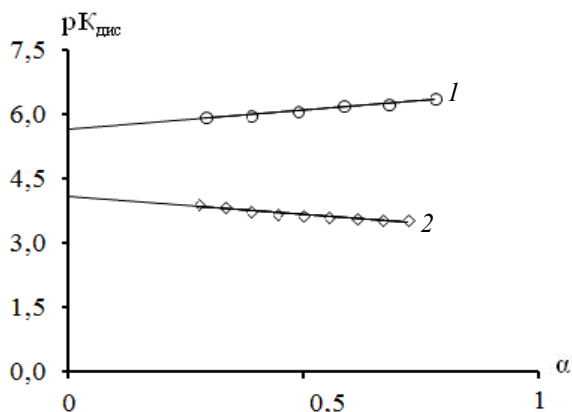


Рис. 3. Зависимость показателей константы диссоциации ПМАК (прямая 1) и комплекса ПМАК-Ag (прямая 2) от степени диссоциации

Для ПМАК (рис. 3, прямая 1) тангенс угла наклона прямой зависимости положительный. Это является следствием того, что с увеличением степени диссоциации ПМАК возрастает плотность линейного заряда по цепи макромолекулы, препятствуя дальнейшей диссоциации ПМАК. Точка пересечения прямой с осью ординат соответствует значению характеристического показателя константы диссоциации комплекса ПМАК $pK_a^{хар} = 5,65$.

Для комплекса ПМАК-Ag (рис. 3, прямая 2) тангенс угла наклона прямой отрицательный. Следовательно, по мере увеличения степени диссоциации облегчается диссоциация комплекса ПМАК-Ag. В настоящее время мы затрудняемся объяснить такое поведение зависимости показателя константы диссоциации комплекса ПМАК-Ag от α . Объяснение данного факта будет являться предметом дальнейших наших исследований. Точка пересечения прямой с осью ординат соответствует значению характеристического показателя константы диссоциации комплекса ПМАК-Ag $pK_{дис}^{хар} = 4,08$.

Из рис. 3 так же видно, что прямые 1 и 2 не пересекаются и прямая 1 лежит выше прямой 2. Следовательно, при совместном присутствии в растворе ионов Ag^+ и H^+ отрицательно заряженные карбоксильные группы будут вступать во взаимодействие преимущественно с ионами H^+ .

Потенциометрическое титрование водного раствора комплекса ПМАК-Ag предельного состава азотной кислотой (рис.4) показало, что ионы H^+ действительно вытесняют ионы Ag^+ из комплекса с ПМАК. Максимальная концентрация ионов Ag^+ , практически равная исходной концентрации серебра в комплексе, достигается при 4,8 мл добавленной кислоты.

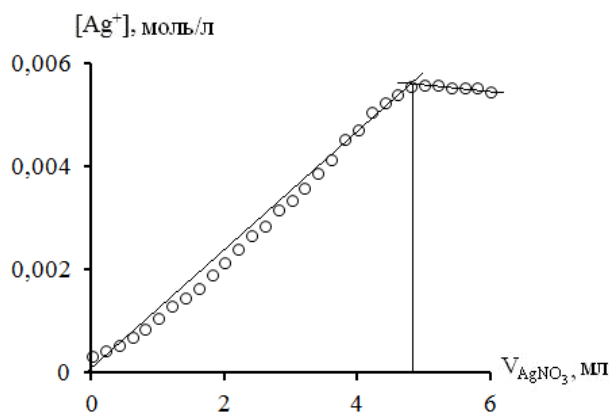


Рис. 4. Зависимость концентрации ионов серебра в растворе от объема добавленного титранта, полученная при титровании 50 мл 0,01 осново-моль/л комплекса ПМАК-Ag предельного состава 0,1 н HNO_3

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

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Закономерности взаимодействия полиэтиленimina с ионами серебра в водных растворах / Ф. С. Радченко, А. С. Озерин, О. А. Кротова, Е. В. Колесниченко // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 7(134) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементарных органических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 12). – С. 133–137.
2. Фотохимический синтез наночастиц серебра в водных растворах поликарбоновых кислот. Влияние полимерной матрицы на размер и форму частиц / Б. М. Сергеев,

М. В. Кирюшин, Ф. Н. Бахов, В. Г. Сергеев // Вестник Моск. Ун-та / Сер. 2 «Химия». 2001. – Т. 42, №5, С. 308–314.

3. Chemical preparation and properties of some high concentrated colloidal silver solutions for antimicrobial applications / Magdalena LUNGU and etc. // National Institute for Research and Development in Electrical Engineering INC DIE ICPE-CA. – Rev. Roum. Chim., 2012, 57(9-10), 849-855.

4. Tang, B., Wang, J., Xu, S., Afrin, T., Tao, J., Xu, W., Sun, L., Wang, X. Function Improvement of Wool Fabric based on Surface Assembly of Silica and Silver Nanoparticles. // Chem. Eng. J., 2012. - 185–186, 366.

REFERENCES

1. Zakonomernosti vzaimodejstviya polijetilenimina s ionami serebra v vodnyh rastvorah / F.S. Radchenko, A.S. Ozerin, O.A. Krotikova, E.V. Kolesnichenko // Izv. VolgGTU.

Seriya "Himija i tehnologija jelementoorganicheskih monomerov i polimernyh materialov". Vyp. 12: Mezhevuz. Sb. Nauch. St. / VolgGTU. – Volgograd, 2014. – № 7 (134). – S. 133–137.

2. Fotohimicheskiy sintez nanochastich serebra v vodnyh rastvorah polikarbonovykh kislot. Vlijanie polimernoj matricy na razmer i formu chastic/ B.M. Sergeev, M.V. Kirjuhin, F.N. Bahov, V.G. Sergeev // Vestnik Mosk. Un-ta / Ser. 2 «Himija». 2001. – Т. 42, №5, С. 308–314.

3. Chemical preparation and properties of some high concentrated colloidal silver solutions for antimicrobial applications / Magdalena LUNGU and etc. // National Institute for Research and Development in Electrical Engineering INC DIE ICPE-CA. – Rev. Roum. Chim., 2012, 57(9-10), 849-855.

4. Tang, B., Wang, J., Xu, S., Afrin, T., Tao, J., Xu, W., Sun, L., Wang, X. Function Improvement of Wool Fabric based on Surface Assembly of Silica and Silver Nanoparticles. // Chem. Eng. J., 2012. - 185–186, 366.

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

INTERACTION REGULARITY OF SODIUM POLYMETACRYLATE WITH SILVER IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS

Volgograd State Technical University

Abstract. The work objective is a study of interaction regularity of silver ions with macromolecules of sodium polymetacrylate in aqueous solutions. Maximum composition and the value of dissociation constant PMAA-Ag complex were defined. It was demonstrated that competitive interaction over the functional groups of polymetacrylate between hydrogen ions and silver ions shifts the chemical equilibrium towards the formation of the polymetacrylic acid form.

Keywords: silver ions, sodium polymetacrylate, polycomplex.

УДК 54-126; 678.71; 678.842

Б. А. Буравов, Р. Б. Гаджиев, Е. С. Бочкарев, Н. Х. Гричишкина, О. О. Тужиков

ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАТОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: cand@vstu.ru

Приведены результаты исследований получения акрилат-производных силикатов d-элементов ионообменными реакциями. Приводятся результаты ИК-спектральных исследований образцов ацетат- и акрилат-производных силикатов металлов.

Ключевые слова: гидроксисиликаты, структура, растворы.

Одним из возможных направлений использования силикатов d-элементов является их использование в качестве наполнителей композиционных материалов на основе олигомерных и полимерных производных акриловых и метакриловых кислот.

Учитывая результаты ряда исследований [1–3], указывающих на положительное влияние поверхностно модифицированных наполнителей, содержащих неопределённые функциональные группы, нами исследовались возможности модификации силикатов металлов путем введения в их структуру акриловых групп.

Модификацию проводили реакцией ионного обмена путем взаимодействия предварительно полученных солей акрилат металлов

хлоридов с силикатом натрия [4, 5].

Для сопоставления свойств и анализа количества присоединённых функциональных групп параллельно в аналогичных условиях проводили синтезы с участием ацетат металлов хлоридов, получая ацетат-производные силикатов соответствующих металлов.

Оценку количества присоединившихся акриловых групп проводили ИК-спектрально, сопоставляя спектры акрилат- и ацетат- производных силикатов металлов.

При проведении синтезов с кобальтом, никелем, медью и хромом было отмечено, что при формировании окрашенных осадков растворы реагентов не обесцвечивались. А в ряде случаев даже усиливали свою окраску.

Для объяснения полученного факта ИК-Фурье-спектральному анализу подвергали не только осадки силикатов, но и высушенные водорастворимые продукты. Исследования проводили в ЦКП Волгоградского государственного технического университета на приборе ИК-Фурье спектрометре «Nicolet-6700» (Thermo Electron Co.).

На рис. 1–4 приведены попарно ИК- спектры ацетат- и акрилат- производных силикатов соответствующих металлов. На рис. 5–8 – ИК-спектры сухих продуктов, выделенных из водных растворов после осаждения силикатов.

Из рис. 1–4 видно, что спектры ацетат- и акрилат-производных силикатов металлов близки по структуре.

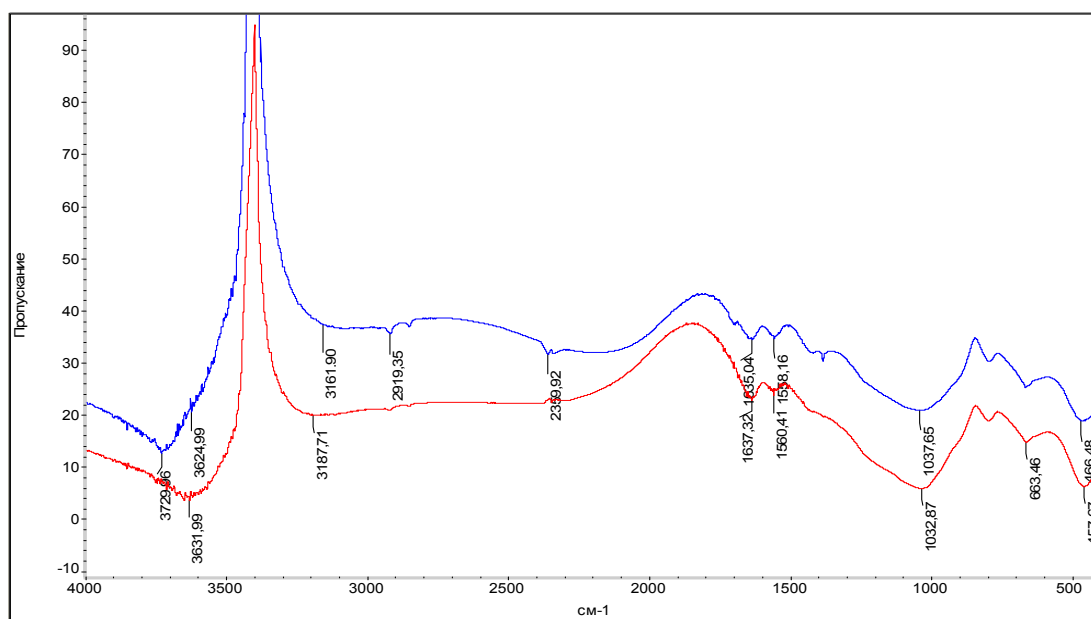


Рис. 1. ИК-Фурье спектры нерастворимых продуктов взаимодействия акрилатов (нижняя) и ацетатов (верхняя) кобальта с силикатом натрия

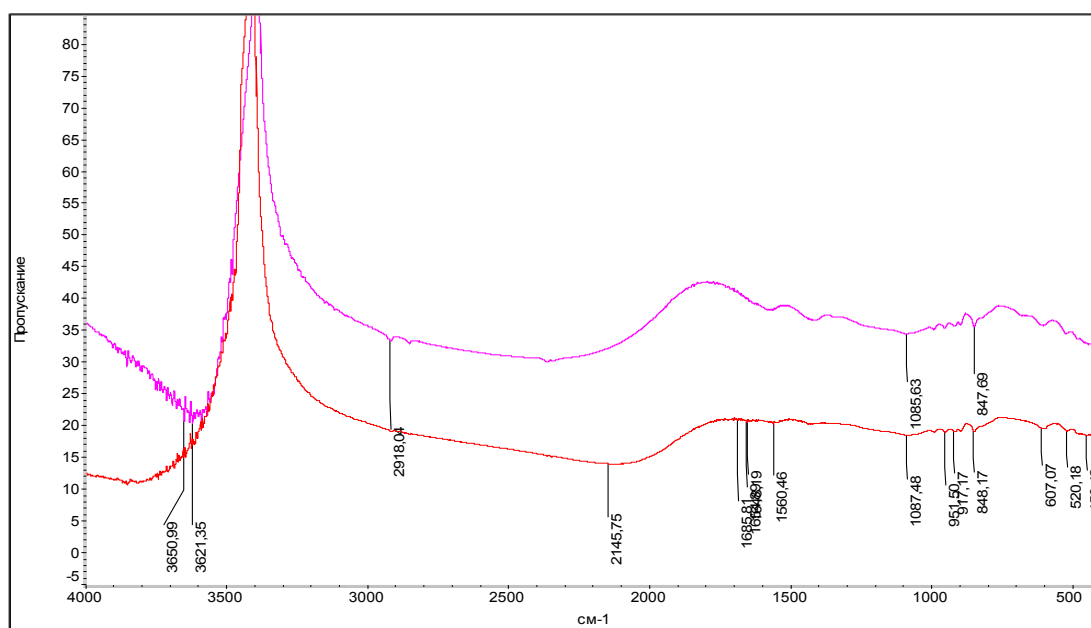


Рис.2. ИК-Фурье -спектры нерастворимых продуктов взаимодействия акрилатов (нижняя) и ацетатов (верхняя) меди с силикатом натрия

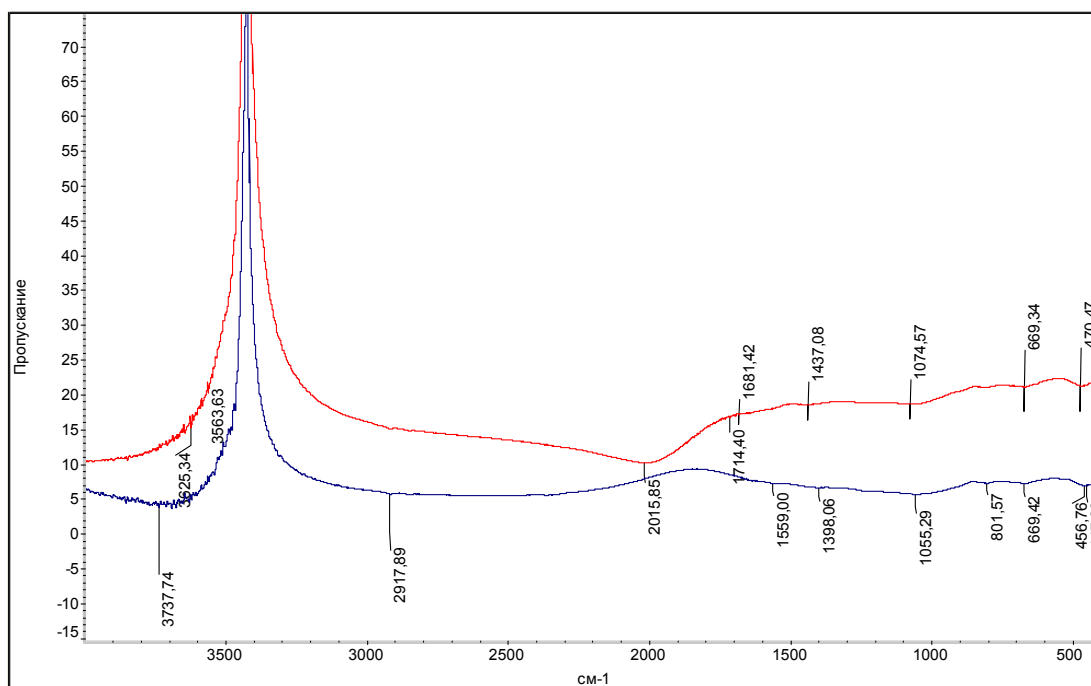


Рис. 3. ИК-Фурье -спектры нерастворимых продуктов взаимодействия акрилатов (верхняя) и ацетатов (нижняя) никеля с силикатом натрия

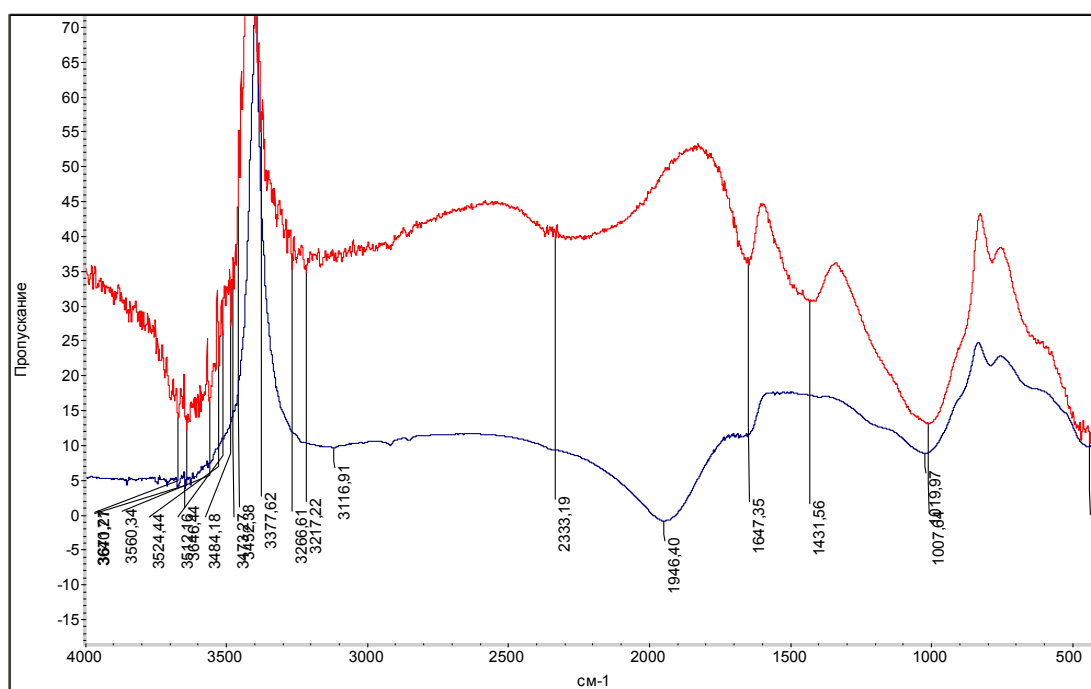


Рис. 4. ИК-Фурье -спектры нерастворимых продуктов взаимодействия акрилатов (верхняя) и ацетатов (нижняя) магния с силикатом натрия

Анализ полученных ИК-спектров ацетат- и акрилат- производных силикатов никеля, хрома и кобальта свидетельствует об отсутствии различий, так как характерные полосы поглощения для функциональных групп силикатов, акрилатов и ацетатов в ряде случаев на-

ходятся в одних и тех же областях. Например, по данным работ [6, 7] и библиотек ИК-спектров, поставляемых с исследовательским оборудованием, характерными для производных акриловой кислоты являются полосы поглощения в областях $3040\text{--}3010\text{ см}^{-1}$ и $995\text{--}985\text{ см}^{-1}$

(колебания винильной группы), а так же 1300–1200, 1640, 1470 см^{-1} . В этих же областях прописываются и функциональные группы ацетатов и силикатов металлов. В связи с этим использование только ИК-спектроскопии для характеристики полученных преципитатов силикатов металлов затруднительно.

Ранее были получены результаты потенциометрического титрования солей переходных металлов и их гидроксосиликатов [8]. Сопоставляя результаты потенциометрического титрования и данные ИК-спектроскопии можно предположить, что обменными реакциями водных растворов акрилатных и ацетатных солей переходных металлов получить твердые продукты, содержащие акрилатные или ацетатные группы, затруднительно.

Для объяснения полученных фактов, нами были продолжены исследования образовавшихся окрашенных водных растворов методом ИК-спектроскопии после их обезвоживания и сушки. ИК спектры представлены на рис. 5–8.

Сопоставительный анализ ИК-спектров подтверждает предположение, что при синтезе

как ацетатных, так и акрилатных производных силикатов переходных металлов имеет место формирование силикатов никеля, меди, хрома и кобальта и накопление их в растворе в виде диацетатов и диакрилатов. В результате их частичного гидролиза возможно выпадение осадка гидроксиацетатов или гидроксиакрилатов в небольших количествах.

ИК-спектры акрилатных и ацетатных силикатов магния сильно отличаются. На ИК-спектре акрилатного продукта имеется ярко выраженный пик в области 1431 см^{-1} и 1647 см^{-1} , а также группа пиков в области 3300 см^{-1} (рис. 4, верхняя), отсутствующих на ИК-спектрах ацетатных производных силикатов магния. Это позволяет предположить возможность получения силикатов магния, функционализированных акриловыми группами. При этом анализ ИК-спектров образующихся водорастворимых продуктов свидетельствует, что наряду с образованием твердых модифицированных акрилатсиликатов, имеет место образование водорастворимых диакрилатов, определяемых по характерным им полосам поглощения в области 986, 1410, 1640 и 1705 см^{-1} (рис. 5).

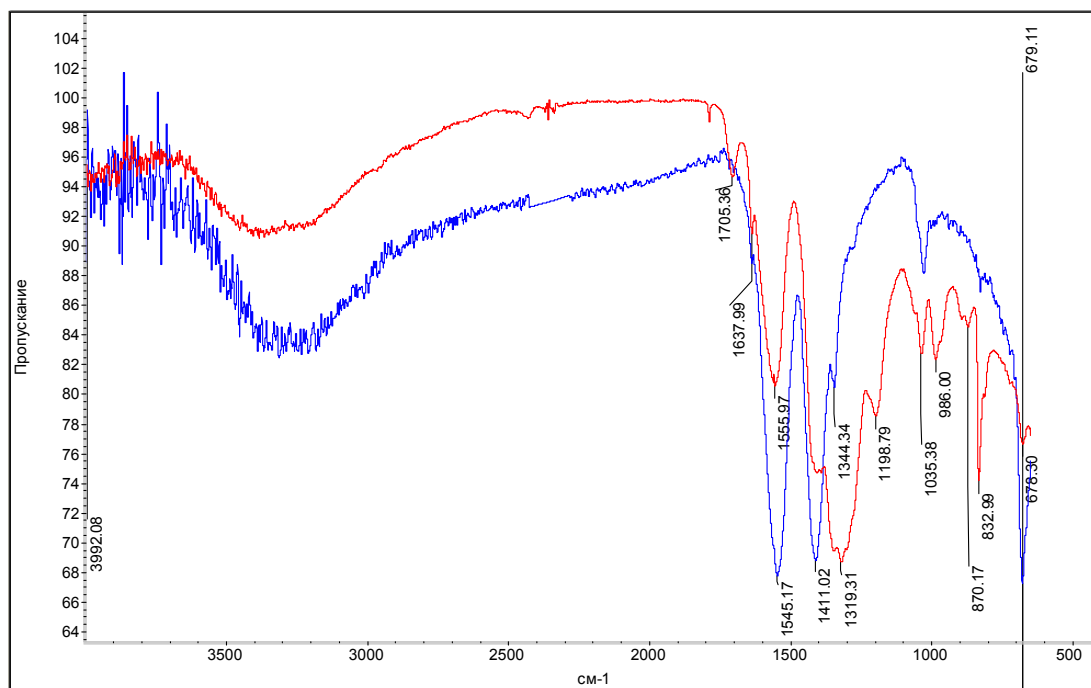


Рис. 5. ИК-Фурье-спектры высушенных водорастворимых продуктов взаимодействия акрилатов (верхняя) и ацетатов (нижняя) никеля с силикатом натрия

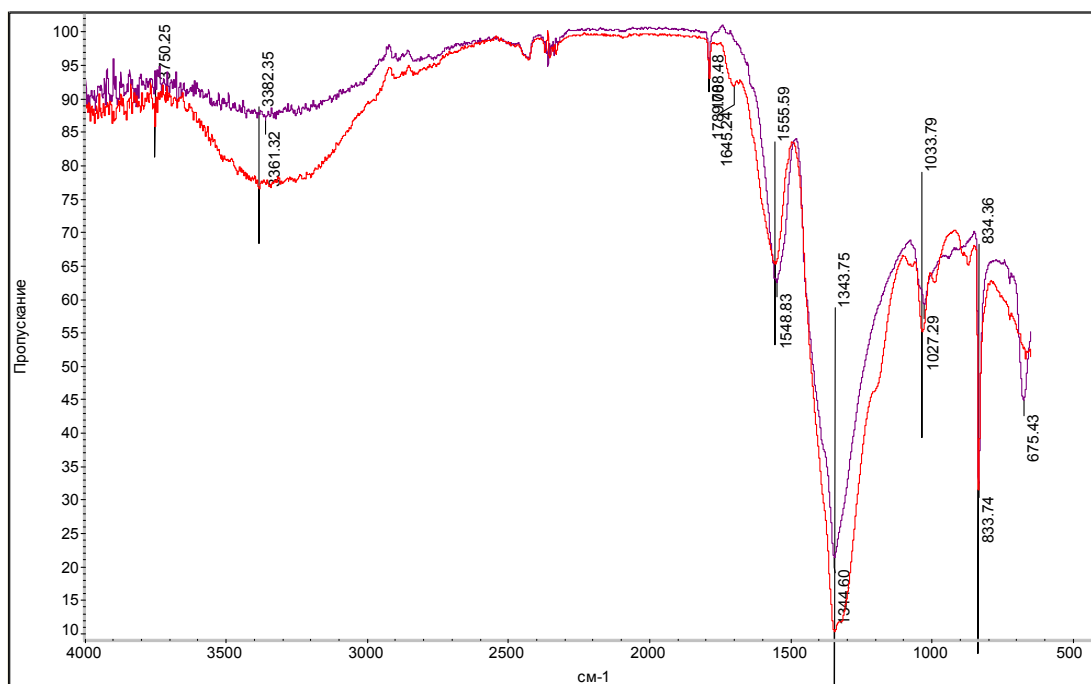


Рис. 6. ИК-Фурье -спектры высушенных водорастворимых продуктов взаимодействия акрилатов (нижняя) и ацетатов (верхняя) кобальта с силикатом натрия

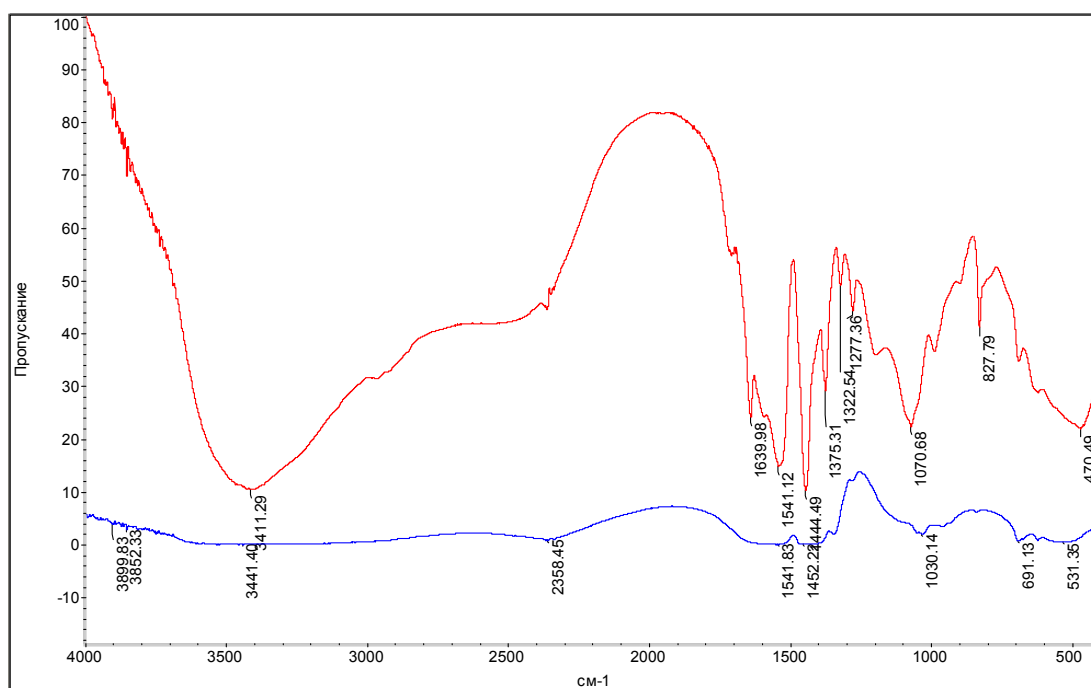


Рис. 7. ИК-Фурье -спектры высушенных водорастворимых продуктов взаимодействия акрилатов (верхняя) и ацетатов (нижняя) хрома с силикатом натрия

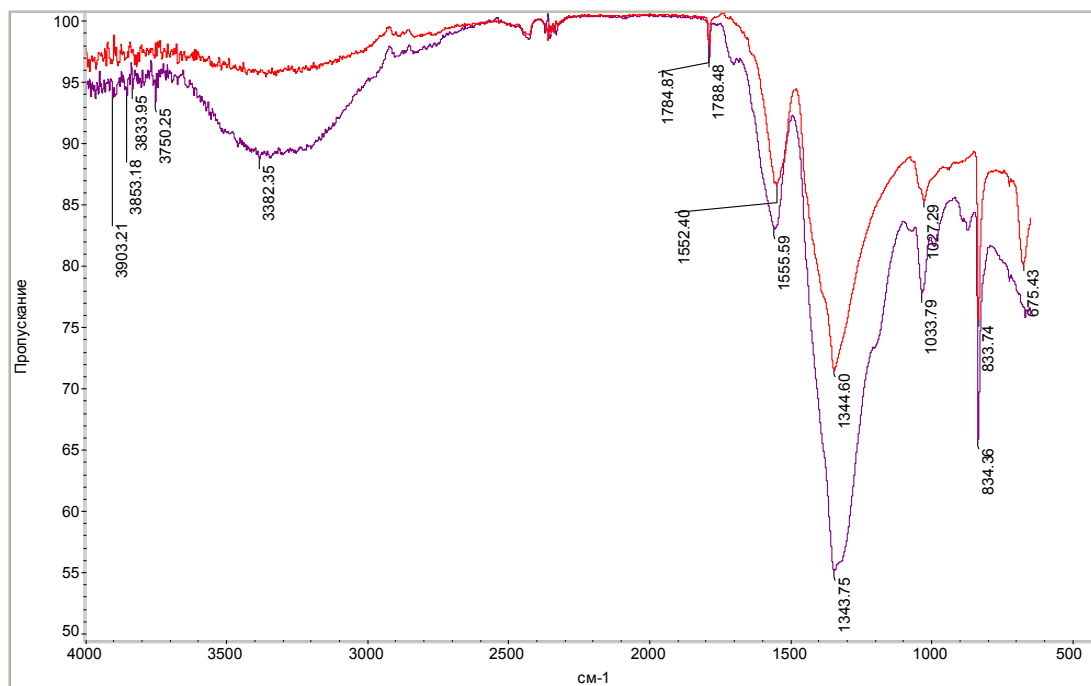


Рис. 8. ИК-Фурье -спектры высушенных водорастворимых продуктов взаимодействия акрилатов (верхняя) и ацетатов (нижняя) кобальта с силикатом натрия

Таким образом, проведенными исследованиями показана возможность синтеза акрилат производных силиката магния с одновременным получением его водорастворимого диакрилата. Выделение акрилатных производных силикатов переходных металлов из их водных растворов затруднительно из-за неустойчивого состояния гидроксопроизводных их солей в водных средах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Структура и свойства наполненных силикагелем полиуретанов типа SKU – OM / И.В. Ковалевская [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 12. – С. 123–125.
2. Методы ТГА и ДСК в исследовании термостабильности наполненных полиуретанов типа SKU – OM / И. В. Ковалевская [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 12. – С. 126–129.
3. Сангалов, Ю. А. Органомодифицированные силикаты - перспективный класс гибридных полимер-неорганических материалов / Ю. А. Сангалов, С. Г. Карчевский // Вестник Академии наук РБ. – 2009. – Т. 14, № 3. – С. 16–21.
4. Effect of MgAl-layered double hydroxide exchanged with linear alkyl carboxylates on fire-retardancy of PMMA and PS/ Nyambo, C., Songtipya, P., Manias, E., Jimenez-Gasco, M.M., Wilkie, C.A. // Journal of Materials Chemistry 18 (40), 2008, p. 4827–4838.
5. Гидроксосиликаты d-элементов. Синтез, структура, свойства / Б. А. Бураков, Р. Б. Гаджиев, Е. С. Бочкарев, М. А. Ваниев, О. О. Тужиков // Менделеев – 2014: VIII всерос. конф. с междунар. участием молодых ученых по химии (Санкт-Петербург, 1–4 апр. 2014 г.) : тез. докл. Секция 1 «Химическое материаловедение» и Секция 3 «Но-

вые аналитические методы в химии» / Санкт-Петербургский гос. ун-т, Рос. хим. общество им. Д. И. Менделеева. – СПб, 2014. – С. 36–37.

6. Разговоров, П. Б. Создание неорганических композиций на основе модифицированных водорастворимых силикатов / П. Б. Разговоров // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55, вып. 10. – С. 3–14.

7. Thermodynamic evaluation of a partial charge model assumption for the dissolved system / Jacob G. Reynolds // Silicon chemistry. – 2005. – № 3. p. 267–269.

8. Андреев, А. В. Определение катионного состава растворов солей по их кислотно-основным свойствам / А. В. Андреев, В. В. Майзель, О. О. Тужиков // VI конференция исследовательских работ учащихся «Химия и жизнь». – Волжский. – 2014. – № 1. – С. 10–12.

REFERENCES

1. Struktura i svojstva napolnennykh silikagelem poliuretanov tipa SKU – OM / I.V. Kovalevskaja [i dr.] // Vestnik kazanskogo texnologicheskogo universiteta. – 2013. – T. 16, N 12. – S. 123 – 125.
2. Metody TGA i DSK v issledovanii termostabilnosti napolnennykh poliuretanov tipa SKU – OM / I.V. Kovalevskaja [i dr.] // Vestnik kazanskogo texnologicheskogo universiteta. – 2013. – T. 16, N 12. – S. 126 – 129.
3. Sangalov, Ju.A. Organomodificirovannye silikaty - perspektivnyj klass gibridnykh polimer-neorganicheskix materialov / Ju.A. Sangalov, S.G. Karchevskij // Vestnik akademii nauk RB. – 2009. – T. 14, #3. – S. 16 – 21.
4. Effect of MgAl-layered double hydroxide exchanged with linear alkyl carboxylates on fire-retardancy of PMMA and PS/ Nyambo, C., Songtipya, P., Manias, E., Jimenez-Gasco, M.M., Wilkie, C.A. // Journal of Materials Chemistry 18 (40), pp. 4827–4838, 2008.
5. Gidrososilikaty d-ehlementov. Sintez, struktura, svojstva / Buravov B.A., Gadzhiev R.B., Bochkarev E.S., Vaniev

M.A., Tuzhikov O.O. // Mendeleev – 2014 : VIII vseros. konf. s mezhdunar. uchastiem molodyx uchjonyx po khimii (Sankt-Peterburg, 1-4 apr. 2014 g.) : tez. dokl. Sekcija 1 "Ximicheskoe materialovedenie" i Sekcija 3 "Novye analiticheskie metody v khimii" / Sankt-Peterburgskij gos. un-t, Ros. xim. obwestvo im. D.I. Mendeleeva. - SPb., 2014. - C. 36-37.

6. Razgovorov, P. B. Sozdanie neorganicheskix kompozicij na osnove modifitsirovannyx vodorastvorimyx silikatov / P. B. Razgovorov // Izvestija vuzov. Ximija i ximicheskaja

texnologija. – 2012. – T. 55, vyp. 10. – S. 3 – 14.

7. Thermodynamic evaluation of a partial charge model assumption for the dissolved system / Jacob G. Reynolds // Silicon chemistry. – 2005. – N3. R. 267 – 269.

8. Andreev, A.V. Opredelenie kationnogo sostava rastvorov solej po ix kislotno-osnovnym svojstvam / Andreev A.V., Majzelq V.V., Tuzhikov O.O. // VI konferencija issledovatel'skix rabot uchawixsja «Ximija i zhiznq». – Volzhskij. – 2014. – N1. – S. 10 – 12.

B. A. Buravov, R. B. Gadzhiev, E. S. Botchkarev, N. Kh. Grichishkina, O. O. Tuzhikov

OBTAINING ORGANO-MODIFIED SILICATES D-ELEMENT

Volgograd State Technical University

Abstract. The results of researches obtaining acrylated silicate d-element ion-exchange reactions. The results of IR spectral studies of samples of acetate and acrylate derivatives metal silicate.

Keywords: hydroxo-silicates, structure, solutions.

УДК 54-126; 678.71; 678.842

О. О. Тузиков, Б. А. Буравов, Н. В. Сычев, М. А. Ваниев, О. И. Тузиков

ВЛИЯНИЕ ГИДРОКСОСИЛИКАТОВ МЕТАЛЛОВ НА СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И ИХ ВУЛКАНИЗАТОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: cand@vstu.ru

Приведены результаты экспериментальных исследований резиновых смесей наполненных гидроксисиликатами металлов переменной валентности на основе кремнийорганического (СКТВ) и этиленпропиленового (СКЭП) каучуков, а так же их вулканизаторов. Показаны особенности процессов формирования структуры резин и влияние наполнителя на эти процессы, дана оценка свойств получаемых эластомеров.

Ключевые слова: гидроксисиликаты, переходные металлы, вулканизация, силиконовый каучук, этиленпропиленовый каучук.

Авторами работ [1–5] показана эффективность использования силикатов, называемых более часто «силиками», в составах эластомерных композиций на основе каучуков различной природы.

По данным указанных работ использование неорганических наполнителей позволяет получать материалы, характеризующиеся повышенной прочностью, термостойкостью, выраженной в увеличении температуры начала деструкции, низкой газопроницаемостью, повышенной химической устойчивостью, устойчивостью к распространению пламени или резкому увеличению барьерных свойств, высокими физико-механическими показателями и т. д.

Нами ранее показаны свойства гидроксисиликатов (ГС) и эффективность их применения в составах композиционных материалов на олигомерной основе [6–8].

Учитывая актуальность использования не-

органических наполнителей в составах эластомеров различного назначения, нами были проведены исследования ГС никеля, меди и кобальта в составах резин на основе непредельного кремнийорганического (СКТВ) и насыщенного этиленпропиленового (СКЭП) каучуков.

Для установления влияния неорганического наполнителя на особенности структурообразования вулканизаторов были исследованы свойства резин, содержащих ГС, и изучено его воздействие на характеристики процесса вулканизации с применением механической динамической реометрии (МДР). Результаты представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Гидроксисиликат вводили в заранее приготовленные резиновые смеси в количествах 5 и 10 массовых частей. Контрольные образцы подвергали дополнительному вальцеванию в течение времени, необходимого для введения исследуемых соединений.

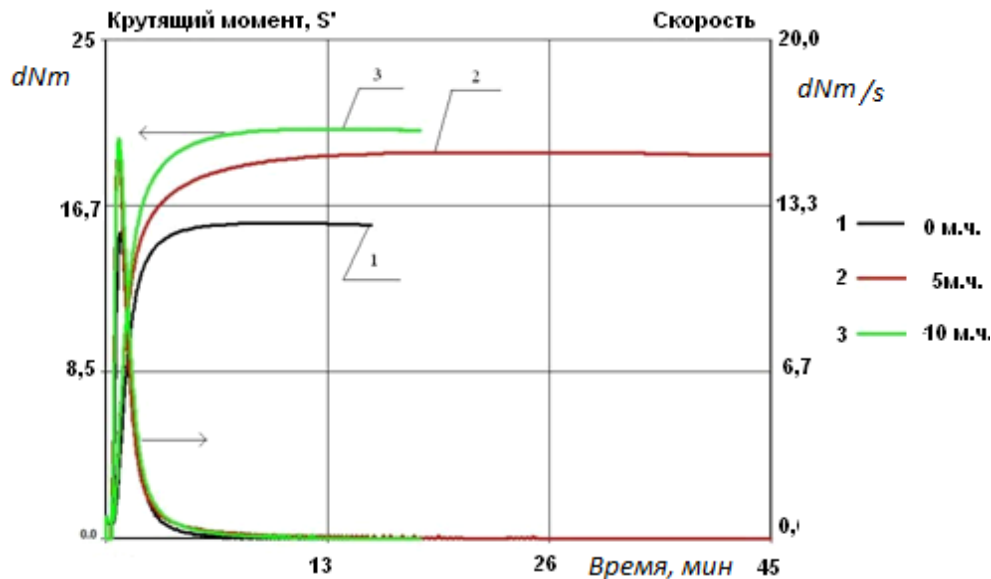


Рис. 1. Вулканизационные кривые для силиконового каучука СКТВ, наполненного ГС никеля (0, 5 и 10 массовых частей)

Из полученных вулканизационных кривых образцов модифицированных резиновых смесей на основе каучука СКТВ видно, что введение гидросиликата никеля сопровождается увеличением скорости вулканизации. При этом увеличивается модуль сопротивления сдвигу

и деформациям на 34 % и 36 % соответственно при введении 5 м.ч. и 10 м.ч. ГС, что должно оказать влияние на прочность и удлинение получаемых резин. Это подтвердилось при исследовании физико-механических свойств вулканизатов (табл. 1).

Таблица 1

Свойства вулканизатов (СКТВ), содержащих ГС никеля

| Свойства | До старения | | | После старения | | |
|----------------------|-------------------------|--------|---------|-------------------------|--------|---------|
| | Количество ГС, масс. ч. | | | Количество ГС, масс. ч. | | |
| | 0 | 5 м.ч. | 10 м.ч. | 0 | 5 м.ч. | 10 м.ч. |
| σ , МПа | 8,92 | 5,62 | 5,14 | 8,58 | 6,55 | 4,40 |
| $\epsilon_{отн}$, % | 480 | 368 | 297 | 468 | 347 | 270 |
| $\epsilon_{ост}$, % | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Твердость, Шор А | 59 | 66 | 67 | 61 | 68 | 69 |

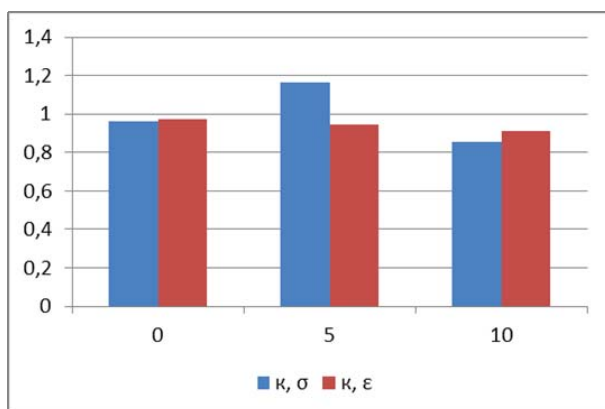


Рис. 2. Влияние дозировки ГС никеля на коэффициент теплового старения

На рис. 2 показано влияние дозировки ГС никеля на коэффициенты теплового старения, определенные по изменению условной прочности и относительному удлинению. Видно, что введение ГС приводит к увеличению твердости и снижению относительного удлинения. Одновременно снижается условная прочность. Установлено, что введение ГС магния в количестве до 10 м.ч. не влияет на характер вулканизационных кривых резиновых смесей.

Сопоставительный анализ влияния металла в составе ГС на свойства резин проводили на примере смесей на основе СКЭП. Из представленных на рис. 3 и в табл. 2 результатов видно,

практически все исследуемые ГС в той или иной степени оказывают влияние на процессы формирования структуры вулканизата. Как и ожидалось, введение соединений металлов переменной валентности в составы вулканизатов должно было оказать влияние на активацию процессов перекисной вулканизации. Сопоставительный анализ вулканизационных кривых, определенных методом динамической реометрии, подтвердил предположение (рис. 3). Отмечается ускорение процесса в основном периоде вулканизации. Наибольшее влияние оказывают ГС кобальта. Необходимо так же сказать, что введение ГС приводит к изменению модуля сопротивления сдвиговым деформациям, причем не одинаково. Видно (рис. 3), что при использовании ГС кобальта увеличение скорости вулканизации сопровождается и увеличением мо-

дуля, при этом в случае ГС меди при увеличении скорости вулканизации формируются резины с меньшими значениями модуля и практически отсутствием точки перехода в состояние реверсии. Наиболее активно эффект реверсии проявляется у вулканизатов, содержащих ГС кобальта. Гидроксосиликаты никеля, хотя и оказывают незначительное влияние на кинетические процессы формирования структуры, их применение не приводит к изменению структуры материалов, о чем свидетельствует практическое полное совпадение реометрических кривых с образцом сравнения на последних этапах испытаний. При этом необходимо отметить, что во всех исследуемых образцах твердость вулканизатов оставалась на уровне или незначительно превышала характеристики образца сравнения.

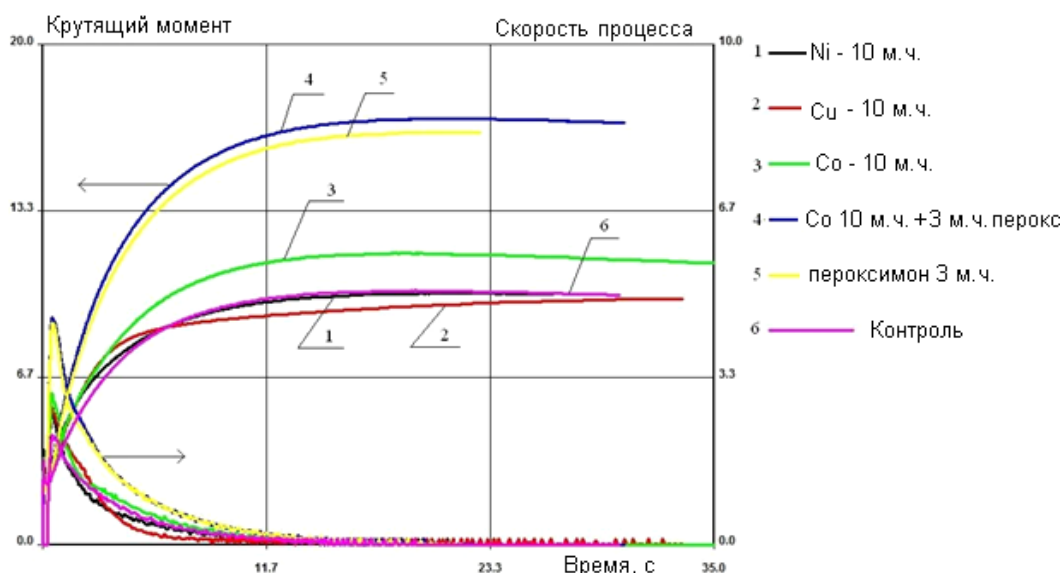


Рис. 3. Вулканизационные кривые для двойного этиленпропиленового каучука СКЭП, наполненного ГС металлов

Таблица 2

**Свойства вулканизатов (СКЭП),
содержащих ГС никеля, кобальта и меди**

| Свойства | Количество (масс. ч.) ГС металла | | | |
|----------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|
| | 0 | ГС Cu | ГС Co | ГС Ni |
| σ , МПа | 7,5 | 3,9 | 7,5 | 5,4 |
| $\epsilon_{отн}$, % | 548 | 683 | 392 | 515 |
| $\epsilon_{ост}$, % | 45 | 121 | 20 | 59 |
| Твердость, Шор А | 69 | 70 | 74 | 72 |

Введение дополнительных количеств агента вулканизации (пероксимон до 3 м.ч.) в резино-

вые смеси сопоставимо с влиянием ГС кобальта на исходные смеси, что свидетельствует о действии силиката как промотора процесса вулканизации.

Из приведенных выше результатов можно отметить, что наибольшее влияние ГС никеля оказывает на свойства вулканизатов на основе каучука с винильными группами в структуре (СКТВ). В случае каучука, не содержащего двойных связей (СКЭП), наибольшее влияние на процессы вулканизации оказывает ГС кобальта. Вероятно, это связано как со строением каучуков, так и с типом вулканизирующей группы, что необходимо учитывать при использовании исследованных наполнителей.

Исследование влияния дозировок ГС на сопротивление тепловому старению вулканизатов проводили в составах резиновых смесей на основе этиленпропиленового каучука.

Гидроксисиликаты вводили на вальцах в количестве 10 массовых частей. Смесь сравнения дополнительно вальцевали в течение времени, необходимого для введения модификатора. Образцы пластин вулканизовали при температуре 170 °С в течение оптимального времени.

Вырубленные образцы разделили на три группы. Первую группу испытывали после выдержки 24 часа без теплового старения (табл. 2), вторую группу испытывали после ускоренного теплового старения при температуре 150 °С в течение 48 часов, третью группу после теплового старения при 150 °С в течение 72 часов (ГОСТ 9.024-74). Результаты испытаний представлены в табл. 3.

На рис. 4 представлено влияние природы металла на коэффициент термического старения.

Видно (рис. 4, 5), что силикаты меди значительно снижают сопротивление тепловому ста-

рению, в то время как ГС никеля и кобальта на эту характеристику вулканизатов практически не влияют.

Таблица 3

Результаты до и после термического старения

| Свойства | Количество (масс. ч.) ГС металла | | | |
|---------------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|
| | 0 | ГС Cu | ГС Co | ГС Ni |
| | | 10 | 10 | 10 |
| после 48 часов при 150 °С | | | | |
| σ, МПа | 6,3 | 3,2 | 6,4 | 4,8 |
| Еотн,% | 480 | 313 | 340 | 467 |
| Еост,% | 52 | 67 | 21 | 68 |
| Твердость, Шор А | 83 | 89 | 85 | 85 |
| после 72 часов при 150 °С | | | | |
| σ, МПа | 4,65 | 4,00 | 5,23 | 3,69 |
| Еотн,% | 383 | 40 | 290 | 373 |
| Еост,% | 60 | 8 | 29 | 67 |
| Твердость, Шор А | 92 | 94 | 92 | 93 |

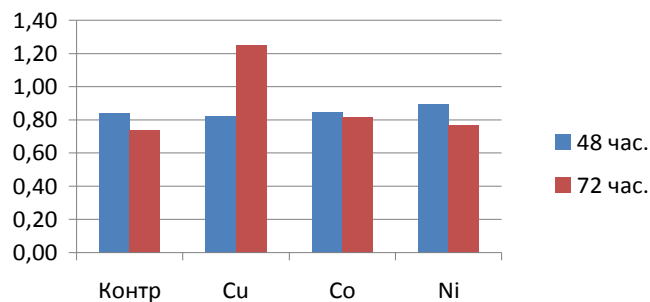


Рис. 4. Влияние ГС металлов на коэффициент теплового старения, определенного по прочности

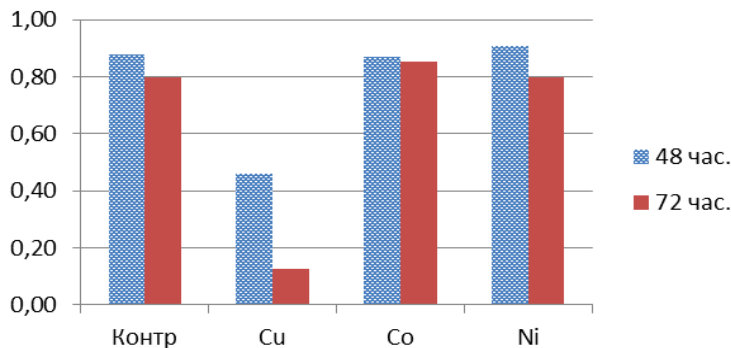


Рис. 5. Влияние ГС металлов на коэффициент теплового старения, определенного по относительному удлинению

Обобщая все выше сказанное можно сказать, что ГС переходных металлов (Cu, Co, Ni)

в составах эластомерных композиций влияют на процессы формирования пространственной

структуры вулканизатов, заметно снижая условную прочность. Однако, необходимо отметить, что при использовании силикатов никеля и кобальта практически не изменилось сопротивление резин тепловому старению. Гидроксисиликат кобальта оказывает промотирующее действие на процессы вулканизации при использовании пероксидных ускорителей вулканизации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ибрагимов, М. А. Влияние слоистых силикатов на вулканизационные, реологические свойства и термостойкость силиконовых резин / М. А. Ибрагимов, В. П. Архиреев // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 21. – С. 80–83.
2. Нурмухаметова, А. Н. Органоглина как наполнитель для резин на основе СКЭПТ / А. Н. Нурмухаметова, Л. А. Зенитова // Каучук и резина. – 2012. – № 1. – С. 22–24.
3. Лифанов, А. Д. Полиуретан-стирольные композиты, модифицированные слоистыми силикатами / А. Д. Лифанов // Каучук и резина. – 2012. – № 3. – С. 41–42.
4. Афашагова, З. Х. Механические свойства полимерных гибридных нанокомпозитов / Г. В. Козлов, А. И. Буря, А. Х. Маламатов // Вестник ТГУ. – 2010. – Т. 15, вып. 3. – С. 1010–1013.
5. Козлов, Г. В. Полимеры как природные композиты: структура и свойства / Г. В. Козлов, И. В. Долбин, Jozef Richert, О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 22. – С. 116–135.
6. Наноразмерные наполнители на основе солей переходных металлов для олигомерных композиций / О. О. Тужиков, Р. Б. Гаджиев, Б. А. Буравов, Н. Х. Гаджиева, М. А. Ваниев, О. И. Тужиков // Олигомеры – 2013: сб. тр. XI междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров, Ярославль, 9–14 сент. 2013 г. / Ин-т хим. физики им. Н.Н. Семёнова РАН, ИПФХ РАН, Ярославский ГТУ. – М.; Черноголовка; Ярославль, 2013. – Т. 2. – С. 134.
7. Гидроксисиликаты d-элементов. Синтез, структура, свойства / Б. А. Буравов, Р. Б. Гаджиев, Е. С. Бочкарев, М. А. Ваниев, О. О. Тужиков // Менделеев – 2014 : VIII всерос. конф. с междунар. участием молодых ученых по химии (Санкт-Петербург, 1–4 апр. 2014 г.) : тез. докл. Секция 1 «Химическое материаловедение» и Секция 3 «Новые аналитические методы в химии» / Санкт-Петербургский гос. ун-т, Рос. хим. общество им. Д. И. Менделеева. – СПб, 2014. – С. 36–37.

8. Тальки – наноразмерные наполнители композиционных материалов / О. О. Тужиков, О. И. Тужиков, Р. Б. Гаджиев, Б. А. Буравов, В. Ф. Желтобрюхов, М. О. Тужиков // Каучук и резина – 2013: традиции и новации : тез. докл. III всерос. конф. (Москва, Экспоцентр, 24–25 апр. 2013 г.). Ч. 2. Стендовые доклады / ООО «НИИЭМИ», МИТХТ им. М. В. Ломоносова, ООО НТЦ «НИИШП». – М., 2013. – С. 96 (парал. : рус., англ.).

REFERENCES

1. Ibragimov, M.A. Vliyanie sloistyx silikatov na vulkanizatsionnye, reologicheskie svoystva i termostojkostq siloksanovykh rezin / M.A. Ibragimov, V.P. Arxireev // Vestnik Kazanskogo texnologicheskogo universiteta. – 2012. – T. 15, № 21. – S. 80 – 83.
2. Nurmuxametova, A. N. Organoglina kak napolnitelq dlja rezin na osnove SKEHPT / A. N. Nurmuxametova, L. A. Zenitova // Kauchuk i rezina. – 2012. – # 1. – S. 22 – 24.
3. Lifanov, A.D. Poliuretan-stirolqnye kompozity, modifitsirovannye sloistymi silikatami / A.D. Lifanov // Kauchuk i rezina. – 2012. – #3. – S. 41 – 42.
4. Afashagova, Z.X. Mexanicheskie svoystva polimernyx gibridnyx nanokompozitov / G.V. Kozlov, A.I. Burja, A.X. Malamatomov // Vestnik TGU. – 2010. – T.15, vyp.3. – S. 1010 – 1013.
5. Kozlov, G.V. Polimery kak prirodnye kompozity: struktura i svoystva / G.V. Kozlov, I.V. Dolbin, Jozef Richert, O.V. Stojanov, G.E. Zaikov // Vestnik Kazanskogo texnologicheskogo universiteta. – 2013. – T. 16, #22. – S. 116 – 135.
6. Nanorazmernye napolniteli na osnove solej perexodnyx metallov dlja oligomernyx kompozicij / Tuzhikov O.O., Gadzhiev R.B., Buravov B.A., Gadzhieva N.X., Vaniev M.A., Tuzhikov O.I. // Oligomery – 2013 : sb. tr. XI mezhdunar. konf. po khimii i fizikokhimii oligomerov, Jaroslavlq, 9-14 sent. 2013 g. / In-t xim. fiziki im. N.N. Semjonova RAN, IPFX RAN, Jaroslavskij GTU. - M.; Chernogolovka ; Jaroslavlq, 2013. - T. 2. - C. 134.
7. Gidroksosilikaty d-ehlementov. Sintez, struktura, svoystva / Buravov B.A., Gadzhiev R.B., Bochkarev E.S., Vaniev M.A., Tuzhikov O.O. // Mendeleev – 2014 : VIII vseros. konf. s mezhdunar. uchastiem molodyx uchjonyx po khimii (Sankt-Peterburg, 1-4 apr. 2014 g.) : tez. dokl. Sekcija 1 "Ximicheskoe materialovedenie" i Sekcija 3 "Novye analiticheskie metody v khimii" / Sankt-Peterburgskij gos. un-t, Ros. xim. obwstwo im. D.I. Mendeleeva. - SPb., 2014. - C. 36-37.
8. Talqki – nanorazmernye napolniteli kompozicionnyx materialov / Tuzhikov O.O., Tuzhikov O.I., Gadzhiev R.B., Buravov B.A., Zheltobrxuxov V.F., Tuzhikov M.O. // Kauchuk i rezina – 2013: tradicii i novacii: tez. dokl. III vseros. konf. (Moskva, Ehkspocentr, 24–25 apr. 2013 g.). Ch. 2. Stendovye doklady / ООО "НИИЭМИ", МИТХТ им. М.В. Ломоносова, ООО НТЦ "НИИШП". - М., 2013. - C. 96 (paral. : rus., angl.).

O. O. Tuzhikov, B. A. Buravov, N. V. Sychev, M. A. Vaniev, O. I. Tuzhikov

INFLUENCE GIDROKSOSILICATES METALS ON THE PROPERTIES OF RUBBER COMPOUNDS AND VULCANIZATES

Volgograd State Technical University

Abstract. The results of experimental studies of rubber compounds filled hydroxo silicates transition metals based on silicone (SCTV) and ethylene-propylene (EPDM) rubbers, as well as their vulcanizates. Specific features of the formation of the structure of rubber and the effect of the filler on these processes, the estimation of properties of the resulting elastomers.

Keywords: hydroxo-silicates, transition metals, vulcanisation, silicone rubber, ethylene-propylene rubber.

УДК 54-126; 678.017; 678.019.31

О. О. Тужиков, Б. А. Бураков, Р. Б. Гаджиев, Е. С. Бочкарев, Д. О. Гусев, О. И. Тужиков

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОКСОСИЛИКАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СМОЛЫ ЭД-20

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: cand@vstu.ru

Проведены экспериментальные исследования по определению ударной вязкости образцов, стойкости к огневому воздействию и оценки влияния наполнителей – гидроксосиликатов, на кинетику отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 (методом определения изменения электрического сопротивления).

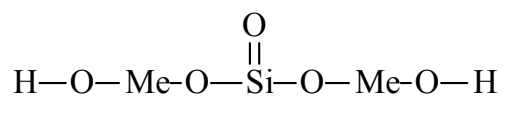
Ключевые слова: гидроксосиликаты, переходные металлы, огнестойкость, ударная вязкость.

Эпоксидные олигомеры являются хорошими связующими для большинства наполнителей при создании композиционных материалов обладающих повышенными эксплуатационными характеристиками. Достоинством эпоксидных связующих является их хорошая адгезия к большинству наполнителей, отсутствие выделения летучих продуктов при отверждении, пониженная усадка по сравнению с фенольными и полиэфирными материалами, высокая химическая стойкость, хорошие электроизоляционные показатели [1].

Увеличение основных физико-механических свойств (адгезионной и когезионной прочности, ударной вязкости, циклической прочности) и теплофизических характеристик (термического коэффициента линейного расширения, термо- и теплостойкости) и, как следствие, кор-

розионной и износостойкости эпоксидных композиционных материалов может быть достигнуто введением в эпоксидное связующее минеральных дисперсных наполнителей различной физической природы [1, 2].

Нами исследовались полимерные композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20 наполненной гидроксосиликатами меди, хрома и магния, полученных в различных условиях и отличающихся строением, содержанием металла и количеством кристаллогидратной воды [3]. Брутто-формула исследуемых преципитатов и условия получения представлены ниже.



где Me = Mg, Ni, Cu, Cr.

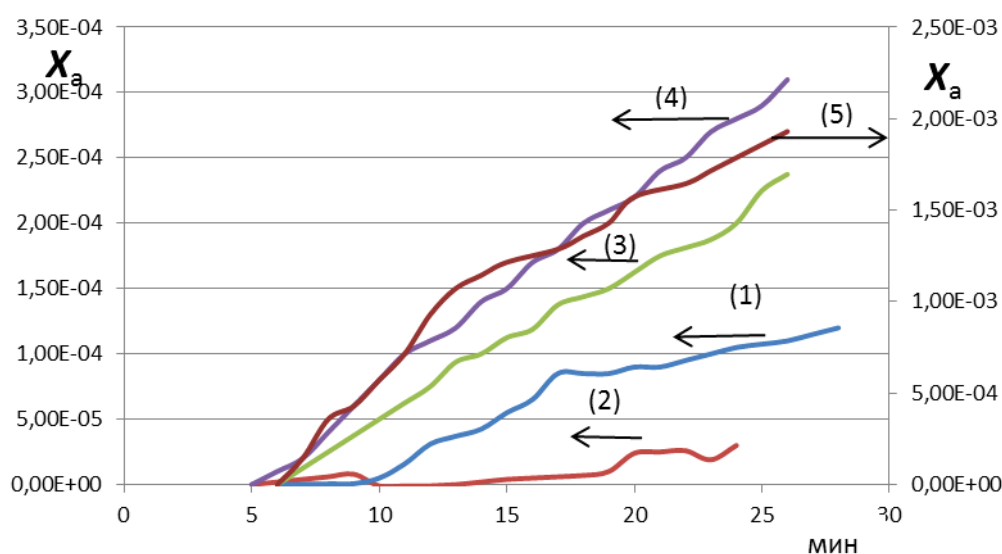
Таблица 1

Условия получения и формулы продуктов

| Образец | Соотношение реагентов (моль) | | | Условия | | Продукт (условная формула) |
|---------|------------------------------|------|----------------------------------|-------------------------|----------------|--------------------------------------|
| | MeCl ₂ | NaOH | Na ₂ SiO ₃ | проведения реакций | сушки продукта | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Mg1 | 1 | 1 | 1 | 328K | Микроволновая | (MgOH) ₂ SiO ₃ |
| Mg2 | 1 | 1 | 1 | 353K + кипячение 2 часа | Микроволновая | (MgOH) ₂ SiO ₃ |
| Ni1 | 1 | 1 | 1 | 328K | Микроволновая | (NiOH) ₂ SiO ₃ |
| Ni2 | 1 | 1 | 1 | 353K + кипячение 2 часа | Микроволновая | (NiOH) ₂ SiO ₃ |
| Cu1 | 1 | 1 | 1 | 328K | Микроволновая | (CuOH) ₂ SiO ₃ |
| Cu2 | 1 | 1 | 1 | 353K + кипячение 2 часа | Микроволновая | (CuOH) ₂ SiO ₃ |
| Cr1 | 1 | 1 | 1 | 328K | Микроволновая | (CrOH)SiO ₃ |
| Cr2 | 1 | 1 | 1 | 353K + кипячение 2 часа | Микроволновая | (CrOH)SiO ₃ |

Влияние синтезированных продуктов на процессы отверждения эпоксидных смол в присутствии полиэтиленполиамин (ПЭПА) оценивали по изменению омического сопротивления образца с

применением тераомметра Е7-14 [4]. Изменения степени отверждения композита, определенной расчетным путем по изменению омического сопротивления, представлены на рис. 1.



Изменение степени отверждения (X_a) композиций на начальных этапах, определенное по изменению электрического омического сопротивления в безразмерных относительных координатах: 1 – базовый образец; 2 – гидросиликат магния; 3 – силикат никеля; 4 – гидросиликат железа; 5 – гидросиликат хрома

Видно, что введение гидросиликатов d -элементов (железо и никель) приводит к уменьшению степени превращения реакционноспособных групп, чего нельзя сказать о композициях, наполненных гидросиликатами магния и хрома. Полученный факт можно объяснить возможностью образования комплексов гидросиликатов и отвердителя. Известно, что переходные металлы склонны к образованию комплексов с аминами, например аммиаков. Учитывая, что для отверждения композита нами использовался отвердитель аминного типа (ПЭПА), можно предположить, что часть отвердителя расходуется на образование химического комплекса с наполнителем, из-за чего происходит снижение плотности пространственной сетки композита. Композиты, наполненные гидросиликатами никеля и железа, не отвердились и после выдержки при 80 °C в течение 1 часа.

Косвенно о взаимодействии наполнителя и отвердителя свидетельствует изменение окраски образца композиции при вводе отвердителя, чего не происходит при использовании других типов наполнителей.

При анализе изменений ударной вязкости образцов эпоксидной смолы по Изоду (ГОСТ 19109-84), видно, что введение наполнителя в соотношении 1:3 к смоле сопровождается уменьшением ударной вязкости наполненного образца (табл. 2). Обработка гидросиликатов на стадии получения полиэтиленгликолем снижают ударную вязкость полимерных ком-

позиций при использовании поверхностно модифицированных образцов в их составах.

Показано, что ударная вязкость мало зависит от типа металла гидросиликата и находится на одном уровне, характерном для различных силикатов. Более высокими значениями ударной вязкости обладают образцы, наполненные гидросиликатами магния, полученными в различных условиях синтеза. Наполнение эпоксидной смолы мелом не позволяет достичь того же значения показателя ударной вязкости. Ударная вязкость образца смола:мел 3:1 достигает 490 Дж/м².

Таблица 2

Ударная вязкость (a_k) образцов по Изоду, наполненных гидросиликатами (соотношение компонентов смола:наполнитель = 3:1)

| Образец | Mg1 | Mg2 | Mg2* | Mg1* |
|---------------------------|------|-------|------|------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| a_k , Дж/м ² | 800 | 810 | 790 | 790 |
| Образец | Cu2* | Cu1** | Cr1 | Ni1 |
| a_k , Дж/м ² | 625 | 740 | 680 | 755 |

* – Mg1, Mg2 аппретированный ПЭГ;

** – Cu1, обработанный ПАВ.

Известно [5–7], что введение в составы полимерных композиций неорганических силикатов, позволяет получить материалы с высокими показателями сопротивления тепловому воздействию и действию огня. Исследование огнестойкости (ОСТ 1 90094-79) материалов (табл. 3), наполненных синтезированными гидросили-

ликатами, показало повышенное сопротивление к огневому воздействию.

Таблица 3

Огнестойкость композитов
(соотношение смола/наполнитель – 3/1)

| Образец | Огнестойкость (ОСТ 1 90094-79) | Потеря массы, % |
|-----------------|-----------------------------------|--------------------|
| Базовый образец | горит | 92,01 |
| Мел | горит | 61,63 |
| ГС* Mg1 | самозатухает | 42,50 |
| ГС Cu1 | горит | 50,84 |
| ГС Ni1 | самозатухает | 27,64 |
| ГС Cr1 | горит | 60,90 |

ГС* – гидроксосиликат

Ненаполненные образцы сгорают практически полностью с потерей массы до 92 %. Введение гидроксосиликатов в состав композиции позволяет получить материалы с самозатухающими свойствами, при этом потеря массы составляет 42,5 % для гидроксосиликата магния, гидроксосиликаты никеля позволяют получить самозатухающие материалы с потерей массы до 28 %, что свидетельствует о значительном коксообразовании и положительном антипирирующем эффекте.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о перспективности использования гидроксосиликатов переходных металлов в составах композиционных материалов на основе эпоксициановой смолы ЭД-20. Однако необходимо учитывать особенности реакционной активности *d*-элементов и их склонности к комплексообразованию с аминами, в ряде случаев используемых в качестве отвердителей для эпоксидных смол.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Полимерматричные композиционные материалы на основе эпоксидной матрицы, наполненной дисперсным базальтом / Ю. А. Кадыкова [и др.] // Химия и химические технологии. – 2012. – Т. 4, № 1 (68). – С. 97–99.
2. Структурные уровни разрушения эпоксидных композитных материалов при ударном нагружении / П. Д. Стухляк [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2014. – Т. 17, № 2. – С. 65–83.
3. Наноразмерные наполнители на основе солей переходных металлов для олигомерных композиций / О. О. Тузиков, Р. Б. Гаджиев, Б. А. Бураков, Н. Х. Гаджиева, М. А. Ва-

ниев, О. И. Тузиков // Олигомеры – 2013 : сб. тр. XI междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров, Ярославль, 9–14 сент. 2013 г. / Ин-т хим. физики им. Н. Н. Семёнова РАН, ИПФХ РАН, Ярославский ГТУ. – М. ; Черноголовка ; Ярославль, 2013. – Т. 2. – С. 134.

4. Белошенко, В. А. Использование метода измерения электрического сопротивления для контроля полноты отверждения полимерных композиций в изделиях / В. А. Белошенко, Г. Т. Евтушенко, Г. И. Свиридов, М. Г. Езюкова, В. С. Троицкий // Пластические массы, 1991, № 11. – С. 39–40.

5. Golubeva, O.Yu. Hybrid Nanostructures Based on Layered Silicates and Nitrogen-containing Organic Compounds / O.Yu. Golubeva, O.S. Domanova, V.L. Ugolkov, and V.V. Gusarov // Russian Journal of General Chemistry. – 2007. – Vol. 77, № 2. – P. 221 – 225.

6. Ибрагимов, М. А. Влияние слоистых силикатов на вулканизационные, реологические свойства и термостойкость силоксановых резин / М. А. Ибрагимов, В. П. Архиреев // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 21. – С. 80–83.

7. Тураев, Э. Р. Влияние органоглины на теплостойкость полиолефинов / Э. Р. Тураев, С. Ю. Хаширова // Естественные и технические науки. – М.: ООО «Издательство «Спутник +», 2010. – № 3. – С. 56–59.

REFERENCES

1. Polimermatrichnye kompozicionnye materialy na osnove ehpoksidnoj matricy, napolnennoj dispersnym bazaltom / Ju.A. Kadykova [i d.r.] // Ximija i ximicheskie tehnologi. – 2012. – T. 4, N1 (68). – S. 97 – 99.
2. Strukturnye urovni razrusheniya ehpoksidnyx kompozitnyx materialov pri udarnom nagruzheni / P.D. Stuxljak [i d.r.] // Fizicheskaja mezomexanika. – 2014. – T. 17, N2. – S. 65 – 83.
3. Nanorazmernye napolniteli na osnove solej perexodnyx metallov dlja oligomernyx kompozicij / Tuzhikov O.O., Gadzhiev R.B., Buravov B.A., Gadzhieva N.X., Vaniev M.A., Tuzhikov O.I. // Oligomery – 2013 : sb. tr. XI mezhdunar. konf. po ximii i fizikoximii oligomerov, Jaroslavlq, 9-14 sent. 2013 g. / In-t xim. fiziki im. N.N. Semjonova RAN, IPFX RAN, Jaroslavskij GTU. - M. ; Chernogolovka ; Jaroslavlq, 2013. - T. 2. - C. 134.
4. Beloshenko VA Using the method of measurement of electrical resistance to monitor the completeness of the curing polymer compositions in the products. / VA Beloshenko, GT Yevtushenko, G. Sviridov, MG Ezyukova, VS // Trinity Plastics, 1991, № 11, p. 39-40
5. Golubeva, O.Yu. Hybrid Nanostructures Based on Layered Silicates and Nitrogen-containing Organic Compounds / O.Yu. Golubeva, O.S. Domanova, V.L. Ugolkov, and V.V. Gusarov // Russian Journal of General Chemistry. – 2007. – Vol. 77, N 2. – R. 221 – 225.
6. Ibragimov, M.A. Vlijanie sloistyx silikatov na vulkanizacionnye, reologicheskie svojstva i termostojkostq siloksanovyx rezin / M.A. Ibragimov, V.P. Arxireev // Vestnik Kazanskogo texnologicheskogo universiteta. – 2012. –T. 15, N 21. – S. 80 – 83.
7. Turaev, Eh.R. Vlijanie organogliny na teplostojkostq poliolefinov / Eh.R. Turaev, S.Ju. Xashirova // Estestvennye i texnicheskie nauki. – M.: ООО «Izdatelqstvo «Sputnik +», 2010. – N 3. – S. 56 – 59.

O. O. Tuzhikov, B. A. Buravov, R. B. Gadzhiev, E. S. Botchkarev, D. O. Gusev, O. I. Tuzhikov

STUDY OF THE EFFECT OF TRANSITION METAL GIDROKSOSILICATES IN THE COMPOSITION OF THE RESIN ED-20

Volgograd State Technical University

Abstract. Experimental studies to determine the toughness of the samples, the resistance to fire and assess the impact of fillers – hydroxo-silicates, on the kinetics of the curing epoxy resin ED-20 (the method of determining the change in electrical resistance).

Keywords: hydroxo-silicates, transition metals, retardant, impact toughness.

УДК 665.939.57

*В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, К. Ю. Руденко, А. А. Блинов***ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНЫХ МИКРОНАПОЛНИТЕЛЕЙ НА АДГЕЗИОННЫЕ И ОГНЕТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ*****Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета**

E-mail: kablov@volpi.ru

Проводились исследования о влиянии волокнистых наполнителей на адгезионные и когезионные свойства клеевых композиций на основе полихлоропренового каучука. Данная клеевая композиция также изучалась в качестве огнетеплозащитного покрытия. Было установлено, что модификация значительно улучшает адгезионные и огнезащитные свойства клеевых композиций, что в свою очередь может расширить области применения данного состава.

Ключевые слова: наполнитель, волокно, адгезия, клеевая композиция, покрытие, огнетеплозащита.

Актуальной проблемой является огне- и теплозащита оборудования, конструкций, металлических и полимерных изделий.

Важной задачей обеспечения огнезащиты является повышение теплостойкости полимерных композиционных материалов, так как полимерное связующее уже при сравнительно невысоких температурах (выше 100 °С) начинает терять упругопрочностные свойства. Одним из представителей композиционных материалов являются клеевые составы, широкое применение среди которых находят резиновые клеи, отличающиеся возможностью создания эластичных швов при склеивании, что существенно улучшает эксплуатационные свойства клеевой конструкции, испытываемой в динамическом режиме [1, 2].

Целью данной работы является улучшение адгезионных свойств клеевых композиций на основе полихлоропрена, а также изучение их огнетеплозащитных характеристик.

Объектами исследования являются клеевые составы на основе полихлоропрена марок – 88-НТ и 88-СА.

Для исследования адгезионно-когезионных свойств в качестве микронаполнителей использовались 4 вида измельченных волокон: полиамидные (23 КНТС – 187 текс) размером 1–3 мм, углеродные (полученные на основе поливинилспиртовых волокон) размером 2–3 мм, базальтовые (ТУ 5769-001-14361167-2006) размером 5–10 мкм и асбестовые (А-4-20) размером 2–3 мм. Для оценки огнетеплозащитных свойств покрытия применялись: карбид кремния (черный –

размером 106 мм), углеродные и асбестовые волокна.

Исследовалась адгезия разработанных клеевых составов к вулканизованным резинам на основе изопренового (СКИ-3), этилен-пропиленового (СКЭПТ-50), бутадиен-нитрильного (СКН-18) и неопренового (ХК) каучука, а огнетеплозащитных свойств – на основе изопренового и этилен-пропиленового каучука.

Для изучения прочности крепления клеевого соединения использовался метод определения прочности при сдвиге по ГОСТ 14759-69 применялись подложки в виде вулканизованных полосок шириной 10 мм и толщиной 2 мм; для проверки огнетеплозащитных свойств использовались шайбы диаметром 50 мм и толщиной 6 мм [3].

Исследование влияния типа и содержания волокнистых наполнителей на адгезионные свойства клеев марок 88-НТ и 88-СА показало, что введение в клеевые композиции волокнистых наполнителей в количествах 0,1–0,5 % приводит к повышению прочности клеевого крепления резин в среднем на 40 % для клея 88-НТ и 20 % для клея 88-СА. (см. таблицу).

Было установлено, что модификация волокнистых наполнителей повышает прочность склеивания в среднем на 40–50 %.

На рис. 1 показаны микрофотографии распределения волокон в клеевой пленке при 50 кратном увеличении.

Можно предположить, что усиление адгезионного взаимодействия проходит по двум механизмам:

– горизонтальное расположение волокон усиливает когезионную прочность клеевой пленки. Данный механизм хорошо известен в литературе и наглядно подтверждается микрофотографиями;

* Работа выполнена при поддержке проекта «Разработка модификаторов и функциональных наполнителей для огне-, теплозащитных полимерных материалов» выполняемого вузом в рамках государственного задания Минобрнауки России.

– на поверхности пленок наблюдалось частичное вертикальное расположение волокон, что приводило к механическому заклиниванию

их в порах и неровностях резиновой подложки, тем самым увеличивая адгезионную прочность клея [6].

Влияние типа и содержания волокнистых наполнителей на адгезионные свойства клеев серии 88 при склеивании резин [4, 5]

| Тип волокна | Тип каучука в резине | | | |
|------------------|---------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | СКИ-3 | СКЭПТ-40 | СКН-18 | ХК |
| | Прочность при сдвиге, МПа | | | |
| Клей марки 88-НТ | | | | |
| Без наполнителя | 0,62 | 0,60 | 0,57 | 1,45 |
| Полиамидные | 0,80 (0,3%) | 0,93 (0,3%) | 0,78 (0,5%) | 1,78 (0,5%) |
| Углеродные | 0,56 (0,1%) | 0,39 (0,1%) | 0,61 (0,3%) | 1,02(0,5%) |
| Базальтовые | 0,70 (0,3%) | 0,70 (0,3%) | 0,64 (0,3%) | 1,78(0,5%) |
| Асбестовые | 0,66 (0,3%) | 0,69 (0,5%) | 0,91 (0,3%) | 1,24 (0,3%) |
| Клей марки 88-СА | | | | |
| Без наполнителя | 0,88 | 0,66 | 0,53 | 1,49 |
| Полиамидные | 0,70(0,3%) | 0,67(0,1%) | 0,68(0,1%) | 1,23(0,5%) |
| Углеродные | 0,68(0,5%) | 0,57(0,3%) | 0,56(0,1%) | 1,17(0,1%) |
| Базальтовые | 0,80(0,3%) | 0,66(0,3%) | 0,55(0,1%) | 1,27(0,1%) |
| Асбестовые | 0,86 (0,5%) | 0,71 (0,5%) | 1,09 (0,1%) | 1,09 (0,3%) |

В скобках указано %-ное содержание добавляемых волокон

Полиамидные



Углеродные



Базальтовые



Рис. 1. Микрофотографии волокон в клеевой пленке при 50-кратном увеличении

Для определения огнетеплозащитных свойств в качестве наполнителей использовались карбид кремния, углеродные волокна и асбестовые волокна в количестве 0,5 %, - 1,5 %.

На рис. 2–5 представлены результаты испытаний клеев 88-НТ и 88-СА как огнетеплозащитных покрытий. Данные, представленные на графиках, показывают, что образцы на основе

СКИ-3 без покрытия прогреваются до 200 °С за 110 с, а с нанесенным покрытием могут выдерживать более продолжительный нагрев до 310 с. для клея 88-НТ. Установлено, что наилучшие теплозащитные результаты показали покрытия на основе клея 88-НТ, содержащие асбестовые волокна в количестве 1–1,5 %, и покрытия на основе 88-СА, содержащие карбид кремния – 0,5 %.

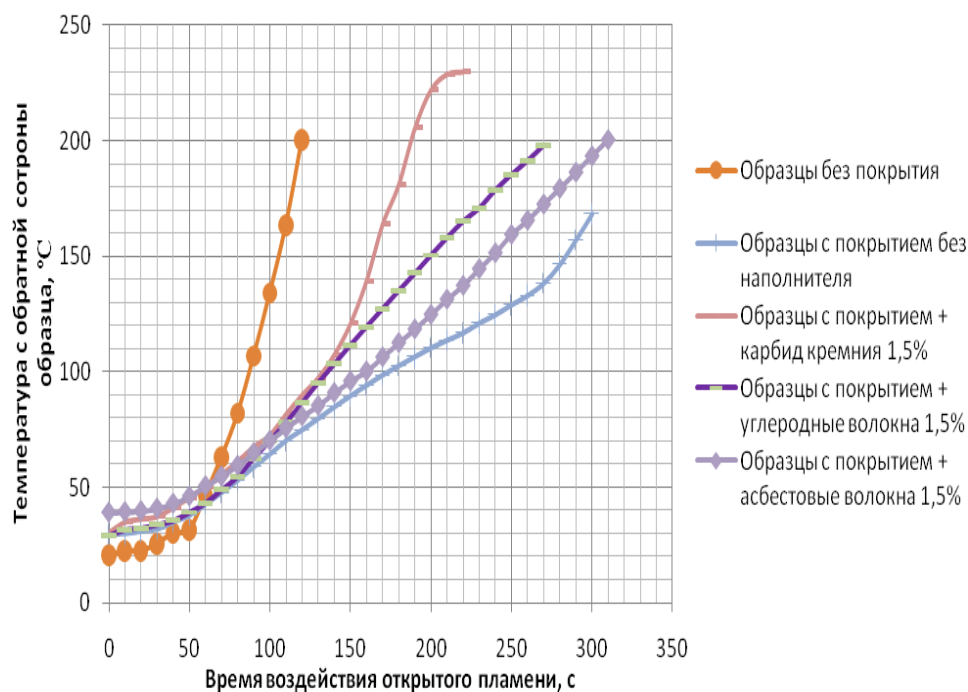


Рис. 2. Результаты испытаний клея 88-НТ как огнетеплозащитного покрытия на образцах вулканизированных резин на основе изопренового каучука

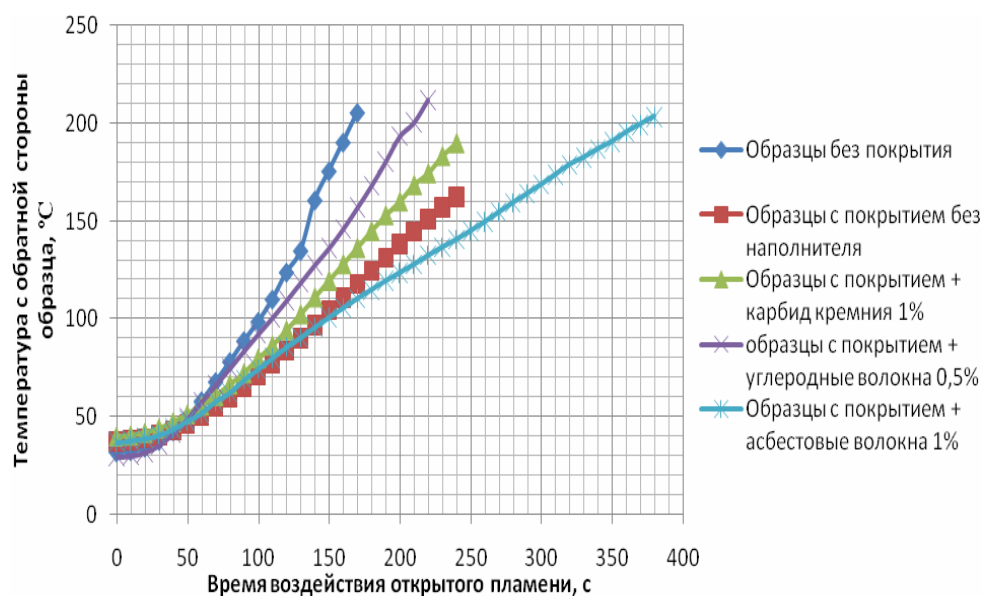


Рис. 3. Результаты испытаний клея 88-НТ как огнетеплозащитного покрытия на образцах вулканизированных резин на основе этилен-пропиленового каучука

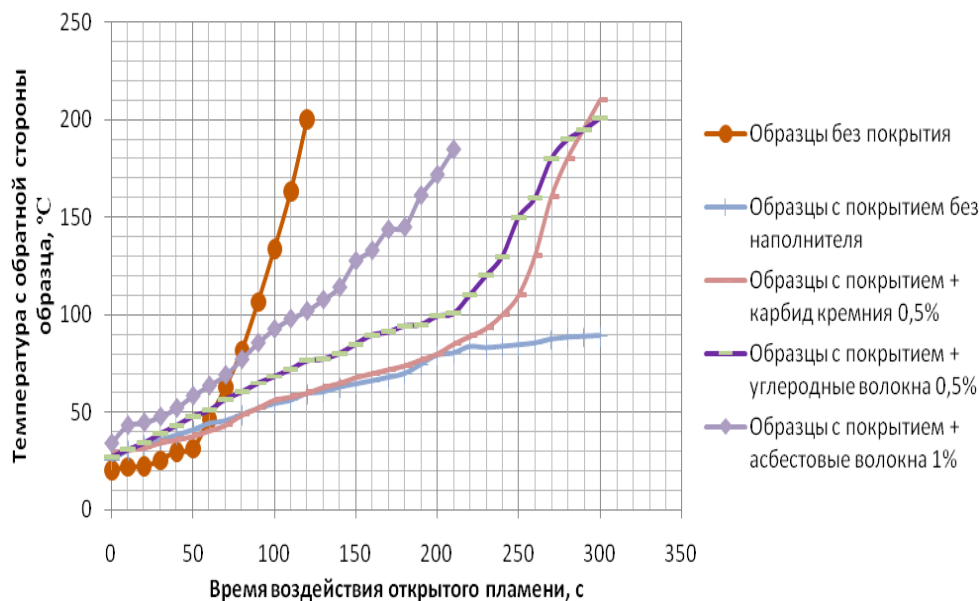


Рис. 4. Результаты испытаний клея 88-СА как огнетеплозащитного покрытия на образцах вулканизированных резин на основе изопренового каучука

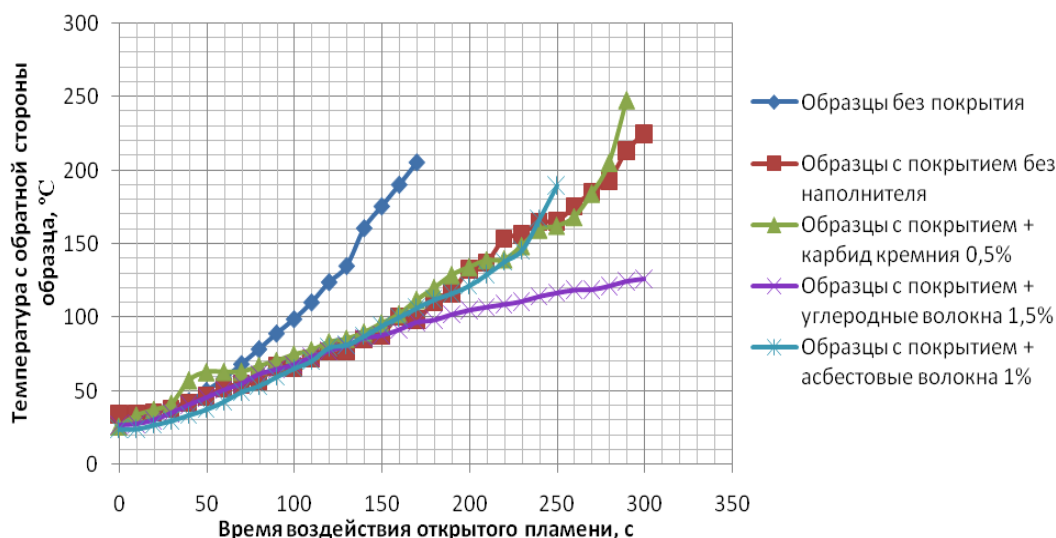


Рис. 5. Результаты испытаний клея 88-СА как огнетеплозащитного покрытия на образцах вулканизированных резин на основе этилен-пропиленового каучука

Таким образом, исследовано влияние типа и содержание волокнистых наполнителей на адгезионные свойства клеевых составов, взятых для исследования при склеивании резин, а также влияние дисперсных наполнителей на стойкость покрытия к действию пламени.

Показано, что введение волокнистых наполнителей в клеевой состав на основе полихлоропрена способствует не только увеличению адгезионных свойств клея, но и его огнетеплозащитных свойств, что подтверждается при оценке воздействия открытого пламени на образцы резин с нанесенным покрытием.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Никулин, С. С. Композиционные материалы на основе наполненных бутадиен-стирольных каучуков: монография / С. С. Никулин, И. Н. Пугачева, О. Н. Черных. – М.: Изд-во «Академия Естествознания», 2008. – 145 с.
2. Полимерные композиционные материалы. [Электронный ресурс]. / Режим доступа: <http://p-km.ru/osnovy-napolneniya-polimerov-voloknami/vliyanie-razlichnykh-faktorov-na-svoystva-polimerov-s-voloknistym-napolnitelem.html> (дата обращения: 10.09.10).
3. Руденко, К. Ю. Модификация клеевых составов на основе полихлоропрена волокнистыми наполнителями / К. Ю. Руденко, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, В. Ф. Каблов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – № 12. – С. 21–23.

4. Пат. 2435805 РФ, МПК С 08 L 11/00. Клеевая композиция / Кейбал Н. А., Бондаренко С. Н., Каблов В. Ф., Руденко К. Ю., Мунш Т. А. – Заявл. 17.06.2010; опубл. 10.12.2011, Бюл. № 34.

5. Пат. 2448997 РФ, МПК С 09 J 111/00. Клеевая композиция / Кейбал Н. А., Бондаренко С. Н., Каблов В. Ф., Руденко К. Ю. – Заявл. 17.06.2010; опубл. 27.04.2012, Бюл. № 12.

6. Кейбал, Н. А. Модификация эластичных клеевых составов и покрытий элементсодержащими промоторами адгезии: монография / В. Ф. Каблов, С. Н. Бондаренко, Н. А. Кейбал. ВПИ (филиал) ВолГТУ. – Волгоград. ИУНЛ ВолГТУ, 2010. – 238 с.

REFERENCES

1. Nikulin S.S., Kompozicionnye materialy na osnove napolnennykh butadien-stirolnykh kauchukov: monografija / S.S. Nikulin, I.N. Pugacheva, O.N. Chernyx. – M.: Izd-vo «Akademija Estestvoznaniya», 2008. 145 s.

2. Polimernye kompozicionnye materialy. [Elektronnyj resurs]. / Rezhim dostupa: <http://p-km.ru/osnovy-napolneniya-polimerov-voloknami/vliyanie-razlichnykh-faktorov-na-svoystva-polimerov-s-voloknistym-napolnitelem.html> (data obrabotki: 10.09.10).

3. Rudenko K.Ju. Modifikacija kleevykh sostavov na osnove polixloroprena voloknistymi napolniteljami / Rudenko K.Ju., Keibal N.A., Bondarenko S.N., Kablov V.F. // Klei. Germetiki. Tekhnologii. -2011. - # 12. - S. 21-23

4. Пат. 2435805 RF, МПК С 08 L 11/00. Клеевая композиция / Кейбал Н. А., Бондаренко С. Н., Каблов В. Ф., Руденко К. Ю., Мунш Т. А. – Заявл. 17.06.2010; опубл. 10.12.2011, Бюл. № 34.

5. Пат. 2448997 RF, МПК С 09 J 111/00. Клеевая композиция / Кейбал Н. А., Бондаренко С. Н., Каблов В. Ф., Руденко К. Ю. – Заявл. 17.06.2010; опубл. 27.04.2012, Бюл. № 12.

6. Keibal N.A., Modifikacija ehlastichnykh kleevykh sostavov i pokrytij ehlementsoderzhawimi promotorami adgezii: monografija / V.F. Kablov, S.N. Bondarenko, N.A. Keibal. VPI (filial) VolGTU. – Volgograd. IUNL VolGTU, 2010. 238s.

V. F.Kablov, N. A.Keibal, K. Yu.Rudenko, A. A.Blinov

IMPACT OF DISPERSES MICROFILLERS ON ADHESION AND FIRE AND HEAT PROTECTIVE PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS

Volzhsky Polytechnical Institute, branch of Volgograd State Technical University

Abstract. The paper is related to the research on impact of fiber fillers on adhesion and cohesion properties of gluing compositions based on polychloroprene. A possibility of applying the developed gluing compositions as fire and heat protective coatings has been investigated as well. It has been established that the modification significantly enhances adhesion and fire protective properties of gluing compositions that, in turn, can expand their application areas.

Keywords: fillers, microfibers, adhesion, a gluing composition, a coating, fire and heat protection

УДК 67.02:66-963

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

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАУЧУКОВ*

Волжский политехнический институт (филиал)

ФГБОУ Волгоградский государственный технический университет

E-mail: d.provotorova@gmail.com

В работе исследована возможность модификации непредельных каучуков с применением микроволнового излучения с целью улучшения прочностных свойств эластомерных композиций на их основе. Выявлено, что в процессе такой модификации происходит улучшение физико-механических свойств как ненаполненных, так и наполненных резин на основе этиленпропиленового и хлоропренового каучуков в среднем в 1,5–2,5 раза при сохранении показателя твердости. Установлено, что обработка хлоропренового каучука, предварительно модифицированного фосфорбразотсодержащим олигомером (ФЭДА), в токах сверхвысокой частоты способствует ускорению взаимодействия данного модификатора с каучуком. При СВЧ-нагреве тепловыделение происходит непосредственно в объеме материала, поэтому такой нагрев является более эффективным. Проведены спектральные исследования исходных и модифицированных каучуков, подтверждающие изменение степени кристалличности полимера, а также усиление взаимодействия каучука с модификатором ФЭДА.

Ключевые слова: модификация, микроволновое излучение, эластомерные композиции, вулканизованные резины, физико-механические свойства

Для интенсификации процессов модификации полимерных материалов широко исполь-

зуются электрофизические методы, такие как упругие колебания звукового и ультразвукового диапазонов частот, виброобработка, токи высокой частоты, лазерное, электронное и ультрафиолетовое излучения [1].

Необходимость в альтернативных технологиях модификации полимеров связана с много-

* Работа выполнена при поддержке проекта «Разработка модификаторов и функциональных наполнителей для огне-, теплозащитных полимерных материалов», выполняемого вузом в рамках государственного задания Минобрнауки России.

стадийностью традиционных процессов, высокими энерго- и трудовыми затратами, экологической напряженностью производства. Исследования по применению электрофизических методов обработки материалов и изделий показывают эффективность использования для этой цели энергии сверхвысокочастотных (СВЧ) электромагнитных колебаний. За прошедшие десятилетия выполнены разносторонние исследования термического воздействия СВЧ электромагнитного поля на диэлектрические материалы. В настоящее время также проводится немало исследований, посвященных разработкам материалов с комплексом тех или иных свойств, улучшенных за счет применения микроволнового излучения.

Микроволновые технологии в отличие от традиционных методов модификации обладают рядом преимуществ: сокращением длительности технологических процессов на два и более порядка, упрощением производственной установки, более низким энергопотреблением, улучшением экологического состояния и чистоты на производстве, возможностью получения изделий нового лучшего качества, объемный и безынерционный нагрев, возможность формирования и поддержания требуемого распределения температурного поля в любой конечной области пространства и т. д. [1–3].

Целью данной работы является исследование влияния микроволнового воздействия на структуру и физико-механические свойства непредельных каучуков и композиций на их основе.

Для этого этиленпропиленовый каучук марки СКЭПТ-50 обрабатывали токами СВЧ в течение 60 сек в микроволновой установке, генерирующей частоту микроволн 2,45 ГГц. После этого производилось его смешение с ингредиентами резиновой смеси в соответствии с рабочей рецептурой, применяемой при изготовлении конвейерных лент, прокладочных и уплотнительных материалов, эксплуатирующихся в экстремальных условиях в металлургической промышленности.

Полимерные композиции, содержащие хлоропреновый каучук марки Байпрен и фосфорборатосодержащий олигомер (ФЭДА), ненаполненные и наполненные техническим углеродом в количестве 0,5 масс. ч., обрабатывали токами СВЧ в течение 20 сек и смешивали с остальными ингредиентами согласно стандартной рецептуре, применяемой в резиновой промышленности [4].

Модификатор ФЭДА представляет собой продукт взаимодействия эпоксидной смолы, бората метилфосфита и анилина в соотношении 2,5:1:2,5. Ранее его использовали в качестве огнестеплозащитного покрытия для стеклопластиков [5], а также с целью повышения адгезионных свойств клеевых составов на основе хлорированного натурального и хлоропренового каучуков [6–8].

Приготовление, смешение и вулканизация резиновых смесей осуществлялось в соответствии со стандартными методиками с использованием двухроторного микросмесителя периодического действия типа «Brabender» с регулируемым электрообогревом и скоростью вращения роторов, а также вулканизационного пресса Csepel PHG-2 212/4. Кинетика вулканизации приготовленных резиновых смесей оценивались с помощью реометра Monsanto 100S.

Все физико-механические испытания проводили не ранее чем через 16 часов после вулканизации резиновых смесей. Предел прочности при растяжении, относительное и остаточное удлинение образцов определяли в соответствии с ГОСТ 270-75. Количество образцов не менее пяти. Твердость по Шору определяли в соответствии с ГОСТ 263-75*, эластичность по отскоку – согласно ГОСТ 27110-86.

Спектральные исследования исходных и модифицированных микроволновым излучением полимерных композиций проводились на ИК-Фурье спектрометре марки EQUINOX 55 (BRUKER, Germany) с элементом KRS-5.

Таблица 1

Влияние обработки этиленпропиленового каучука СКЭПТ-50 микроволновым излучением на физико-механические показатели вулканизированных резин на его основе

| Физико-механические показатели | Шифр резиновой смеси* | |
|--|-----------------------|------|
| | 1 | 2 |
| Условная прочность при растяжении (f_p), МПа | 11,6 | 13,5 |
| Относительное удлинение при разрыве ($\epsilon_{отн}$), % | 570 | 554 |
| Относительное остаточное удлинение после разрыва ($\epsilon_{ост}$), % | 24,8 | 18,4 |
| Твердость Шор А, усл. ед. | 57 | 58 |
| Эластичность по отскоку, % | 43 | 41 |

*Режим вулканизации 165 °С, 40 мин

1 – исходная резиновая смесь;

2 – резиновая смесь, содержащая каучук, обработанный в токах СВЧ вместе с модификатором ФЭДА и техническим углеродом.

Использование СВЧ-нагрева позволяет увеличить пограничную поверхность между полимерной матрицей и распределенным модификатором, а также взаимодействие на этой поверхности, что существенно влияет на прочностные характеристики полученного композита [9]. Следует отметить, что на темп нагрева составляющих частей полимерного композита существенно влияет полярность полимера. Результаты исследований модифицированных токами СВЧ полимерных композиций на основе этиленпропиленового каучука, приведены в табл. 1.

В ходе проведенных экспериментов было установлено, что обработка СКЭПТ-50 в токах СВЧ способствует повышению прочностных

показателей наполненных резин на его основе на 20 % относительно исходных значений. При этом уменьшается остаточное удлинение образцов и сохраняется их твердость.

На рис. 1 приведены результаты ИК-Фурье спектральных исследований исходного и модифицированного каучуков, которые показывают изменение интенсивности полос поглощения в области 1600–1800 см^{-1} , соответствующей валентным и деформационным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$, а также 400–600 см^{-1} , которая соответствует деформационным колебаниям $=\text{CH}_2$ групп.

Уменьшение интенсивностей указанных полос поглощения, по-видимому, связано с конформационными изменениями в структуре макромолекул каучука.

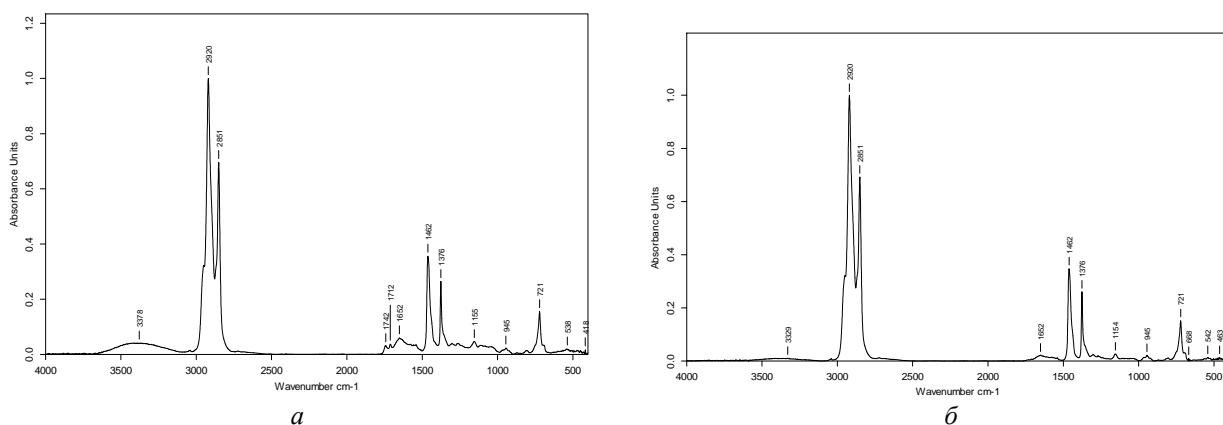


Рис. 1. ИК-Фурье спектры МНПВО образцов каучука СКЭПТ-50:
а – исходный; б – обработанный в токах СВЧ

Таблица 2

Влияние микроволнового излучения на физико-механические показатели резин на основе хлоропренового каучука Байпрен, исходного и модифицированного ФЭДА

| Физико-механические показатели | Шифр резиновых смесей* | | | | | | | |
|---|------------------------|------|------|------|-------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| | ненаполненные | | | | наполненные | | | |
| Условная прочность при растяжении (f_p), МПа | 10,3 | 20,3 | 14,4 | 17,2 | 7,7 | 19,1 | 13,0 | 17,8 |
| Относительное удлинение при разрыве ($\epsilon_{\text{отн}}$), % | 600 | 862 | 867 | 872 | 428 | 834 | 750 | 882 |
| Относительное остаточное удлинение после разрыва ($\epsilon_{\text{ост}}$), % | 16,0 | 10,4 | 9,3 | 9,6 | 7,2 | 10,4 | 12,0 | 8,8 |
| Твердость Шор А, усл. ед. | 47 | 48 | 42 | 41 | 44 | 41 | 40 | 39 |
| Эластичность по отскоку, % | 52 | 38 | 51 | 54 | 54 | 46 | 52 | 51 |

*Режим вулканизации: 145 °С, 20 мин

Рецептуры 3, 4, 7, 8 содержат ФЭДА в количестве 3 масс.ч.;

Рецептуры 2 и 6 содержат каучук, обработанный в токах СВЧ в смеси с тех. углеродом в течение 20 сек;

Рецептуры 4 и 8 содержат каучук, обработанный в токах СВЧ в смеси с ФЭДА и тех. углеродом в течение 20 сек.

В работе также была изучена возможность применения микроволнового излучения для усиления взаимодействия фосфорбозатсодер-

жащего олигомера ФЭДА с хлоропреновым каучуком. Установлено, что обработка хлоропренового каучука вместе с указанным моди-

фикатором в токах СВЧ приводит к улучшению прочности образцов при разрыве в среднем в 1,5–2,5 раза, твердость сохраняется на уровне исходных значений (табл. 2).

Проведенные спектральные исследования исходных и модифицированных хлоропреновых каучуков (рис. 2, *a–z*) показывают, что по-

сле модификации ненаполненных полимерных композиций в токах СВЧ (рис. 2, *a, б*) наблюдается появление новых пиков в области 1400–1450 см^{-1} и 1100–1250 см^{-1} , что может объясняться изменением содержания изотактической и аморфной фаз в полимере, и, следовательно, степени его кристалличности.

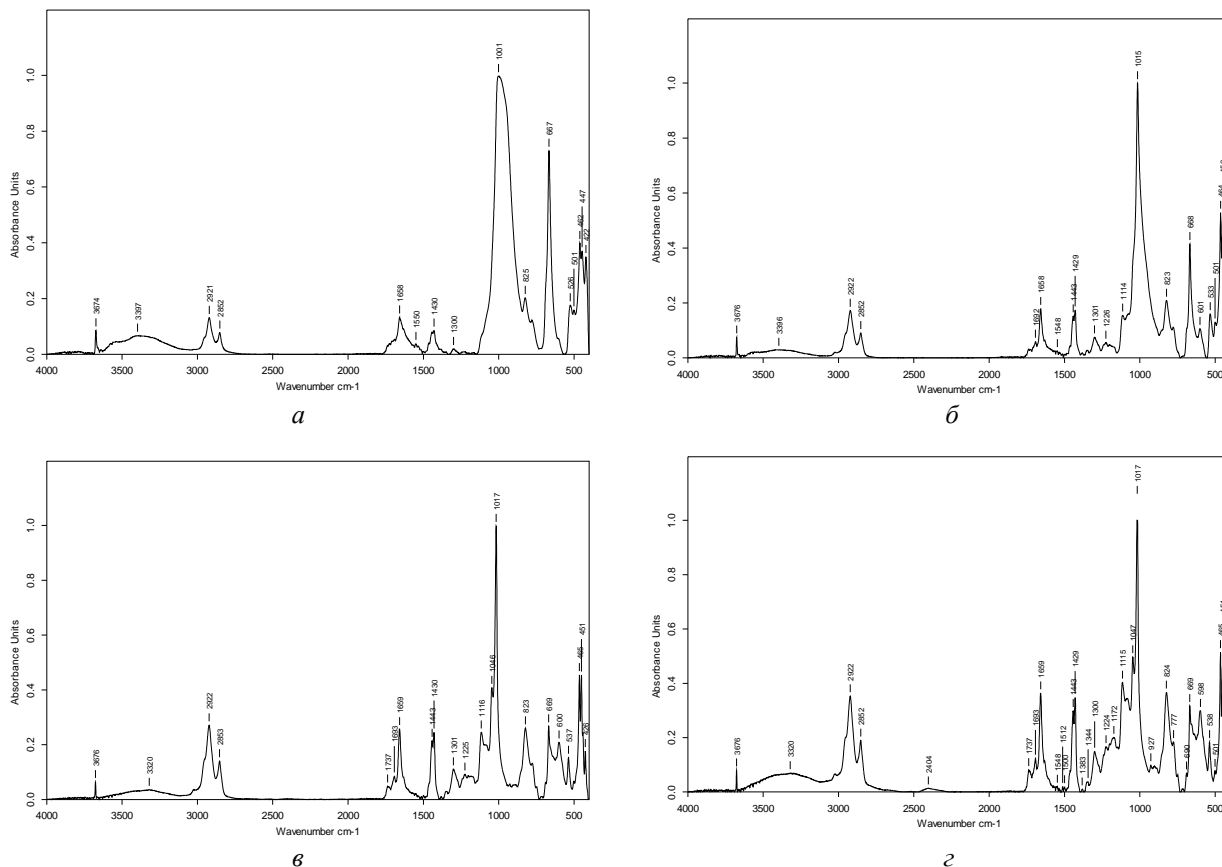


Рис. 2. ИК-Фурье спектры МНПВО образцов хлоропренового каучука:

a – исходный; *б* – обработанный СВЧ; *в* – модифицированный ФЭДА; *з* – модифицированный ФЭДА и обработанный СВЧ

В процессе обработки микроволновым излучением происходит достаточно сильный нагрев образца, в связи с чем полосы поглощения, интенсивность которых после модификации уменьшается до минимума, можно рассматривать как полосы кристалличности, а полосы поглощения с большей интенсивностью – отнести к аморфной фазе полимера.

При введении в состав каучука ФЭДА (рис. 2, *в*) наблюдается появление пиков в области 1200–1300 см^{-1} , отвечающей за колебания группы P=O . Наличие пиков в области 1000–1050 см^{-1} идентифицируются как полосы поглощения P-O- связи. Пик с частотой 1737 см^{-1} указывает на присутствие транс-изомеров макромолекул полимера, а снижение интенсивности колебаний в области 650–700 см^{-1} , свиде-

тельствует о взаимодействии атомов Cl в каучуке с аминогруппой NH- модификатора.

После обработки полимерной композиции, содержащей ФЭДА, микроволновым излучением (рис. 2, *з*), появляется пик с частотой 2404 см^{-1} , характерный для вторичных аминов, а также наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения 3320 см^{-1} , что подтверждает усиление взаимодействия каучука с модификатором ФЭДА.

Таким образом, обработка полимерных материалов микроволновым излучением является эффективным методом модификации, поскольку СВЧ-воздействие способствует активации химических превращений в эластомерных материалах, что значительно улучшает комплекс свойств готовых резинотехнических изделий и способствует расширению их ассортимента.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

REFERENCES

1. Электротехнология нетепловой модификации полимерных материалов в СВЧ электромагнитном поле: автореф. дис. докт. техн. наук / С. Г. Калганова. – Саратов, 2009. – 34 с.
2. Фельдман, Н. Я. Особенности проведения термических процессов в СВЧ-электромагнитном поле / Н.Я. Фельдман. – Современная электроника. – 2009. – № 5. – С. 64–67.
3. Каблов, В. Ф. Модификация хлорированного натурального каучука в токах сверхвысокой частоты как способ повышения адгезионных свойств / В. Ф. Каблов [и др.] // Проблемы шин и резинотехнических композитов: [матер.] 24-го симпозиума (14–18 сентября 2013 г.) / Науч.-техн. центр «НИИШП». – Москва, 2013. – С. 141–142.
4. Захарченко, П. И. Справочник резинщика / П. И. Захарченко, Ф. И. Яшунская, В. Ф. Евстратов. – М.: Химия, 1971. – 587 с.
5. Пат. 2507231 РФ, МПК C09D127/24. Способ получения огнезащитного покрытия для стеклопластиков / Кейбал Н. А., Лобанова М. С., Каблов В. Ф., Бондаренко С. Н., Чеботарева Н. В. – Заявл. 29.01.2013; опубл. 20.02.2014.
6. Митченко, А. Е. Модификация хлорсодержащих каучуков аминифосфорсодержащими добавками с целью улучшения адгезионных характеристик при склеивании резин [Электронный ресурс] / А. Е. Митченко [и др.] // VI Международная студенческая электронная научная конференция «Студенческий научный форум». 2014. URL: <http://www.scienceforum.ru/2014/510/4835>.
7. Митченко, А. Е. Модификация хлорсодержащих каучуков аминифосфорсодержащими добавками с целью улучшения адгезионных свойств / А. Е. Митченко [и др.] // Материалы XXIV Менделеевской конференции молодых ученых, посвящ. 180-летию со дня рожд. Д.И. Менделеева, г. Волгоград, 21–25 апр. 2014 г.: тез. победителей I тура / ВолГТУ. – Волгоград, 2014. – С. 97.
8. Модификация хлорсодержащих каучуков аминифосфорсодержащими добавками с целью улучшения адгезионных характеристик при склеивании резин / А. Е. Митченко [и др.] // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 7 (ч. 2). – С. 107.
9. Пат. 2350464 РФ Способ формования термoplastов / Баронин Г. С., Дмитриев В. М., Ткачев А. Г., Иванов С. А., Крутов А. Ю., Ковзев Д. Е., Завражин Д. О. – Заявл. 19.06.2007; опубл. 27.03.2009, Бюл. № 9.
1. Ehlektrotexnologija neteplovoj modifikacii polimernyx materialov v SVCH ehlektromagnitnom pole: avtoref. dis. dokt. texn. nauk / S.G. Kalganova. – Saratov, 2009. – 34 c.
2. Felqdmann, N.Ja. Osobennosti provedenija termicheskix processov v SVCH-ehlektromagnitnom pole / N.Ja. Felqdmann. – Sovremennaja ehlektronika. – 2009. - N 5. – S. 64–67.
3. Kablov, V.F. Modifikacija xlorirovannogo naturalnogo kauchuka v tokax sverxvysokoj chastoty kak sposob povyshenija adgezionnyx svoystv / V.F. Kablov [i dr.] // Problemy shin i rezinokordnyx kompozitov: [mater.] 24-go simpoziuma (14–18 sentjabrja 2013 g.) / Nauch.-texn. centr "NIISHP". – Moskva, 2013. – C. 141–142.
4. Zaxarchenko, P.I. Spravochnik rezinwika / P.I. Zaxarchenko, F.I. Jashunskaja, V.F. Evstratov. – M.: Ximija, 1971. – 587 s.
5. Pat. 2507231 RF, MPK C09D127/24. Sposob polucheniya ognезawitnogo pokrytija dlja stekloplastikov / Kejbal N.A., Lobanova M.S., Kablov V.F., Bondarenko S.N., Chebotareva N.V. - Zajavl. 29.01.2013; opubl. 20.02.2014.
6. Mitchenko, A.E. Modifikacija xlorcoderzhawix kauchukov aminofosforsoderzhawimi dobavkami s celju uluchsheniya adgezionnyx xarakteristik pri skleivani rezin [Ehlektronnyj resurs] / A.E. Mitchenko [i dr.] // VI Mezhdunarodnaja studencheskaja ehlektronnaja nauchnaja konferencija «Studencheskij nauchnyj forum». 2014. URL: <http://www.scienceforum.ru/2014/510/4835>.
7. Mitchenko, A.E. Modifikacija xloroderzhawix kauchukov aminofosforsoderzhawimi dobavkami s celju uluchsheniya adgezionnyx svoystv / A.E. Mitchenko [i dr.] // Materialy XXIV Mendeleevskoj konferencii molodyx uchjonyx, posvjaw. 180-letiju so dnja rozhd. D.I. Mendeleeva, g. Volgograd, 21–25 apr. 2014 g.: tez. pobeditelej I tura / VolgGTU. – Volgograd, 2014. – C. 97.
8. Modifikacija xloroderzhawix kauchukov aminofosforsoderzhawimi dobavkami s celju uluchsheniya adgezionnyx xarakteristik pri skleivani rezin / A.E. Mitchenko [i dr.] // Sovremennye naukojomekie texnologii. – 2014. – N 7 (ch. 2). – C. 107.
9. Pat. 2350464 RF Sposob formovaniya termoplastov / Baronin G.S., Dmitriev V.M., Tkachev A.G., Ivanov S.A., Krutov A.Ju., Kovzev D.E., Zavrazhin D.O. - Zajavl. 19.06.2007; opubl. 27.03.2009, Bjul. N 9.

V. F. Kablov, N. A. Keibal, D. A. Provotorova, A. E. Mitchenko

APPLICATION OF MICROWAVE RADIATION FOR IMPROVING STRENGTH PROPERTIES OF ELASTOMERIC MATERIALS BASED ON UNSATURATED RUBBERS

Volzhsy Polytechnical Institute, branch of Volgograd State Technical University

Abstract. A possibility of modification of unsaturated rubbers with microwave radiation for increasing strength properties of elastomeric compositions based on them has been studied in the work. It has been revealed that such modification leads to improving physical and mechanical characteristics of unfilled and filled rubbers based on ethylene-propylene-diene and chloroprene elastomers 1,5 – 2,5 fold on average keeping the same values of hardness. It has been established that microwave heating of chloroprene rubber provided its preliminary modification with phosphorus, boron and nitrogen containing oligomer (PEDA), accelerates interaction of the modifier with the rubber. When a material exposed to super high frequency thermal treatment, the heat releases in bulk of the material, so the whole process becomes more effective. Infrared spectral characterization of initial and modified rubbers that confirmed a change in crystallinity and an increase in interaction of PEDA modifier with the rubbers has been carried out.

Keywords: modification, microwave radiation, elastomeric compositions, vulcanized rubbers, physical and mechanical properties

УДК 678.049.91

*В. Ф. Каблов, А. А. Живаев, Н. А. Кейбал, Т. В. Крекалева, Е. С. Осипова***ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОФИЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ОГНЕСТОЙКОСТИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ*****Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ
Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: kablov@volpi.ru

В работе исследована возможность применения гидрофильного наполнителя в качестве добавки, повышающей огнестойкость отвержденных эпоксидных композитов на основе смолы ЭД-20. Установлено влияние содержания гидрофильного наполнителя на огнестойкость композитов на основе эпоксидных олигомеров.

Ключевые слова: эпоксидные композиты, гидрофильный наполнитель, полиакриламид, огнестойкость.

Полимерные композиты на основе эпоксидных олигомеров находят широкое применение в качестве основы клеев, лакокрасочных покрытий, компаундов, связующих армированных пластиков. Масштабы применения эпоксидов растут, несмотря на то, что относительно высокая стоимость эпоксидных смол несколько сдерживает развитие материалов и технологий с их использованием [1]. Благодаря уникальному сочетанию комплекса эксплуатационных свойств высоких прочностных характеристик, хорошей адгезии к различным материалам, высокой стойкости к действию агрессивных сред, эпоксидные полимерные композиционные материалы значительно превосходят традиционные составы, содержащие минеральные вяжущие, а также материалы на основе других синтетических смол (полиэфирных, фурановых, карбамидных и других) [2–4]. Однако в ряде случаев использование эпоксидных композитов ограничивается их невысокой термостойкостью и огнестойкостью. Материалы на основе эпоксидных смол при поджигании воспламеняются и горят: их кислородный индекс равен 19,8 [5–6]. В последние годы интенсивное развитие получило применение микрокапсулирования для введения антипиреновых добавок в полимерные композиции. Известны конструкционные материалы, противодействующие возгоранию, в которых используется вода в микрокапсулированном виде. В данной работе для получения микрокапсул, содержащих воду, был использован гидрофильный наполнитель – сшитый полиакриламид, который при набухании образует полимерный гель. В растворах амидная группа полиакриламида проявляет слабоосновные свой-

ства за счет неподеленной пары электронов на атоме азота, что является причиной нехимического взаимодействия полимера с водой.

Целью данной работы является изучение возможности применения гидрофильного наполнителя в составе эпоксидных композитов для повышения огнестойкости.

Эпоксидные композиты, содержащие гидрофильный наполнитель, получали на основе эпоксидной смолы путем последовательного смешения компонентов: смолы ЭД-20, набухших в воде гранул сшитого полиакриламида, отвердителя – полиэтиленполиамины. Полученные реакционные смеси заливали в формы и проводили отверждение без подвода тепла в течение 24 ч. Для измерений использовали образцы следующих диаметром 50 мм и толщиной 5 мм. В качестве контрольного образца применяли эпоксидную композицию, полученную без гидрофильного наполнителя.

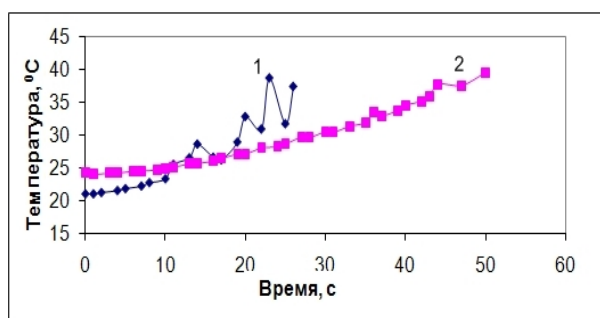


Рис. 1. Зависимость температуры образца с необогреваемой поверхности от времени воздействия открытого огня: для исходного эпоксидного композита (1) и содержащего гидрофильный наполнитель (2)

Для определения эффективности разработанных огнестойких композитов образец подвергали воздействию открытого огня, используя для этого универсальную газовую горелку Бунзена. С помощью пирометра С-300.3 (ГОСТ 28243-96) регистрировали изменение темпера-

* Работа выполнена при поддержке проекта «Разработка модификаторов и функциональных наполнителей для огне-, теплозащитных полимерных материалов», выполняемого вузом в рамках государственного задания Минобрнауки России.

туры на необогреваемой поверхности опытного образца до момента достижения им предельного состояния (потери целостности) или в течение заданного времени. Результаты этих испытаний приведены на рис. 1 и рис. 2.

Как видно из рис. 1, нарушение целостности контрольного образца происходит на 15 секунде, о чем свидетельствуют колебания температуры на кривой 1. Образец (содержащий 15 % гидрофильного наполнителя) сохраняет целостность до 50 секунд, при горении наблюдаются микровзрывы, что, по-видимому, связа-

но с вскрытием микрокапсулы и попаданием огнегасящих жидкостей – воды в зону горения; кроме того при удалении пламени происходит самозатухание образца в течение 2–3 с.

Установлено, что при измерении температуры на необогреваемой поверхности эпоксидных композитов в течение заданного времени (50 секунд), огнезащитные свойства повышаются при увеличении содержания гидрофильного наполнителя от 10 % до 20 %; образец с 5%-ным содержанием наполнителя разрушается на 33 секунде (рис. 2).

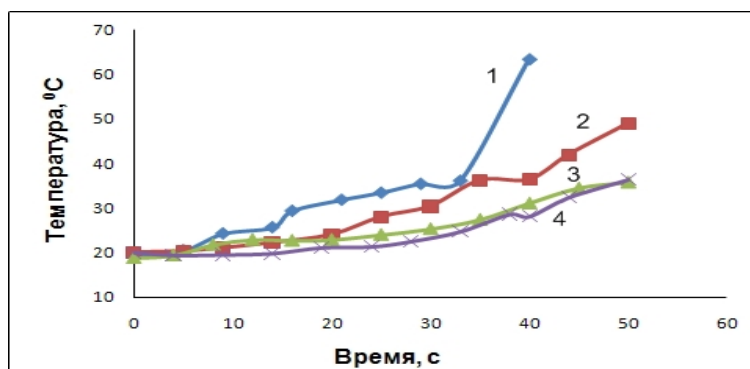


Рис. 2. Зависимость температуры образца с необогреваемой поверхности от времени воздействия открытого огня при содержании гидрофильного наполнителя 5 % (1), 10 % (2), 15 % (3) и 20 % (4)

Эпоксидные композиты исследовались на горючесть в соответствии с ГОСТ 28157-89 методом оценки скорости горизонтального распространения пламени по поверхности. С увеличе-

нием содержания наполнителя скорость распространения пламени уменьшается от 16 мм/мин до 3 мм/мин (рис. 3).

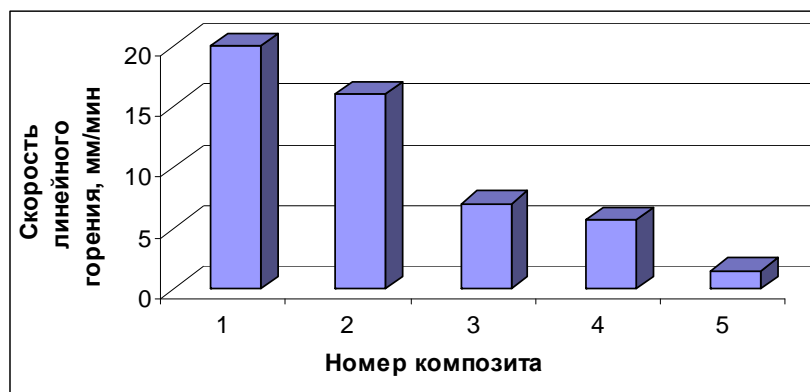


Рис. 3. Скорость горения эпоксидных композитов: исходного (1) и содержащих 5 % (2), 10 % (3), 15 % (4) и 20 % (5) гидрофильного наполнителя

Таким образом, в данной работе исследованы свойства огнестойких эпоксидных композитов, содержащих гидрофильный наполнитель – набухший в воде сшитый полиакриламид, обеспечивающий огнезащитный эффект. При воздействии пламени на эпоксидные компози-

ты, содержащие гидрофильный наполнитель, происходят своеобразные микровзрывы и выделение в зону горения огнегасящей жидкости – воды. При этом замедление горения происходит, по всей видимости, за счет поглощения значительного количества тепла, обусловлен-

ного высокой теплоемкостью и высокой тепло-
той парообразования воды. Возможным факто-
ром снижения скорости распространения пла-
мени также является вытеснение водой ком-
понентов реакции из зоны горения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Еселев, А. Д. Состояние и перспективы развития производства эпоксидных смол и отвердителей для клеев в России / А. Д. Еселев, В. А. Бобылев / Клеи, герметики, технологии. – 2006. – № 7. – 2–8 с.
2. Берлин, А. А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин, Ю. А. Горбаткина, В. К. Крыжановский, А. М. Куперман, И. Д. Симонов-Емельянов, В. И. Халиулин, В. А. Бунаков / Под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
3. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным соединениям / Х. Ли, К. Невилл. – Москва: Энергия, 1973. – 352 с.
4. Зайцев, Ю. С. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, Н. К. Пактер, Р. В. Кучер. – Киев: Наукова думка, 1990. – 200 с.
5. Кодолов, В. И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. – Москва: – Химия, 1976. – 160 с.

6. Копылов, В. В. Полимерные материалы с пониженной горючестью / В. В. Копылов, С. Н. Новиков. – Москва: Химия, 1986. – 224 с.

REFERENCES

1. Eseelev, A.D. Sostojanie i perspektivy razvitija proizvodstva ehpoksidnyx smol i otverditelej dlja kleev v Rossii / A.D. Eseelev, V.A. Bobylev / Klei, germetiki, tehnologii. – 2006. – N7. – 2-8 s.
2. Berlin, A.A. Polimernye kompozicionnye materialy: struktura, svojstva, tehnologija: ucheb. posobie / Kerber M.L., Vinogradov V.M., Golovkin G.S., Gorbatkina Ju.A., Kryzhanovskii V.K., Kuperman A.M., Simonov-Emelqjanov I.D., Xaliulin V.I., Bunakov V.A. / Pod red. A.A. Berlina. – SPb: Professija, 2008. – 560 s.
3. Li, X. Spravochnoe rukovodstvo po ehpoksidnym soedinenijam / Li X., Nevill K. – Moskva: Ehnergija, 1973. – 352 s.
4. Zajcev, Ju. S. Ehpoksidnye oligomery i kleevyje kompozicii / Ju.S. Zajcev, Ju.S. Kochergin, N.K. Pakter, R.V. Kucher / – Kiev: Naukova dumka, 1990. – 200 s.
5. Kodolov, V. I. Gorjuchestq i ognestojkostq polimernyx materialov. Moskva: – Ximija, 1976. – 160 s.
6. Kopylov, V.V. Polimernye materialy s ponizhennoj gorjuchestqju / V.V. Kopylov, S.N. Novikov. / Moskva: Ximija, 1986. – 224 s.

V. F. Kablov, A. A. Zhivaev, N. A. Keibal, T. V. Krekaleva, E. C. Osipova

APPLICATION OF HYDROPHILIC FILLER FOR INCREASING FIRE RESISTANCE OF EPOXY COMPOSITES

Volzhsky Polytechnical Institute, branch of Volgograd State Technical University

Abstract. The paper considers a possibility of application of a hydrophilic filler as additives increasing fire resistance of hardened epoxy composites based on epoxy resin ED-20. The influence of hydrophilic filler content on the fire resistance of epoxy polymers based on epoxy oligomers has been established.

Keywords: epoxy composites, hydrophilic filler, acrylamide copolymer, fire resistance.

CONTENTS

I. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MONOMERS

| | |
|--|----|
| <i>Novakov I. A., Orlinson B. S., Brunilin R. V., Savelyev E. N.</i> BASICITY OF 4-[3-(AMINOALKYL)ADAMANT-1-YL]ANILINES IN NITROMETHANE..... | 5 |
| <i>Novakov I. A., Orlinson B. S., Savelyev E. N., Potayonkova E. A., Plotnikova D. K.</i> INVESTIGATION OF CONFORMITIES OF ADAMANTILNITROMETILENE SYNTHESIS..... | 8 |
| <i>Mokhov V. M., Popov Yu. V., Bessey Itu Bessey</i> THE INVESTIGATION OF CARBONITRILES HYDROGENATION IN PRESENCE OF COLLOIDAL NICKEL..... | 11 |
| <i>Mokhov V. M., Popov Yu. V., Budko I. I.</i> ON THE TRANSAMIDATION REACTION OF CARBOXYLIC ACID AMIDES BY AMINES IN PRESENCE OF ULTRARISPERSED COPPER PARTICLES..... | 14 |
| <i>Rakhimov A. I., Kutiga O. N.</i> INFLUENCE OF TRIHYDROPERFLUOROALKYL GROUPS ON KINETIC PARAMETERS OF ETHANOLYSIS FOR α -CHLOROALKYL PERFLUOROALKYLILIC ETHERS..... | 19 |
| <i>Rakhimova N. A., Rakhimov A. I., Petrosyan E. V., Vostrikova O. V., Uchenko T. V.</i> INFLUENCE OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS ON THE STABILITY OF POLYFLUOROCHLOROSULFITES..... | 22 |
| <i>Popov Yu. V., Korchagina T. K., Lobasenko V. S., Pavelyev S. A.</i> SYNTHESIS OF β -DIKETONES BY ACYLATION OF THE ENAMINES WITH 3-PHENOXYBENZOIC ACID CHLORIDE..... | 24 |
| <i>Kozlovstev V. A., Aleynikova T. P., Mylaya M. V., Aleynikova Z. S., Tripolev B. P., Nosov D. V.</i> QUANTUM – CHEMICAL MODELING OF THE PROCESS DEHYDROGENATION OF ETHYLBENZENE TO STYRENE..... | 28 |
| <i>Kozlovstev V. A., Aleynikova T. P., Mylaya M. V., Aleynikova Z. S., Nosov D. V., Mikheeva K. S.</i> QUANTUM – CHEMICAL MODELING OF THE PROCESS DEHYDROGENATION OF ISOBUTANE INTO ISOBUTYLENE..... | 35 |
| <i>Burmistrov V. V., Butov G. M., Pitushkin D. A.</i> SYNTHESIS AND BIOCHEMICAL EVALUATION OF ADAMANTYLCONTAINING 1,3-DISUBSTITUTED THIOUREAS..... | 42 |
| <i>Burmistrov V. V., Butov G. M., Danilov D. V.</i> SYNTHESIS AND PROPERTIES OF DIADAMANTYLCONTAINING 1,3-DISUBSTITUTED DIUREAS..... | 45 |

II. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF POLYMERS

| | |
|---|----|
| <i>Bakhtina G. D., Kochnov A. B., Krasnov L. L., Kyrina Z. V.</i> PHOSPHORUS- AND CHLORINE-CONTAINING BINDERS FOR FIREPROOF COATINGS..... | 49 |
| <i>Petryuk I. P., Kablov V. F.</i> FORECASTING OF STRENGTH CHARACTERISTICS OF BASIC COMPOUNDINGS OF RUBBERS..... | 54 |

| | |
|--|-----|
| <i>Kryzanovskii V. K., Neoberdin U. A., Burlov V. V., Yurzanova M. V.</i> TECHNOLOGY AND DEFORMATION FEATURES IN THE PROCESS OF FORMING OF SINGLE PRODUCTS, WHICH ARE MADE OF GLASS FIBER..... | 57 |
| <i>Kablov V. F., Gaidadin A. N., Petryuk I. P., Klyuikova K. S.</i> INFLUENCE OF THE THERMAL CAPACITY OF THE EXCIPIENT ON THE HIGH-TEMPERATURE AGEING OF RUBBERS ON THE BASIS OF ETHYLENE PROPYLENE RUBBER..... | 60 |
| <i>Kablov V. F., Novopoltseva O. M., Kochetkov V. G., Kostenko N. V.</i> INVESTIGATION OF HEAT PROTECTIVE POLYMERIC MATERIALS CONTAINING FUNCTIONAL FILLERS..... | 65 |
| <i>Kablov V. F., Novopoltseva O. M., Kochetkov V. G., Lapina A. V.</i> INVESTIGATION OF IMPACT OF COMPOUNDS OF TRANSITION METALS TO FLAME AND HEAT RESISTANCE OF RUBBER MIXTURES..... | 68 |
| <i>Radchenko F. S., Ozerin A. S., Krotikova O. A., Kolesnichenko E. V.</i> INTERACTION REGULARITY OF SODIUM POLYMETACRYLATE WITH SILVER IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS..... | 71 |
| <i>Buravov B. A., Gadzhiev R. B., Botchkarev E. S., Grichishkina N. Kh., Tuzhikov O. O.</i> OBTAINING ORGANO-MODIFIED SILICATES D-ELEMENT..... | 74 |
| <i>Tuzhikov O. O., Buravov B. A., Sychev N. V., Vaniev M. A., Tuzhikov O. I.</i> INFLUENCE GIDROKSOSILICATES METALS ON THE PROPERTIES OF RUBBER COMPOUNDS AND VULCANIZATES..... | 80 |
| <i>Tuzhikov O. O., Buravov B. A., Gadzhiev R. B., Botchkarev E. S., Gusev D. O., Tuzhikov O. I.</i> STUDY OF THE EFFECT OF TRANSITION METAL GIDROKSOSILICATES IN THE COMPOSITION OF THE RESIN ED-20..... | 85 |
| <i>Kablov V. F., Keibal N. A., Rudenko K. Yu., Blinov A. A.</i> IMPACT OF DISPERSES MICROFILLERS ON ADHESION AND FIRE AND HEAT PROTECTIVE PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS..... | 88 |
| <i>Kablov V. F., Keibal N. A., Provotorova D. A., Mitchenko A. E.</i> APPLICATION OF MICROWAVE RADIATION FOR IMPROVING STRENGTH PROPERTIES OF ELASTOMERIC MATERIALS BASED ON UNSATURATED RUBBERS..... | 92 |
| <i>Kablov V. F., Zhivaev A. A., Keibal N. A., Krekaleva T. V., Osipova E. C.</i> APPLICATION OF HYDROPHILIC FILLER FOR INCREASING FIRE RESIS-TANCE OF EPOXY COMPOSITES..... | 97 |
| Авторский указатель..... | 102 |

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Алейникова З. С. 28, 35
Алейникова Т. П. 28, 35
Бахтина Г. Д. 49
Бессей Иту Бессей 11
Блинов А. А. 88
Бочкарев Е. С. 74, 85
Брунилин Р. В. 5
Будко И. И. 14
Буравов Б. А. 74, 80, 85
Бурлов В. В. 60
Бурмистров В. В. 42, 45
Бутов Г. М. 42, 45
Ваниев М. А. 80
Вострикова О. В. 22
Гаджиев Р. Б. 74, 85
Гайдадин А. Н. 57
Гричишкина Н. Х. 74
Гусев Д. О. 85
Данилов Д. В. 45
Живаев А. А. 97
Каблов В. Ф. 54, 57, 65, 68, 88, 92, 97
Кейбал Н. А. 88, 92, 97
Кирина З. В. 49
Клюйкова К. С. 57
Козловцев В. А. 28, 35
Колесниченко Е. В. 71
Корчагина Т. К. 24
Костенко Н. В. 65
Кочетков В. Г. 65, 68
Кочнов А. Б. 49
Краснов Л. Л. 49
Крекалева Т. В. 97
Кротилова О. А. 71
Крыжановский В. К. 60
Кутыга О. Н. 19
Лапина А. В. 68
Лобасенко В. С. 24
Митченко А. Е. 92
Михеева К. С. 35
Мохов В. М. 11, 14
Мылая М. В. 28, 35
Необердин Ю. А. 60
Новаков И. А. 5, 8
Новопольцева О. М. 65, 68
Носов Д. В. 28, 35
Озерин А. С. 71
Орлинсон Б. С. 5, 8
Осипова Е. С. 97
Павельев С. А. 24
Петросян Э. В. 22
Петрюк И. П. 54, 57
Питушкин Д. А. 42
Плотникова Д. К. 8
Попов Ю. В. 11, 14, 24
Потаёноква Е. А. 8
Провоторова Д. А. 92
Радченко Ф. С. 71
Рахимов А. И. 19, 22
Рахимова Н. А. 22
Руденко К. Ю. 88
Савельев Е. Н. 5, 8
Сычев Н. В. 80
Триполев В. П. 28
Тужиков О. И. 80, 85
Тужиков О. О. 74, 80, 85
Ущенко Т. В. 22
Юрзанова М. В. 60

Научное издание

ИЗВЕСТИЯ
Волгоградского государственного технического университета
№ 22 (149), 2014 г.

С е р и я «ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ
И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ»
(Выпуск 13)

Межвузовский сборник научных статей

Редактор *Е. В. Кравцова*
Компьютерная верстка *Е. В. Макаровой*

Темплан 2014 г. (научные издания). Поз. № 3н.
Подписано в печать 08.12.2014. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 12,09. Уч.-изд. л. 12,47.
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.



ДЛЯ ЗАМЕТОК